



UNIVERSITE DE LILLE

Ecole doctorale SMRE - Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement – LGCgE

Thèse

Présentée par

Van Xuan NGUYEN

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lille

Domaine : Biologie de l'environnement, des organismes, des populations, écologie

Evaluation de l'exposition des populations aux polluants dans des néosols issus de sédiments de curage : effet du vieillissement sur la disponibilité environnementale et la bioaccessibilité orale

Soutenance publique tenue le : 09 décembre 2019

Membre du jury :

Agnès LABOUDIGUE, Pr, Mines Paris Tech	Président de jury
Emmanuel GUILLON, Pr, Université de Reims	Rapporteur
Thierry LEBEAU, Pr, Université de Nantes	Rapporteur
Gilles COLINET, Pr, Université de Liège	Examineur
Marion DELPLANQUE, VNF	Invité
Claire ALARY, EC, IMT Lille Douai	Co-encadrant
Yannick MAMINDY-PAJANY, EC, IMT Lille Douai	Co-encadrant
Francis DOUAY, EC, YNCREA Hauts-de-France	Co-directeur
Aurélié PELFRENE, IR, YNCREA Hauts-de-France	Directeur de thèse

Pour qu'il y ait un risque il faut en avoir conscience. Plus on sait, plus la conscience du risque s'aiguise ; plus le calcul est rationnel et complexe, et plus on perçoit de problèmes différents, de sorte que l'incertitude par rapport au futur croît et que plus de risque apparaît.

Luhmann, 1991

Remerciements

L'heure est venue pour moi de remercier toutes les institutions et personnes qui m'ont soutenu, encadré et accompagné au cours de cette expérience de vie qu'est la thèse.

En premier lieu, mes remerciements vont au Conseil Régional Haut-de-France et à la direction d'YNCREA Hauts-de-France pour leur soutien financier, sans qui cette thèse n'aurait pas été possible. Par la même occasion, je tiens à remercier l'UCL qui a apporté son soutien au développement d'une nouvelle thématique de recherche sur les sédiments au sein de l'ISA.

Je tiens également à remercier la direction du LGCgE pour son engagement dans le développement d'une recherche transversale et pluridisciplinaire entre les équipes de l'IMT Lille Douai et d'YNCREA Hauts-de-France.

Par la suite, j'exprime ma gratitude à Marion Delplanque et VNF, qui m'ont permis d'avoir accès à leur base de données, aux sites de gestion de sédiments et d'avoir organisé et pris en charge financièrement le prélèvement des sédiments frais sans quoi rien n'aurait pu être possible.

Mes remerciements vont ensuite à Agnès Laboudigue, Emmanuel Guillon, Thierry Lebeau et Gilles Colinet qui m'ont fait l'honneur d'accepter de faire parti du jury de thèse.

Je souhaite également remercier Claire Bugner, Gabriel Billon et Nathalie Velly d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse afin d'enrichir les travaux de recherche.

Plus particulièrement, je souhaite maintenant exprimer de manière sincère ma gratitude aux personnes qui m'ont encadré et accompagné pendant ces trois ans de thèse. Aurélie Pelfrêne, Francis Douay, Claire Alary et Yannick Mamindy-Pajany, un grand merci à vous quatre de m'avoir accordé votre confiance pour la réalisation de ce travail et d'avoir fait preuve de patience dans les moments difficiles.

Enfin, merci à toute l'équipe du laboratoire et de l'école pour votre gentillesse et l'accueil que vous proposez qui m'ont permis de m'intégrer rapidement et de travailler dans des conditions particulièrement appréciables. Merci à vous tous (sans ordre émotionnel) : Sarah Descamps, Adeline Janus, Julien Dassonneville, Karim Al Souki, Bertrand Pourrut, Sébastien Détriché, Arnaud Lefebvre, Brice Louvel, Géraldine Bidar, Karin Sahmer, Christelle Pruvot, Christophe Waterlot, Ashley Schnackenberg, Théo Guerin, Pénélope Cheval, David Khatchatryan, Caroline Deweer, François Callet, et Marie Hechelski.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1.1 ORIGINE ET COMPOSITION DES SEDIMENTS FLUVIAUX	5
1.1.1 ORIGINE : DE L'ÉROSION DES BASSINS VERSANTS AUX PROCESSUS DE DIAGÈNESE PRÉCOCÉ	5
1.1.2 PRINCIPAUX CONSTITUANTS : EAUX INTERSTITIELLES, MINÉRAUX, MATIÈRE ORGANIQUE	6
1.1.3 LES CONTAMINANTS INORGANIQUES ET ORGANIQUES	8
1.2 GESTION DES SEDIMENTS FLUVIAUX EN FRANCE	9
1.2.1 CADRE RÉGLEMENTAIRE	9
1.2.2 LES SEDIMENTS FLUVIAUX EN FRANCE : QUANTITÉS, QUALITÉ CHIMIQUE ET GESTION	14
1.3 DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE ET BIODISPONIBILITÉ DES ETM DANS LES SEDIMENTS	17
1.3.1 NOTIONS GÉNÉRALES	17
1.3.2 MESURE DE LA DISPONIBILITÉ ET DE LA BIODISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALES	19
1.3.2.1 Les méthodes physiques	19
1.3.2.2 Les méthodes chimiques	20
1.3.2.2.1 Extractions simples	20
1.3.2.2.2 Extractions séquentielles	21
1.3.3 ÉVOLUTION DE LA DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ETM DANS LES SEDIMENTS	22
1.3.3.1 Les sédiments dans la voie d'eau	22
1.3.3.1.1 Mécanismes de fixation des ETM à l'interface solide/liquide	23
1.3.3.1.2 Principales phases porteuses des ETM dans les sédiments	24
1.3.3.2 Sortie d'eau des sédiments et période d'oxydation	27
1.3.3.3 Facteurs influençant la mobilité des ETM au cours du vieillissement des dépôts de sédiments de curage	29
1.3.3.3.1 Influence des conditions climatiques	29
1.3.3.3.2 Influence des végétaux et des microorganismes	32
1.4 DISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE : EXPOSITION DE L'HOMME AUX ETM PAR INGESTION	33
1.4.1 NOTIONS DE BIODISPONIBILITÉ ET DE BIOACCESSIBILITÉ TOXICOLOGIQUES	34
1.4.2 MÉCANISMES DE LA DIGESTION CHEZ L'HOMME	35
1.4.3 MESURES DE LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES ETM	36
1.4.4 FACTEURS INFLUENÇANT LA FRACTION BIOACCESSIBLE DES ETM DANS LES SOLS	37
1.5 BILAN BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE	39
1.5.1 BILAN DE LA SYNTHÈSE	39
1.5.2 OBJECTIFS ET DÉMARCHÉ DE LA THÈSE	40
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES	45
2.1 DÉMARCHÉ EXPÉRIMENTALE	45
2.2 LES MATRICES ÉTUDIÉES	46

2.2.1 SEDIMENTS DEPOSES A TERRE DANS LES SITES DE GESTION DU NORD DE LA FRANCE	46
2.2.2 SEDIMENTS DU SITE DE GESTION DE FRESNES-SUR-ESCAUT	51
2.2.3 SEDIMENT FRAIS DE FLERS-EN-ESCREBIEUX	52
2.3 LES EXPERIMENTATIONS MISES EN PLACE	55
2.3.1 EXPERIMENTATION EN MESOCOSME	55
2.3.2 EXPERIMENTATION DE VIEILLISSEMENT ACCELERE AU LABORATOIRE	57
2.4 LES DETERMINATIONS ANALYTIQUES	59
2.4.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES SEDIMENTS ETUDIES	59
2.4.2 EVALUATION DE LA DISPONIBILITE ENVIRONNEMENTALE	65
2.4.3 BIOACCESSIBILITE ORALE DES ETM DANS LES SEDIMENTS	68
2.4.4 ANALYSES STATISTIQUES	70
2.4.5 CARTOGRAPHIE	71

CHAPITRE 3 : DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD ET PB DANS DES SOLS ISSUS DE SEDIMENTS DE DRAGAGE FLUVIAUX **75**

ENVIRONMENTAL AVAILABILITY AND ORAL BIOACCESSIBILITY OF Cd AND Pb IN ANTHROPOSOLS FROM FLUVIAL DREDGED SEDIMENTS	77
INTRODUCTION	78
3.1 MATERIAL AND METHODS	80
3.1.1 STUDY AREA	80
3.1.2 SAMPLING, PREPARATION AND CHEMICAL COMPOSITION OF ANTHROPOSOL SAMPLES	81
3.1.3 SINGLE AND SEQUENTIAL EXTRACTIONS	82
3.1.4 ORAL BIOACCESSIBILITY MEASUREMENT	82
3.1.5 STATISTICAL ANALYSIS	83
3.2 RESULTS AND DISCUSSION	84
3.2.1 CHARACTERISTICS OF THE ANTHROPOSOLS STUDIED	84
3.2.2 INFLUENCE OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON THE ENVIRONMENTAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	88
3.2.3 INFLUENCE OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON THE TOXICOLOGICAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	92
3.2.4 INFLUENCE OF THE AGE OF DREDGED SEDIMENT DISPOSAL SITE ON THE ENVIRONMENTAL AND TOXICOLOGICAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	95
CONCLUSION	97

CHAPITRE 4 : DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD ET PB A L'ECHELLE D'UN SITE DE GESTION **105**

INTRODUCTION	105
4.1 ELEMENTS DE CONTEXTES DU SITE DE FRESNES-SUR-ESCAUT	105
4.2 TOPOGRAPHIE ET OCCUPATION DU SOL	106
4.3 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS DE SURFACE A L'ECHELLE DU SITE DE FRESNES-SUR-ESCAUT	108
4.4 DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES DE Cd ET Pb DANS LES SOLS	115
4.5 DISPONIBILITES TOXICOLOGIQUES DE Cd ET Pb DANS LES SOLS	122

BILAN	126
--------------	------------

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE SEDIMENTS GERES A TERRE SUR LES DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD, PB ET ZN **133**

INTRODUCTION	133
---------------------	------------

PARTIE 1. EVOLUTION AU COURS DES 17 PREMIERS MOIS DE DEPOT	135
-------------------------------------------------------------------	------------

5.1.1 EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET DE L'ACTIVITE MICROBIENNE	135
-------------------------------------------------------------------------------	-----

5.1.2 EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DE CD, PB ET ZN SUR LES DIFFERENTES PHASES	
------------------------------------------------------------------------------	--

FIXATRICES DU SEDIMENT	141
------------------------	-----

5.1.3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS POTENTIELLEMENT DISPONIBLES DE CD, PB ET ZN	148
--------------------------------------------------------------------------------	-----

5.1.4 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CD, PB ET ZN DANS LA SOLUTION DU SOL	151
----------------------------------------------------------------------------	-----

5.1.5 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CD, PB, ET ZN DES PARTIES AERIENNES DES VEGETAUX	153
----------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.1.6 EVOLUTION DES DISPONIBILITES TOXICOLOGIQUES DE CD, PB ET ZN	158
-------------------------------------------------------------------	-----

PARTIE 2. SIMULATION DU VIEILLISSEMENT D'UN SEDIMENT AU LABORATOIRE	165
----------------------------------------------------------------------------	------------

5.2.1 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET L'ACTIVITE MICROBIOLOGIQUE	165
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.2.2 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DE CD, PB ET ZN DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DU SEDIMENT	173
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.2.3 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR LES DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES DE CD, PB ET ZN	178
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.2.4 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DE LA BIOACCESSIBILITE DE CD, PB ET ZN	182
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

BILAN	187
--------------	------------

CHAPITRE 6 : DISCUSSION GENERALE **191**

6.1 UNE MATRICE HETEROGENE : QUELS EFFETS SUR LE RISQUE ?	191
------------------------------------------------------------------	------------

6.2 UN RISQUE QUI EVOLUE	193
---------------------------------	------------

6.3 LA GESTION DES SEDIMENTS FLUVIAUX : ENJEUX SOCIETAUX, RISQUES ET PERCEPTION	196
----------------------------------------------------------------------------------------	------------

CONCLUSION	199
-------------------	------------

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
------------------------------------	------------

Liste des figures

<i>Figure 1-1 Principales réactions simplifiées d'oxydo-réduction ayant lieux au cours de la diagénèse et les valeurs d'enthalpie libre correspondantes (d'après Schulz et al. 2000)</i>	6
<i>Figure 1-2 : Un cadre communautaire commun mais des différences nationales (extrait de Hayet et al. 2017)</i>	10
<i>Figure 1-3 : Protocole établi par le groupe de travail « Dangerosité des sédiments » du ministère en charge de l'environnement pour la mesure de l'écotoxicité (paramètre HP 14) des sédiments marins et continentaux destinés à une gestion à terre (octobre 2009). CE50 = concentration en toxique qui engendre un effet de 50 % par rapport aux contrôles. UT = Unité Toxique (1 x 100/CI50 24 h avec CI50 = concentration à laquelle on observe 50 % de mortalité)</i>	13
<i>Figure 1-4 : Principales filières de gestion à terre des sédiments</i>	14
<i>Figure 1-5 : Pourcentage d'échantillons dépassant le seuil SI, 1,5*SI et 5*SI (n : nombre d'échantillons pour un type de polluant donné) (Enquête CEREMA, 2011)</i>	15
<i>Figure 1-6 : Notions de disponibilité environnementale et de biodisponibilité (adaptée de la norme EN ISO 17402 : 2008)</i>	18
<i>Figure 1-7 : Synthèse illustrant les mécanismes de fixation entre un atome (ou une molécule) et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau et al. 2002). a) adsorption ou physisorption ; b) chimisorption ; c) détachement ; d) absorption ou inclusion (cas des ions ayant un rayon et une charge similaire à l'un des ions du cristal) ; e) occlusion (poche d'impureté littéralement piégée à l'intérieure du cristal en croissance) ; f) attachement d'une molécule complexe ; g) hétéro-nucléation (croissance épitaxiale) ; h) complexation organo-minérale ; i) complexation par des exopolymères bactérien</i>	24
<i>Figure 1-8 : Schématisation des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée (Pelfrêne, 2016)</i>	35
<i>Figure 1-9 : Représentation de l'objectif général de la thèse. Comment évoluent au cours du temps les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM dans des sols issus de sédiments ? 1 : adsorption, 2 : désorption, 3 : fixation, 4 : solubilisation, 5 : (co)précipitation, 6 : altération/minéralisation, 7 : mobilisation. Flèches oranges : voies de transfert vers l'environnement ; flèches rouges : voies d'exposition pour l'Homme.</i>	41
<i>Figure 2-1 : Articulation des quatre expérimentations réalisées dans le travail de thèse</i>	45
<i>Figure 2-2 : Localisation fournie par les VNF pour des sites de gestion de sédiments localisés en région Hauts-de-France.</i>	46
<i>Figure 2-3 : Première étape de la stratégie d'échantillonnage stratifié</i>	49
<i>Figure 2-4 : Seconde étape de la stratégie d'échantillonnage stratifié</i>	50
<i>Figure 2-5: Localisation des points de prélèvement sur le site de Fresnes-sur-Escaut</i>	52
<i>Figure 2-6 : Localisation de l'UHC 6 dans le Nord de la France. Source : VNF</i>	53
<i>Figure 2-7 : Localisation et échantillonnage du sédiment dans le bassin de revirement de Flers-en-Escrebieux</i>	54

<i>Figure 2-8 : Dispositif expérimental en mésocosme avant et après séchage des sédiments</i>	56
<i>Figure 2-9 : Suivi de l'expérimentation en mésocosme ; V- = non végétalisé ; V+ = végétalisé</i>	57
<i>Figure 2-10 : Dispositif expérimental du vieillissement accéléré au laboratoire. G/D : gel/dégel ; H/D : humectation/dessiccation ; HT : haute température ; N : nombre d'échantillons</i>	58
<i>Figure 2-11 : Séquence climatique pour un climat tempéré simulant 1 an de vieillissement (Adaptée de Dagois et al. 2015)</i>	58
<i>Figure 2-12 : Représentation schématique du protocole de digestion in vitro UBM (adapté de Pelfrêne, 2016)</i>	68
<i>Figure 3-1 : Localization of waterways sediment disposal sites in the North of France and sites examined in the present study</i>	80
<i>Figure 3-2 : Projection of the variables and the barycenter of each group on the main plane F1-F2 and on the second plane F3-F4. The variables are colored according to the axis on which it contributes the most information and the barycenter according to the axis the axis to which they are correlate</i>	86
<i>Figure 3-3 : Cd and Pb (mean values \pm SD expressed in % of total concentration) extracted by EDTA for the different AHC groups. The letters indicate significant differences between the groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)</i>	88
<i>Figure 3-4 : Oral bioaccessibility of Cd and Pb (mean values \pm SD expressed in %) in the topsoils for each group from AHC. The different letters indicate significant differences between groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)</i>	93
<i>Figure 3-5 : Cd and Pb (mean \pm SD expressed in % of pseudo-total concentration) extracted with EDTA and by the phase G in function of the age of topsoils from dredged sediment</i>	95
<i>Figure 3-6 : Distribution of Cd and Pb (expressed in %) in the F1 (exchangeable), F2 (reducible), F3 (oxidizable) and F4 (residual) fractions of the sequential extraction of the topsoils of the first two years</i>	96
<i>Figure 4-1 : Contexte local du site de Fresnes-sur-Escaut</i>	106
<i>Figure 4-2 : Coupe topographique et stade de développement de la végétation spontanée du site de Fresnes-sur-Escaut (source : adapté et mis à jour suite à l'étude réalisée en 2007 par VNF)</i>	107
<i>Figure 4-3 : Localisation des prélèvements de sol (0-20 cm) sur le site de dépôt de sédiments de curage de Fresnes-sur-Escaut</i>	109
<i>Figure 4-4 : Cartogrammes présentant les concentrations pseudo-totales en Cd (A) et Pb (B) des échantillons prélevés en surface des sols (0-20 cm) sur le site de Fresnes-sur-Escaut</i>	112
<i>Figure 4-5 : Projection des variables et des observations sur le plan factoriel F1-F2 (A) et projection des observations et du barycentre de chaque habitat le même plan factoriel (B). BH : boisement humide, BN : boisement nitrophile, PE : peupleraie</i>	113
<i>Figure 4-6 : Cartogrammes présentant les concentrations de Cd (A) et Pb (B) extraite à l'EDTA dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	116

<i>Figure 4-7 : Relations entre les concentrations en Cd et Pb extraits à l'EDTA dans les sols et leurs concentrations pseudo-totales</i>	117
<i>Figure 4-8 : Histogramme présentant les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Cd dans les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	118
<i>Figure 4-9 : Histogramme présentant les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Pb dans les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	119
<i>Figure 4-10 : Distribution de Cd dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 % ; LD : limite de détection</i>	120
<i>Figure 4-11 : Distribution de Pb dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 %</i>	120
<i>Figure 4-12 : Histogramme présentant la fraction bioaccessible de Cd dans la phase gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	123
<i>Figure 4-13 : Histogramme présentant la fraction bioaccessible de Pb dans la phase gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	123
<i>Figure 4-14 : Relations entre les concentrations en Cd et Pb dans les phases gastrique (A et B) et gastro-intestinale (C et D) et leurs concentrations pseudo-totales dans les sols</i>	126
<i>Figure 4-15 : Cartogramme présentant les concentrations pseudo-totales (A) et bioaccessibles dans la phase gastrique (B) et gastro-intestinale (C) de Cd dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	128
<i>Figure 4-16 : Cartogramme présentant les concentrations pseudo-totales (A) et bioaccessibles dans la phase gastrique (B) et gastro-intestinale (C) de Pb dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)</i>	129
<i>Figure 5-1 : Evolution du poids moléculaire (A) et de l'humification (B) des substances organiques dissoute à la soude (0,1 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)</i>	140
<i>Figure 5-2 : Evolution de la quantité de fluorescéine produite en mg g 3h-1 suite à l'hydrolyse de la FDA liée à l'activité enzymatique des micro-organismes au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps sur les bacs non végétalisés (n = 3)</i>	140
<i>Figure 5-3 : Evolution de la distribution de Cd dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 %</i>	142

Figure 5-4 : Evolution de la distribution de Pb dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 % _____ 144

Figure 5-5 : Evolution de la distribution de Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 % _____ 145

Figure 5-6 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Cd extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 149

Figure 5-7 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Pb extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 149

Figure 5-8 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Zn extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 150

Figure 5-9 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Cd dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 152

Figure 5-10 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Pb dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 153

Figure 5-11 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Zn dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 153

Figure 5-12 : Histogramme présentant les concentrations en Cd des parties aériennes de Lolium perenne L aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 157

Figure 5-13 : Histogramme présentant les concentrations en Pb des parties aériennes de Lolium perenne L aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 157

Figure 5-14 : Histogramme présentant les concentrations en Zn des parties aériennes de Lolium perenne L aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de

Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 158

Figure 5-15 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Cd dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 161

Figure 5-16 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Pb dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 161

Figure 5-17 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Zn dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) _____ 162

Figure 5-18 : Evolution du pH, des teneurs en oxydes de Fe et Mn et en P2O5 assimilable des sédiments durant 10 ans et pour chacune des conditions étudiées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n =3). CAC = Capacité au champ _____ 168

Figure 5-19 : Evolution du poids moléculaire (A) et de l'humification (B) des substances organiques dissoute à la soude (0,1 M) pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n = 3). CAC = Capacité au champ _____ 170

Figure 5-20 : Evolution temporelle de la quantité de fluorescéine produite en mg g 3h-1 suite à l'hydrolyse de la FDA en lien avec l'activité enzymatique des micro-organismes en fonction des conditions testées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n =3). CAC = Capacité au champ _____ 171

Figure 5-21 : Evolution de la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions du sédiment pour chacune des conditions testées. A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R =100 %. CAC = Capacité au champ _____ 174

Figure 5-22 : Identification de la spéciation de Cd, Pb et Zn observées au MEB couplé à une sonde EDS _____ 176

Figure 5-23 : Evolution au cours du temps des pourcentages de Cd, Pb et Zn extraits à l'EDTA pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n =3). CAC = Capacité au champ _____ 178

Figure 5-24 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Cd dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n = 3). CAC = Capacité au champ _____ 183

Figure 5-25 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Pb dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n = 3). CAC = Capacité au champ _____ 184

Figure 5-26 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Zn dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n = 3). CAC = Capacité au champ _____ 185

Figure 5-27 : Comparaison des distributions dans les différentes fractions du sédiment et des disponibilités environnementales (EDTA) et toxicologiques (UBM) de Cd, Pb et Zn à la fin des expérimentations de vieillissement au laboratoire et en mésocosme _____ 189

Liste des tableaux

<i>Tableau 1-1 : Principaux minéraux présents dans les sédiments d'eau douce (Ramade 1998)</i>	7
<i>Tableau 1-2 : Contaminants et seuils SI définis par l'arrêté du 9 août 2006 (en mg kg⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)</i>	11
<i>Table 1-3 : Propriétés de danger définies dans le règlement UE N°1357/2014 de la Commission du 18 décembre 2014 remplaçant l'annexe III de la directive 2008/98/CE 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets et abrogeant certaines directives</i>	12
<i>Tableau 1-4: Caractéristiques des compartiments impliqués dans le processus de digestion chez l'Homme (Caboche, 2009)</i>	35
<i>Tableau 1-5 : Description des principaux tests in vitro de bioaccessibilité orale (Pelfrène, 2016)</i>	37
<i>Tableau 2-1 : Caractéristiques des 12 SGS échantillonnés</i>	51
<i>Tableau 2-2: Paramètres physico-chimiques du sédiment issu du bassin de revirement de Flers-en-Escrebieux</i>	55
<i>Tableau 2-3 : Présentation des indices utilisés pour suivre l'évolution de la matière organique</i>	64
<i>Tableau 2-4 : Résumé de la procédure d'extraction séquentielle</i>	67
<i>Tableau 2-5 : Composition des différentes solutions digestives du test in vitro UBM (ISO/DIS 17924)</i>	69
<i>Table 3-1 : Characteristics of the twelve sediment disposal sites sampled</i>	81
<i>Table 3-2 : Distribution of physicochemical parameters for the 67 topsoil samples</i>	85
<i>Table 3-3 : Mean values (\pm SD) of physicochemical parameters and pseudo-total metal concentrations of the eight topsoil groups. The different letters indicate significant differences between groups ($p < 0.05$). Values in bold are specific characteristics of each group (Gp)</i>	87
<i>Table 3-4 : Mean values (\pm SD) of extraction rates (%) in different fractions: exchangeable (F1), reducible (F2), oxidable (F3), and residual (F4) fractions of the eight topsoil groups. The different letters indicate significant differences between groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)</i>	90
<i>Table 3-5 : Bioaccessible concentrations of Cd and Pb in the gastric (G) and gastrointestinal (GI) phases in the topsoil samples. Mean, standard deviation (SD), minimum and maximum values (expressed in mg kg⁻¹ and in percentage of total concentration) are given for the 67 topsoil samples</i>	92
<i>Table 3-6 : Physicochemical characteristic of the topsoils of the first two years</i>	97
<i>Tableau 4-1 : Liste des espèces observées dans les différents milieux rencontrés d'ouest en Est le long de la coupe topographique sur le site de Fresnes-sur-Escaut</i>	108
<i>Tableau 4-2 : Paramètres physico-chimiques et concentrations pseudo-totales en Cd et Pb des 32 échantillons (0-20 cm) de sols selon leur occupation (n = 32)</i>	111

Tableau 4-3 : Matrice de corrélation de Pearson. Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$ _____ 114

Tableau 4-4 : Matrice de corrélation de Pearson entre les concentrations pseudo-totales, bioaccessibles et des différentes fractions de l'extraction séquentielle pour Cd dans les sols _____ 124

Tableau 4-5 : Matrice de corrélation de Pearson entre les concentrations pseudo-totales, bioaccessibles et des différentes fractions de l'extraction séquentielle pour Pb dans les sols _____ 125

Tableau 5-1 : Evolution des paramètres physico-chimiques du sédiment de Flers-en-Escrebieux au cours de la première année de dépôt en mésocome. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) entre les bacs non végétalisés «V-» au cours du temps ($n = 3$) et les « * » indiquent une différence significative entre les conditions V+ et V- au seuil $\alpha = 0,05$ (T-test de Student) _____ 139

Tableau 5-2 : Influence de la végétation sur la quantité de fluorescéine produite en mg kg 3h-1 suite à l'hydrolyse de la FDA liée à l'activité enzymatique des micro-organismes et sur le poids moléculaire et l'humification des substances organiques dissoutes extraites à la soude (NaOH 0,1 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. Les « * » indiquent une différence significative au seuil $\alpha = 0,05$ entre V+ et V- _____ 141

Tableau 5-3 : Influence de la végétation sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; $A+B+D+R = 100\%$. * : différence significative au seuil $\alpha = 0,05$ (T-test de Student) _____ 147

Tableau 5-4 : Matrice de corrélation de Pearson entre les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Cd, Pb et Zn et les différentes fractions de l'extraction séquentielle. Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha = 0,05$ _____ 150

Tableau 5-5 : Influence de la végétation sur la fraction potentiellement disponible de Cd, Pb et Zn extraient à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. * : différence significative au seuil $\alpha = 0,05$ (T-test de Student) _____ 151

Tableau 5-6 : Facteurs de bioconcentration (BCF) de Cd, Pb et Zn pour *Lolium perenne* L pour les trois coupes réalisées au cours des 17 premiers mois de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux _____ 158

Tableau 5-7 : Matrice de corrélation de Pearson entre les fractions bioaccessibles dans les phases G et GI, les fractions potentiellement disponibles à l'EDTA et les répartitions au sein des différentes fractions de l'extraction séquentielle _____ 162

Tableau 5-8 : Influence de la végétation sur les fractions bioaccessibles de Cd, Pb et Zn dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. * : différence significative au seuil $\alpha = 0,05$ (T-test de Student) _____ 164

Tableau 5-9 : Influence des conditions de vieillissement sur les paramètres physico-chimiques des sédiments à chaque pas de temps. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ _____ 169

Tableau 5-10 : Influence des conditions de vieillissement sur l'activité microbiologique globale et l'évolution du poids moléculaire et de l'humification des substances organiques dissoutes à la soude (0,1 M). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ _____ 172

Tableau 5-11 : Matrice de corrélation de Pearson entre les pourcentages d'atome présents sur les zones analysées au MEB-EDS sur le sédiment frais _____ 175

Tableau 5-12 : Influence des conditions de vieillissement sur la part de Cd, Pb et Zn extraits à l'EDTA. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ _____ 181

Tableau 5-13 : Influence des conditions de vieillissement sur les fractions bioaccessibles (G et GI) de Cd, Pb et Zn. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ _____ 186

Tableau 5-14 : Bilan de l'évolution des paramètres physico-chimiques constatée au cours de l'expérimentation en mésocosme et au laboratoire selon les trois conditions de vieillissement étudiées _____ 187

Introduction

La problématique des sédiments de dragage concerne la plupart des pays industrialisés et s'inscrit au cœur de plusieurs enjeux sociétaux dont notamment la volonté de développer le transport fluvial, la valorisation des déchets ou encore la protection des ressources naturelles (Grenelle de l'environnement et de la mer). Les sédiments sont le fruit de matériaux transportés et mis en place dans l'eau, ces matériaux étant issus de processus naturels d'altération de la roche mère, de l'érosion des berges et des sols mais aussi, de la décomposition et de la production d'êtres vivants dans les systèmes aquatiques. Afin de prévenir les inondations, de maintenir un tirant d'eau suffisant pour la navigation et de protéger la ressource en eau, un entretien régulier des voies navigables est nécessaire afin de retirer les sédiments qui s'accumulent par sédimentation. En France, il est estimé que 6 millions de m³ de sédiments fluviaux sont dragués annuellement (VNF, 2007). Cependant, les sédiments sont le réceptacle de contamination multiple d'origine anthropique (Hursthouse 2001). Du fait des quantités générées et de la contamination potentielle des sédiments, leur gestion est rendue complexe. Pour les sédiments issus des voies navigables, faute de filières de valorisation économiquement viables ou de coûts de traitement trop importants, ils sont dans 70 % des cas mis en dépôt dans des sites de stockage le long des voies navigables (Carpentier *et al.* 2002).

Cependant, dans les régions avec un fort passé industriel et à forte densité de population, comme dans le Nord de la France, la requalification des sites et sols pollués est une nécessité et ceci notamment, pour répondre à de nouveaux besoins (limitation de l'étalement urbain, création d'espaces verts, création de corridors écologiques, restauration de la fonctionnalité des sols...). En ce sens, les sites de dépôt de sédiments représentent une emprise foncière non négligeable dans la région (183 sites recensés par VNF). D'autre part, les sédiments pourraient également présenter un intérêt, en tant que matériaux alternatifs, lors par exemple de la requalification de friches industrielles pour garantir la réussite des opérations de revégétalisation, à condition de maîtriser les risques environnementaux et sanitaires. Effectivement, de nombreuses études mettent en évidence que la sortie d'eau des sédiments, du fait de l'apport d'oxygène, provoque des changements drastiques des conditions physico-chimiques, qui ne sont pas sans conséquences sur la mobilité des contaminants (Förstner *et al.* 1983; Calmano *et al.* 1993 ; Tack *et al.* 1996, 1997, 1998, 2008; Stephens *et al.* 2001; Piou *et al.* 2009).

C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail de thèse avec pour objectif principal de caractériser l'exposition des populations susceptibles de fréquenter ces milieux requalifiés. Plus

spécifiquement, à différentes échelles spatiales et temporelles (site de gestion, mésocosme, conditions contrôlées en laboratoire), l'effet du vieillissement des sédiments est étudié sur (i) les disponibilités environnementales des métaux au moyen d'extractions chimiques, et (ii) la bioaccessibilité orale des polluants en lien avec l'ingestion de particules de sol issus de sédiments de dragage fluviaux.

Ce mémoire est composé de six chapitres :

- dans le premier chapitre, un état de l'art présente la problématique de la gestion des sédiments de dragage fluviaux en France, le comportement des éléments métalliques au sein de la matrice sédimentaire, son évolution une fois les sédiments sortis d'eau et les outils permettant l'analyse des disponibilités environnementales et toxicologiques de ces éléments. S'en suivent un bilan et la présentation des objectifs de la thèse ;
- le second chapitre commence par une présentation générale de la démarche, des matériels et méthodes mis en œuvre afin de répondre aux objectifs fixés ;
- le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus sur la caractérisation physico-chimique des sols développés sur d'anciens dépôts de sédiments fluviaux d'âges différents et sur les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn ;
- le quatrième chapitre est consacré à l'étude spécifique des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb à l'échelle d'un ancien site de dépôt, aujourd'hui requalifié en espace naturel ;
- le cinquième chapitre est divisé en deux parties distinctes qui présentent et comparent les résultats concernant les effets du vieillissement des sédiments gérés à terre sur les disponibilités de Cd, Pb et Zn après (i) 17 mois de dépôt en mésocosme en présence ou non d'un couvert végétal et (ii) un vieillissement accéléré mis en œuvre au laboratoire ;
- enfin, le dernier chapitre est consacré à une discussion générale des résultats obtenus, pour en faire une synthèse et les mettre en perspective avec la gestion actuelle des sédiments de dragage fluviaux.

Une conclusion et des perspectives de recherche dégagées de ce travail viennent clôturer ce manuscrit.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 ORIGINE ET COMPOSITION DES SEDIMENTS FLUVIAUX	5
1.1.1 ORIGINE : DE L'ÉROSION DES BASSINS VERSANTS AUX PROCESSUS DE DIAGÈNESE PRÉCOCÉ	5
1.1.2 PRINCIPAUX CONSTITUANTS : EAUX INTERSTITIELLES, MINÉRAUX, MATIÈRE ORGANIQUE	6
1.1.3 LES CONTAMINANTS INORGANIQUES ET ORGANIQUES	8
1.2 GESTION DES SEDIMENTS FLUVIAUX EN FRANCE	9
1.2.1 CADRE RÉGLEMENTAIRE	9
1.2.2 LES SEDIMENTS FLUVIAUX EN FRANCE : QUANTITÉS, QUALITÉ CHIMIQUE ET GESTION	14
1.3 DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE ET BIODISPONIBILITÉ DES ETM DANS LES SEDIMENTS	17
1.3.1 NOTIONS GÉNÉRALES	17
1.3.2 MESURE DE LA DISPONIBILITÉ ET DE LA BIODISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALES	19
1.3.3 ÉVOLUTION DE LA DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ETM DANS LES SEDIMENTS	22
1.4 DISPONIBILITÉ TOXICOLOGIQUE : EXPOSITION DE L'HOMME AUX ETM PAR INGESTION	33
1.4.1 NOTIONS DE BIODISPONIBILITÉ ET DE BIOACCESSIBILITÉ TOXICOLOGIQUES	34
1.4.2 MÉCANISMES DE LA DIGESTION CHEZ L'HOMME	35
1.4.3 MESURES DE LA BIOACCESSIBILITÉ ORALE DES ETM	36
1.4.4 FACTEURS INFLUENÇANT LA FRACTION BIOACCESSIBLE DES ETM DANS LES SOLS	37
1.5 BILAN BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE LA THÈSE	39
1.5.1 BILAN DE LA SYNTHÈSE	39
1.5.2 OBJECTIFS ET DÉMARCHÉ DE LA THÈSE	40

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1.1 Origine et composition des sédiments fluviaux

1.1.1 Origine : de l'érosion des bassins versants aux processus de diagenèse précoce

Les sédiments sont définis comme des « matières solides en suspension (MES) ou déposées, de nature minérale et/ou organique, agissant comme composant principal d'une matrice qui a été ou est susceptible d'être transportée par l'eau » (Brils *et al.* 2003). Ils font partie intégrante des hydrosystèmes et participent à leur diversité physique, chimique et biologique (Montuelle 2003). Dans les rivières non impactées par les activités humaines, les sédiments proviennent de l'altération de la roche mère, de l'érosion des berges et des sols mais aussi, de la décomposition et de la production d'êtres vivants (animaux et végétaux). De ce fait, il est possible de distinguer des apports allochtones et autochtones. Le vent, l'eau et la glace, au travers de processus d'érosion, transportent souvent ces particules sur de grandes distances (Stronkhorst 2003). Pour ces raisons, les sédiments ne sont pas limités à une zone ou une partie particulière d'un bassin hydrographique. Une fois dans la colonne d'eau, les particules sont transportées par l'eau et finissent par se déposer naturellement par sédimentation. Le transport sédimentaire et *in fine* le dépôt des sédiments sont étudiés depuis plus d'un siècle et sont dépendants de nombreux paramètres comme la taille des particules, le débit, les turbulences ou la géomorphologie du chenal (Burge *et al.* 2014). Bien qu'il soit difficile de faire une différence claire en termes de composition, mise à part la salinité, notons qu'en fonction de la zone de dépôt des sédiments une distinction est faite entre les sédiments continentaux (fluviaux ou lacustres) et les sédiments marins.

Dès leur dépôt au fond de l'eau, les sédiments sont le siège de nombreuses transformations physiques, chimiques et biologiques qui participent à la formation des roches sédimentaires sur une échelle de temps géologique. Ces transformations sont communément regroupées sous le terme de « diagenèse » (Bernier 1980). La diagenèse précoce s'intéresse aux transformations qui ont lieu dès le dépôt des sédiments. Les processus qui s'y déroulent sont particulièrement importants dans le cadre de la gestion des sédiments puisqu'ils déterminent leur composition et donc leur réactivité vis-à-vis des contaminants potentiellement présents. D'autre part, la compréhension de ces mécanismes s'avère importante car ils conditionnent le devenir des contaminants lorsque le sédiment est sujet à de profondes modifications du fait de la remise en suspension au cours des opérations de dragage ou quand ils sont extraits du milieu pour y être

gérés à terre. Le mécanisme prépondérant de la diagenèse précoce est la minéralisation de la matière organique (MO) qui résultent de l'activité bactérienne. Catalysée par les micro-organismes, la dégradation de la MO est le fruit d'une succession de réactions d'oxydo-réduction contrôlées par la disparition progressive de l'oxygène en profondeur. Les principales réactions simplifiées mises en jeu sont illustrées sur la Figure 1-1.

Respiration $(\text{CH}_2\text{O}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-479 kJ mol ⁻¹
Dénitrification $5(\text{CH}_2\text{O}) + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-453 kJ mol ⁻¹
Réduction des (hydr)oxydes de manganèse $5(\text{CH}_2\text{O}) + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$	-349 kJ mol ⁻¹
Réduction des (hydr)oxydes de Fer $(\text{CH}_2\text{O}) + 7 \text{CO}_2 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	-114 kJ mol ⁻¹
Sulfatoréduction $2(\text{CH}_2\text{O}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$	-77 kJ mol ⁻¹
Méthanogénèse $4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-136 kJ mol ⁻¹

Zone oxygène
 Zone suboxygène
 Zone anoxygène
 Zone méthanogénique

Figure 1-1 Principales réactions simplifiées d'oxydo-réduction ayant lieux au cours de la diagenèse et les valeurs d'enthalpie libre correspondantes (d'après Schulz *et al.* 2000)

1.1.2 Principaux constituants : eaux interstitielles, minéraux, matière organique

De manière générale, la matrice sédimentaire est composée de trois phases distinctes : l'eau interstitielle, la phase inorganique et la phase organique (Hursthouse 2001).

L'eau interstitielle correspond à l'eau occupant l'espace entre les particules sédimentaires. Elle peut représenter une part comprise entre 20 et 90 % du volume des sédiments en surface. Avec la profondeur et les phénomènes de compaction qui affectent les sédiments, ce pourcentage décroît (Förstner 1987). La texture, au travers de la porosité texturale du sédiment, joue également un rôle important dans sa teneur en eau. Plus la porosité est faible moins la teneur en eau des sédiments est élevée.

La phase inorganique est composée de débris de squelettes et coquilles d'animaux, de minéraux issus de l'érosion de l'écorce terrestre ainsi que de la diagenèse précoce. Les

constituants majeurs de cette phase sont les argiles minérales, les silicates et les carbonates (Baeyens *et al.* 2008). Ces matières peuvent avoir une origine détritique, biogénique ou être « fabriquées » dans la colonne d'eau ou à la surface des sédiments (Burdige 2006). Un inventaire non exhaustif des minéraux présents dans les sédiments continentaux a été proposé par Ramade (1998) (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : Principaux minéraux présents dans les sédiments d'eau douce (Ramade 1998)

Minéraux	Dénomination	Formule chimique
Silicates	Quartz (= silice)	SiO ₂
	Mica	K(Mg, Fe, Al) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
	Feldspath	(Na, Ca, K)AlSi ₃ O ₈
	Amphibole	(Ca, Mg, Fe, Al) ₃ Si ₄ O ₁₁ (OH)
	Pyroxène	(Ca, Mg, Fe) ₂ Si ₂ O ₆
Argiles	Illite	KMgAl ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
	Smectite (= Montmorillonite)	XMgAlSiO ₁₀ (OH) ₂
	Chlorite	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈
	Kaolinite	Al ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Carbonates	Calcite	CaCO ₃
	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂
	Siderite	FeCO ₃
Hydroxyde de Fer	Goethite	FeOOH
	Magnetite	Fe ₃ O ₄
Phosphates	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F)
	vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ .8H ₂ O
Sulfure	Pyrite	FeS ₂

La phase organique est issue de la dégradation des matières organiques dont l'origine est multiple. Elle peut être naturelle (ripisylve¹, algues, phytoplancton...) ou d'origine anthropique (effluents industriels, urbains, agricoles, domestiques, etc.). Cette fraction se compose principalement de protéines, de lipides, de sucres, d'acides humiques (AH) et d'acides fulviques (AF). Celle-ci représente un faible volume dans les sédiments mais joue un rôle prépondérant dans l'évolution de la matrice sédimentaire puisqu'elle participe pleinement aux processus de diagénèse précoce. En fonction de leurs tailles, les matières organiques peuvent être présentes sous forme de carbone organique dissous (COD ; de taille inférieure à 1 kDa), colloïdale (COC ; 1 kDa < COC < 0,22 µm) ou particulaire (COP ; de taille supérieure à 0,22 µm) (Bonnet, 2000). Il est possible de distinguer deux groupes de matières organiques : les substances humiques et les substances non humiques. Les substances humiques sont des macromolécules organiques d'origine naturelle issues de l'évolution de la matière organique fraîche tandis que les

¹ Ensemble des formations végétales (arbres, arbustes, buissons) qui se trouvent aux abords d'un cours d'eau.

substances non humiques sont des composés de faible poids moléculaire et de structure connue (acides organiques, acides aminés, protéines, glucides). En général, la proportion de matières organiques est de l'ordre de 2 % à 10 % pour les sédiments des cours d'eau (Schneider, 2001).

1.1.3 Les contaminants inorganiques et organiques

Au même titre que les sources de sédiments, les sources de contamination sont multiples et trouvent une origine naturelle et/ou anthropique. Les milieux aquatiques, et donc indirectement les sédiments, sont le réceptacle de contaminations ponctuelles (rejets industriels, miniers et domestiques) et diffuses (effluents agricoles, érosion des sols, retombées atmosphériques) (Förstner *et al.* 1983). Ces contaminants peuvent être classés en deux grands groupes : les contaminants inorganiques et organiques. Une présentation non exhaustive des différents contaminants est décrite ci-après en focalisant l'attention sur ceux qui font l'objet de suivis dans le cadre de la gestion à terre des sédiments de dragage.

Les contaminants inorganiques regroupent une multitude d'éléments chimiques qui peuvent être essentiels ou non pour les organismes vivants, de nature métallique ou non, et plus ou moins répandus dans l'environnement. A ce titre, la terminologie utilisée dans la littérature est différente en fonction des éléments étudiés. Les termes les plus répandus dans les études portant sur l'impact des contaminants inorganiques sur l'environnement et la santé sont : métaux lourds et éléments traces métalliques (ETM). Les métaux lourds sont des éléments chimiques ayant une masse volumique supérieure à 6 g.ml^{-1} et dont le numéro atomique est supérieur à 20 (Feix *et al.* 2012). Cette dénomination, à connotation négative, est souvent employée à tort car si l'on considère cette définition au sens stricte, certains métaux comme Cu, Zn et Fe sont des métaux lourds alors qu'ils sont essentiels, tandis que As et Se sont des métalloïdes et que Be et Al ne sont pas « lourds » (Baize 1997). La notion d'élément trace (ET) fait référence aux 80 éléments minéraux constitutifs de la croûte terrestre dont la concentration est inférieure à 0,1 %. Ces éléments représentent 0,6 % du total contre 99,4 % pour les 12 éléments majeurs (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn) (Baize 1997). Parmi ces éléments certains sont essentiels (entraînant une carence en leur absence : As, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, Se, Sn, V et Zn) mais, comme tout élément, deviennent toxiques à partir d'une certaine concentration. D'autres, n'ont aucun rôle biologique découvert à ce jour (Hg, Ag et Pb) et sont néfastes dès qu'ils sont présents dans le milieu et entraînent des effets biologiques délétères à de très faibles concentrations. Pour les éléments métalliques présents naturellement à l'état de trace, le terme d'élément trace métallique (ETM) est communément employé dans les études environnementales et sanitaires.

De fait, ce terme a été retenu dans le cadre de ce travail de thèse. Plus de 90 % des ETM sont liés aux sédiments dans les milieux aqueux (Calmano *et al.* 1993). Le comportement des ETM a largement été étudié au cours des 30 dernières années du fait de leur toxicité et de leur caractère persistant dans l'environnement. Les travaux de Wijayawardena (2016) et Tchounwou (2012) recensent les sources, les transferts dans l'environnement et les impacts des ETM sur le vivant.

Les contaminants organiques regroupent un nombre incalculable de molécules synthétisées par l'Homme. Contrairement aux contaminants inorganiques, certaines molécules peuvent être dégradées et/ou transformées. Cependant, certaines molécules sont particulièrement préoccupantes en raison de leur potentiel de transport à grandes distances, de leur persistance dans l'environnement, de leur capacité de bioamplification et de bioaccumulation dans les écosystèmes, ainsi que de leurs effets négatifs importants sur la santé humaine et l'environnement. Celles-ci sont regroupées sous la dénomination de « polluants organiques persistants (POP) ». Les plus répandues et les plus connues sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychloro-biphényles (PCBs), les dioxines et furanes, les pesticides (tels que herbicides, insecticides, fongicides), ou encore les solvants chlorés (Perelo 2010).

1.2 Gestion des sédiments fluviaux en France

1.2.1 Cadre réglementaire

Afin de maintenir un tirant d'eau satisfaisant pour la navigation et limiter les inondations, les voies navigables font l'objet d'opérations de curage. Il en est de même dans les zones portuaires. Compte tenu de la présence potentielle de polluants dans les sédiments extraits, se pose alors la question des impacts environnementaux liés aux opérations de curage et de gestion à terre. A ce jour, la gestion des sédiments est encadrée par des dispositions réglementaires adoptées à différentes échelles : internationale, communautaire et nationale. Ces dispositions évoluant rapidement, la présentation qui en est faite ci-dessous correspond à un état des lieux de la réglementation existante à la fin de l'année 2017. De ce fait, il est possible que des normes, des textes de lois et leur mise en application aient évolué.

A l'échelle internationale, il s'agit de la **convention OPSAR** (1992), du **protocole de Londres** (1996) et de la **convention de Barcelone** (1995), lesquels concernent la gestion en mer des sédiments. Ils engagent les pays signataires à adapter leur législation au niveau communautaire et national afin de respecter certaines dispositions, notamment un principe

commun d'interdiction d'immersion de toute substance à moins de démontrer leur innocuité pour l'environnement marin. Cela s'est traduit par l'obligation d'effectuer préalablement aux opérations de dragage une caractérisation physico-chimique des sédiments extraits afin de confronter ces analyses à des seuils fixés par chaque état signataire.

A l'échelle communautaire, certaines directives encadrant la gestion des milieux aquatiques et des déchets sont classiquement utilisées pour la gestion des sédiments (Le Gac *et al.* 2011):

- Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE ;
- Directive Cadre sur les Déchets 2008/98/CE ;
- Directive relative aux Etudes d'Impact sur l'Environnement (EIE) (97/11/EEC) ;
- Directive relative à l'évaluation stratégique environnementale (2001/42/EC) ;
- Directive relative aux déchets dangereux (91/689/EEC), révisée par la Directive (94/31/EC) ;
- Directive concernant la mise en décharge des déchets (99/31/CE) ;
- Directive relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (2008/1/CE) ;
- Directive sur la responsabilité environnementale en ce qui concerne la prévention et la réparation des dommages environnementaux (2004/35/CE).

Ces directives fournissent un cadre réglementaire commun aux pays de l'Union Européenne. Cependant, la retranscription en droit national propre à chaque pays, la liberté de choix dans les modalités à mettre en œuvre pour atteindre les objectifs fixés et la diversité des méthodes utilisées pour vérifier l'innocuité environnementale des sédiments diffèrent selon les états membres (Figure 1-2) (Hayet *et al.* 2017).

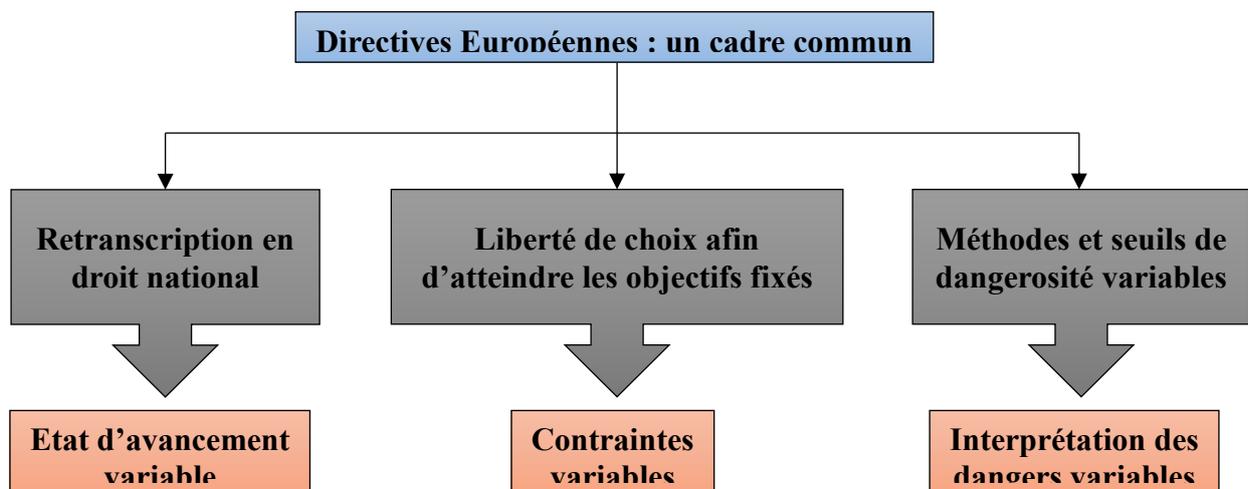


Figure 1-2 : Un cadre communautaire commun mais des différences nationales (extrait de Hayet *et al.* 2017)

A l'échelle nationale, la réglementation et la gestion des sédiments sont différentes entre les sédiments marins et continentaux. Nous ne traiterons ici que de la réglementation relative à la gestion des sédiments continentaux (canaux et cours d'eau). Avant toute opération de curage, une évaluation de la qualité physico-chimique des sédiments est nécessaire afin de juger s'ils sont contaminés ou non et si l'opération de dragage est soumise à déclaration ou autorisation (Article R 214-1 du Code de l'environnement). Un sédiment est jugé contaminé pour le milieu aquatique et nécessite des analyses complémentaires si une de ses concentrations en As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, PCB totaux et HAP totaux dépasse les seuils (S1) fixés par l'arrêté du 9 août 2006 dans sa version consolidée le 11 juin 2015 (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Contaminants et seuils S1 définis par l'arrêté du 9 août 2006 (en mg kg⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm)

Contaminants	Niveau S1
Arsenic	30
Cadmium	2
Chrome	150
Cuivre	100
Mercure	1
Nickel	50
Plomb	100
Zinc	300
PCB (n = 7)	0,68
HAP totaux (n = 16)	22,8

A l'issue de cette caractérisation, la circulaire de juillet 2008 présente deux modes de gestion des sédiments dragués :

- l'immersion ou la remise en suspension dans un site choisi ;
- la gestion à terre des sédiments lorsque l'immersion ou la remise en suspension des sédiments n'est pas possible ou souhaitable.

Dans le cas d'une gestion à terre, les sédiments sont considérés comme des déchets. A ce titre, ils entrent dans la nomenclature des déchets (Décret n° 2002-540 du 18 avril 2002 - Nomenclature européenne des déchets). Quelle que soit la filière de gestion envisagée, les sédiments doivent faire l'objet d'une évaluation de la dangerosité et du caractère inerte ou non.

Conformément à l'article R. 541-8 du Code de l'Environnement, un sédiment est jugé dangereux s'il possède au moins une des 15 propriétés de danger (référencées HP 1 à HP 15) présenté dans le tableau 1-3.

Table 1-3 : Propriétés de danger définies dans le règlement UE N°1357/2014 de la Commission du 18 décembre 2014 remplaçant l'annexe III de la directive 2008/98/CE 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux déchets et abrogeant certaines directives

Propriétés	Caractéristiques
HP1	« Explosif »
HP2	« Comburant »
HP3	« Inflammable »
HP4	« Irritant- irritation cutanée et lésions oculaires »
HP5	« Toxicité spécifique pour un organe cible (STOT)/ Toxicité par aspiration »
HP6	« Toxicité aigüe »
HP7	« Cancérogène »
HP8	« Corrosif »
HP9	« Infectieux »
HP10	« Toxique pour la reproduction »
HP11	« Mutagène »
HP12	« Dégagement d'un gaz à toxicité aigüe »
HP13	« Sensibilisant »
HP14	« Ecotoxique »
HP15	« Déchet capable de présenter une des propriétés dangereuses susmentionnées que ne présente pas directement le déchet d'origine »

A ce jour, la dangerosité des sédiments concernant les propriétés HP4 à HP8, HP10, HP11 et HP13 sont évaluées par rapport à des concentrations indicatives proposées par le CEREMA et l'INERIS (Rebischung et Lefebvre 2017). Concernant les propriétés HP1, HP2, HP3, HP9, HP12 et HP15, les retours d'expériences tendent à montrer qu'il est possible d'écarter ces propriétés lors de la démarche d'évaluation. De même, il apparaît qu'une majorité des sédiments français ne sont pas considérés comme dangereux au regard des propriétés HP4, HP5, HP6, HP7, HP8, HP10, HP11, HP13. Cependant, avant d'écarter ces propriétés il est nécessaire de réaliser des études sur le contexte local et historique afin d'identifier si le sédiment ne présente pas une contamination particulière, autre que les polluant classiquement recherchés dans la réglementation relative aux opérations de dragage (Cf. tableau 1-2) (Mamindy-Pajany 2018). Seule la propriété HP14 nécessite systématiquement le recours à des mesures expérimentales. En l'absence d'une méthodologie ayant un statut réglementaire, l'INERIS et le

BRGM ont proposé une démarche qui intègre des tests de toxicité aigüe ou chronique, sur matrice solide ou lixiviât, sur des organismes aquatiques (*Vibrio fischeri*, *Daphnia magna*, *Brachionus*) et deux végétaux (*Avena sativa* et *Brassica naptus*) (Rebischung & Hennebert, 2016). Cette méthodologie est présentée en Figure 1-3.

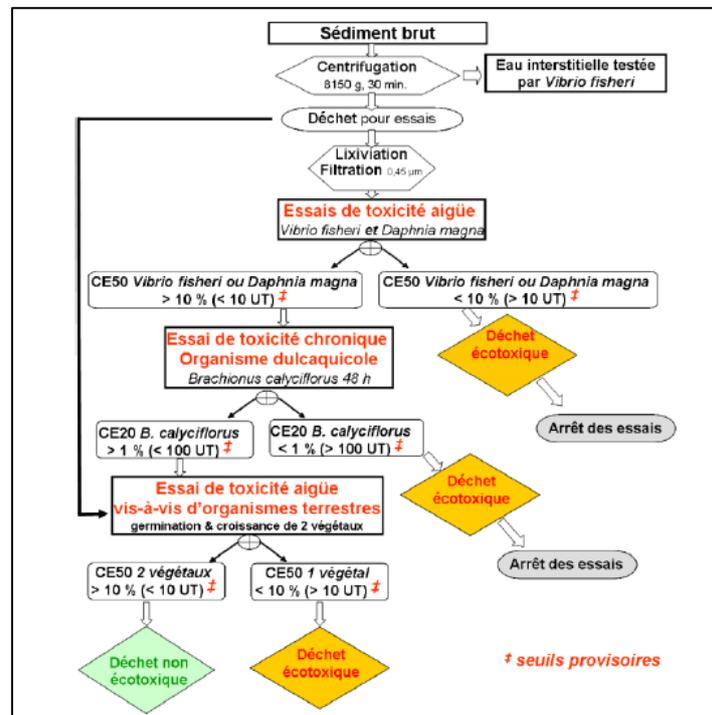


Figure 1-3 : Protocole établi par le groupe de travail « Dangerosité des sédiments » du ministère en charge de l’environnement pour la mesure de l’écotoxicité (paramètre HP 14) des sédiments marins et continentaux destinés à une gestion à terre (octobre 2009). CE50 = concentration en toxique qui engendre un effet de 50 % par rapport aux contrôles. UT = Unité Toxique (1 x 100/C150 24 h avec C150 = concentration à laquelle on observe 50 % de mortalité)

Le caractère inerte ou non est, quant à lui, déterminé à la suite d’essais de lixiviation. Si les concentrations en polluants dans les lixiviats respectent les valeurs limites définies à l’annexe II de l’arrêté du 28 octobre 2010 relatif aux installations de stockage des déchets inertes, le matériau est considéré comme inerte.

Selon leurs caractéristiques (inerte ou non, dangereux ou non) plusieurs filières de gestions sont envisageables et illustrées sur la figure 1-4. Dans le cas où aucune autre voie de traitement ne peut être envisagée, les sédiments peuvent être placés dans des installations de stockage de déchet inerte (ISDI), non dangereux (ISDND) ou dangereux (ISDD), solide (ISDS) ou incinéré.

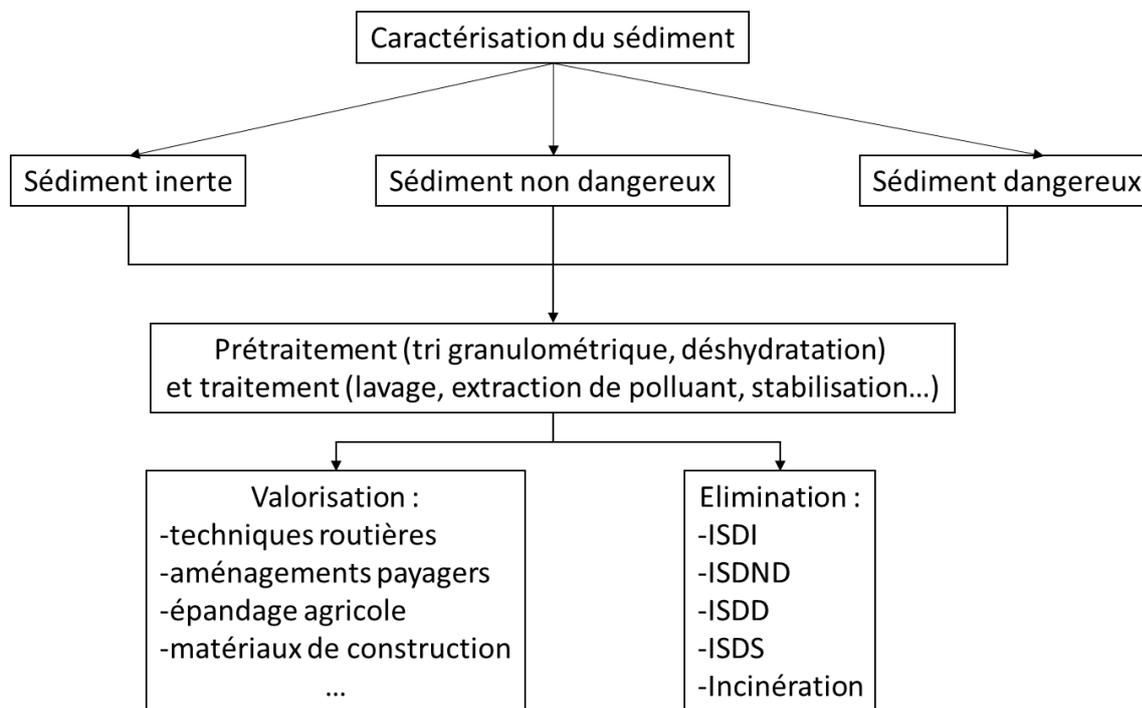


Figure 1-4 : Principales filières de gestion à terre des sédiments

Face aux enjeux de la gestion des sédiments de dragage et au renforcement de la réglementation concernant les dépôts en mer, de nombreuses voies de valorisation à terre sont en cours de développement. La valorisation des sédiments non dangereux est possible dans l'ensemble des filières sous réserve de vérifier l'innocuité environnementale en fonction de l'usage. A ce jour, il existe par exemple un guide CEREMA pour évaluer l'innocuité environnementale dans la filière technique routière. En l'absence de guides spécifiques il faut appliquer la NF EN 12920+A1.

1.2.2 Les sédiments fluviaux en France : quantités, qualité chimique et gestion

En France, les principaux gestionnaires des opérations de dragage de sédiments fluviaux sont :

- les Voies Navigables de France (VNF), qui gèrent un réseau de voies de 6 700 km de canaux;
- la Compagnie Nationale du Rhône (CNR), qui gère 330 km de voies navigables ou non sur le Rhône et ses affluents ;
- les ports du Domaine Public Fluvial (Paris et Strasbourg ainsi que les grands ports maritimes du Havre, de Rouen, de Bordeaux, de Nantes - Saint-Nazaire, de Dunkerque pour leur linéaire de voies navigables fluviales).

Les données quantitatives et qualitatives qui sont présentées par la suite sont issues d'une enquête réalisée par le CEREMA sur la période 2006-2010 à la demande de la Direction d'Administration Centrale en charge du Transport. Sur cette période, l'ensemble de ces gestionnaires ont dragué 67 Mm³ de sédiments. Les volumes dragués variaient entre 12,3 et 14,5 Mm³ par an, soit un volume annuel moyen de plus de 13 Mm³ an⁻¹. La part des sédiments dragués par les ports représente plus de 89 % du volume total de sédiments dragués. Viennent ensuite VNF avec un peu moins de 7 %, la CNR avec plus de 4 % et les collectivités avec moins de 0,2 % du volume total de sédiments dragués.

En ce qui concerne la qualité des sédiments dragués, cette enquête a répertorié environ 2500 échantillons analysés et répartis sur le territoire français. Comme nous venons de le voir précédemment, un sédiment est jugé non contaminé pour le milieu aquatique s'il respecte les niveaux de référence S1 établis pour les ETM (tels que As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn), les PCBs et les HAPs par l'arrêté du 9 août 2006 du Code de l'Environnement (Tableau 1-2). Les sédiments caractérisés sont majoritairement en-dessous des seuils S1 de l'arrêté du 9 août 2006. Cependant, les teneurs peuvent être ponctuellement élevées ; les taux d'échantillons dépassant les seuils S1 pour Cd, Cu, Hg, Pb, Zn et les HAP varient entre 7 et 13 % (Figure 1-5). Les concentrations de ces polluants peuvent parfois excéder fortement ces seuils de référence (1,5*S1 et 5*S1).

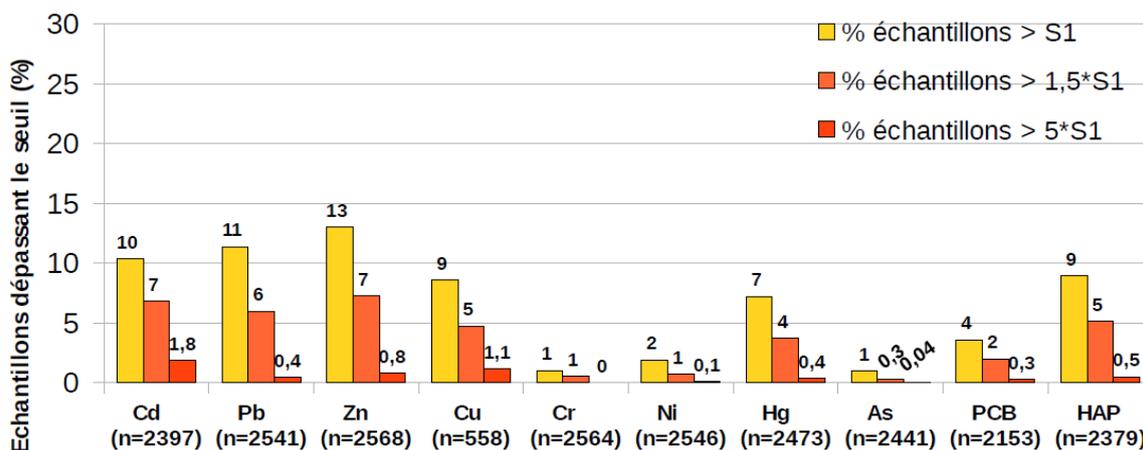


Figure 1-5 : Pourcentage d'échantillons dépassant le seuil S1, 1,5*S1 et 5*S1 (n : nombre d'échantillons pour un type de polluant donné) (Enquête CEREMA, 2011)

Sans considérer les ports, les VNF, la CNR et les collectivités territoriales ont géré à terre environ 60 % de leurs volumes de sédiments sur la période 2006 - 2010. Les filières de gestion

des sédiments majoritairement utilisées par ces structures sont très différentes : la CNR remet essentiellement les sédiments en suspension afin de préserver l'équilibre sédimentaire car les conditions hydrauliques et la qualité des sédiments le permettent, les collectivités épandent le plus souvent les sédiments sur des parcelles agricoles et les VNF privilégie le stockage à terre. Effectivement, la mise en dépôt représente 61 % du volume total des sédiments dragués par VNF de 2006 à 2010, ce qui correspond à environ 0,5 Mm³ en moyenne de sédiments stockés à terre annuellement. Le stockage est la principale filière de gestion des sédiments puisqu'il n'existe pas de filières de valorisation pérennes et économiquement viables.

Lorsque les sédiments sont mis en dépôt, ils sont soumis à des processus de pédogénèse comparables à ceux des sols, ce qui conduit certains auteurs à les qualifier de sols issus de sédiments de curage (Vandecasteele 2003) d'anthroposols (Capilla *et al.* 2006 ; Bataillard *et al.* 2010) ou encore de néosols pour qualifier un « sol en voie de formation au sens chimique du terme, les composantes chimiques et organiques du sédiment extrait ne sont pas à l'équilibre avec le milieu aérien, il s'en suit un processus de transformation plus ou moins lent, jusqu'à l'obtention d'un sol ayant des caractéristiques pédologiques et agronomiques spécifiques » (Hayet *et al.* 2017). Les définitions relatives aux sols sont nombreuses et évoluent au cours du temps. Par exemple, Duchaufour (1977) définit l'objet sol comme « Milieux évoluant sous l'influence de facteurs actifs (climat et végétation) aux dépens d'un matériau minéral pour aboutir à un état d'équilibre stable avec la végétation naturelle ; le sol d'abord superficiel s'approfondit progressivement, peu à peu se différencie des strates successives de couleur, de texture et de structure différentes appelées horizons ; l'ensemble des horizons constituent le profil ». Plus simplement, Hollis (2001) le définit comme « tout matériaux non consolidé à la surface de la Terre ayant le potentiel d'être support de végétation ». Dans le cadre de ce travail, le terme de sol est retenu.

Par ailleurs, au regard de la contamination de certains sédiments gérés à terre, se pose la question des risques environnementaux et sanitaires qu'ils peuvent présenter à long terme dans un scénario de stockage définitif ou de valorisation lors de la reconversion de certains sites de dépôt.

1.3 Disponibilité environnementale et biodisponibilité des ETM dans les sédiments

Dans la littérature, les notions de risques environnementaux et sanitaires sont très souvent traitées indépendamment l'une de l'autre. De ce fait, dans un souci de clarté, le choix a été fait de les traiter séparément dans l'état de l'art. Dans un premier temps, nous ferons un tour d'horizon sur les travaux qui ont porté sur l'évolution de la disponibilité environnementale des ETM dans les sédiments déposés à terre et les outils communément utilisés. Puis, nous nous intéresserons à la notion de disponibilité toxicologique de ces contaminants dans le cadre de l'exposition de l'Homme.

1.3.1 Notions générales

Selon la norme EN ISO 17402 (2008), la disponibilité environnementale est « la fraction du contaminant potentiellement disponible pour des organismes qui résulte des processus physico-chimiques de désorption ». La fraction disponible n'est pas fixe puisqu'elle est soumise aux conditions environnementales. De ce fait, la répartition d'une substance dans un sol comprend « une fraction disponible réelle ou la quantité réelle dissoute dans des conditions ambiantes », « une fraction potentiellement disponible, c'est-à-dire la quantité maximale qui peut être libérée dans les conditions les plus pessimistes, et « une fraction non disponible ». De fait, la fraction disponible réelle est plus faible que la fraction potentiellement disponible (Figure 1-6). La biodisponibilité environnementale est, quant à elle, définie comme « la fraction du composé disponible dans l'environnement qu'un organisme absorbe par des processus physiologiques » (norme EN ISO 17402 : 2008).

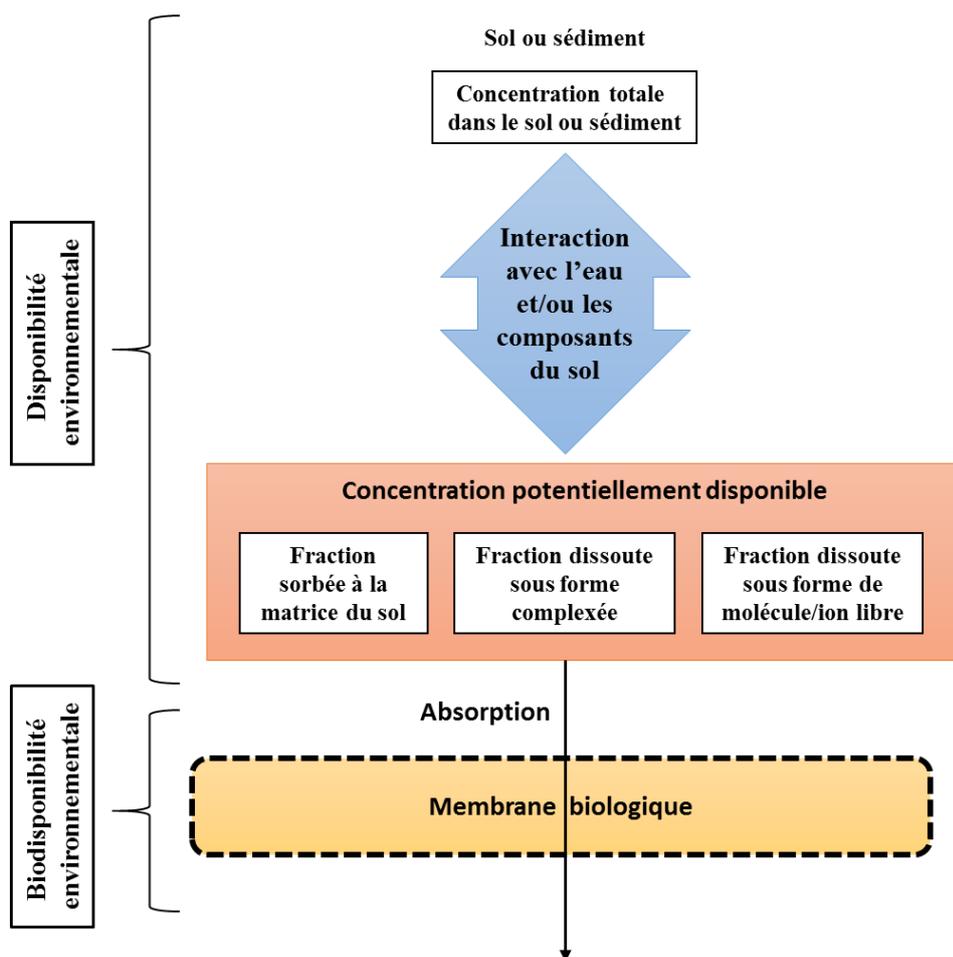


Figure 1-6 : Notions de disponibilité environnementale et de biodisponibilité (adaptée de la norme EN ISO 17402 : 2008)

La biodisponibilité d'un élément est gouvernée par sa forme chimique (spéciation) et sa capacité à passer d'un compartiment du sol à un autre (mobilité) en lien avec les modifications physico-chimiques du milieu. Contrairement à la teneur totale, l'évaluation de la spéciation d'un ETM permet d'approcher sa biodisponibilité (Amir *et al.* 2005). Ces 30 dernières années de nombreuses techniques d'analyses ont été développées afin d'étudier la spéciation et la mobilité des ETM. Une présentation des techniques les plus courantes est présentée dans la partie suivante.

1.3.2 Mesure de la disponibilité et de la biodisponibilité environnementales

Les méthodes d'analyses de la spéciation et de la mobilité des ETM peuvent être classées en trois groupes : les méthodes physiques, chimiques et biologiques. Nous ne développerons pas ici les méthodes biologiques qui consistent à doser l'élément recherché directement dans l'organisme. Les méthodes physiques permettent une caractérisation directe des constituants de l'échantillon solide tandis que les méthodes chimiques utilisent différents extractants chimiques. Ces dernières, reposent sur des extractions simples (ou partielles), des extractions séquentielles à partir de la matrice solide mais aussi, la caractérisation de l'eau interstitielle du sol.

1.3.2.1 Les méthodes physiques

Les méthodes physiques permettent de renseigner sur la spéciation des métaux et sur les interactions entre les ETM et les différentes phases constitutives de la matrice sans détruire cette dernière, via une analyse particulière ou à la surface d'un ensemble de particules (Förstner 1987). Ainsi, de nombreuses méthodes physiques utilisent la spectroscopie fournissant une information à l'échelle microscopique (Mercier *et al.* 2002). Une présentation non exhaustive de ces outils est décrite succinctement ci-après. Des informations complémentaires sont disponibles dans de nombreux travaux (Adriano 2002 ; Rao *et al.* 2008 ; Adamo *et al.* 2018). L'analyse nucléaire par microsonde permet par exemple de détecter et de quantifier tous les éléments du tableau périodique localisés sur une surface solide (Mercier *et al.* 2002). Pour cela, des protons, des deutériums et des particules alphas sont envoyés sur la matrice étudiée afin de produire des interactions atomiques ou nucléaires avec l'élément ciblé (Mercier *et al.* 2002). La microfluorescence X (μ XRF) permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local de l'élément étudié (Xia *et al.* 1997). On peut distinguer : la spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS X-ray), la spectroscopie d'absorption des rayons X (extended X-ray absorption fine structure – EXAFS et X-ray absorption near-edged structure - XANES), l'émission de rayon X induite par des particules chargées (particle induced X-ray emission - PIXE) ou encore la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (Rutherford backscattering spectrometry - RBS). Enfin, la microscopie électronique analytique (MEA) permet de localiser les éléments chimiques dans les constituants solides (Baize *et al.* 2002). La microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur dispersif en énergie (EDS) permet d'explorer de nombreuses propriétés locales d'un échantillon comme sa composition chimique,

ses propriétés structurales ou de mettre en évidence des associations géochimiques (Panfili *et al.* 2005 ; Isaure *et al.* 2008).

1.3.2.2 Les méthodes chimiques

1.3.2.2.1 Extractions simples

Les extractions simples sont couramment employées en science du sol pour prédire la disponibilité des éléments nutritifs et des ETM pour les plantes. La détermination des concentrations en ETM extractibles et facilement échangeables est effectuée par des extractions chimiques simples avec différents réactifs ou en prélevant directement les eaux interstitielles du sol à l'aide de bougies poreuses. Quatre types de solutions d'extraction sont principalement utilisés (Rao *et al.* 2008 ; Adama *et al.* 2018) : l'eau déionisée, les solutions salines, les acides dilués et les complexants organiques.

L'eau déionisée est souvent utilisée pour extraire les ETM les plus mobiles et potentiellement les plus disponibles. Cependant, les quantités extraites sont souvent très faibles ce qui engendre des difficultés de dosage analytique (Ure 1996). Il faut noter que les essais de lixiviation normalisés (NF EN 12457-2 ou 4) visant à déterminer la conformité des déchets au regard des référentiels réglementaires de stockage ou de valorisation s'appuie sur ce type d'extraction.

Les solutions salines permettent d'extraire les métaux faiblement adsorbés à la surface des particules par une interaction électrostatique relativement faible. Les ETM sont ainsi libérés par simple échange ionique. Les réactifs couramment utilisés sont les chlorures de calcium, et les nitrates de sodium et d'ammonium. En fonction des études, les concentrations varient de 0,01 M à 1 M. Le chlorure de calcium est largement utilisé pour évaluer la biodisponibilité de Cd, Ni, et Zn, par simple échange ionique à la surface du complexe argilo-humique, tout en modifiant peu le pH lors de l'extraction (Meers *et al.* 2007b).

Dans ce même objectif, les **acides dilués** sont couramment utilisés. Il s'agit le plus souvent d'acide acétique, d'acide chlorhydrique ou d'un mélange de divers acides à faibles concentrations. Par exemple, un mélange d'acide chlorhydrique 0,05 M et d'acide sulfurique 0,0125 M, nommé Melhich, a été utilisé par Mulchi *et al.* (1992) et a permis d'observer une bonne corrélation entre les teneurs en Cu, Mn, Ni et Cd des sols et celles de plants de tabac. L'acide nitrique à 0,5 M a été utilisé par Tipping *et al.* (2003) pour l'extraction simple de Cu, Cd, Pb, et Zn.

Les complexants organiques sont de puissants extractants couramment utilisés qui permettent d'extraire, non seulement la fraction échangeable des ETM, mais aussi la fraction complexée

par les matières organiques et la fraction fixée sur les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. L'EDTA (acide éthylène diamine tétra acétique) et le DTPA (acide diéthylène triamine penta acétique) sont les complexant principalement utilisés (Rao *et al.* 2008 ; Manouchehri *et al.* 2009).

1.3.2.2.2 Extractions séquentielles

Les extractions séquentielles consistent à appliquer successivement différents réactifs afin d'extraire les métaux liés aux différentes phases fixatrices du sol (Tessier *et al.* 1979). Chaque réactif utilisé possède des propriétés chimiques différentes (acide, oxydant, réducteur). Parmi les premières procédures d'extraction séquentielles mise au point, le schéma en cinq étapes de Tessier *et al.* (1979) est le plus cité. Cette procédure permet d'extraire les ETM qui se trouvent sous formes échangeable, liées aux carbonates, liées aux oxydes, liées à la matière organique et aux sulfures ou encore dans la fraction résiduelle. De nombreux auteurs (Förstner *et al.* 1981 ; Shuman 1985; Hammer et Keller 2002 ; Burt *et al.* 2003) ont modifié ce protocole en augmentant le nombre d'étapes ou en utilisant d'autres réactifs. Dans un souci d'harmonisation, le BCR (Bureau Communautaire de Référence) a lancé un programme pour définir et normaliser un protocole d'extractions séquentielles en quatre étapes. Le fractionnement est défini comme suit : la fraction échangeable/acido-soluble qui correspond à la fraction échangeable et liée aux carbonates ; la fraction réductible (liée aux oxydes) ; la fraction oxydable (liée à la matière organique et aux sulfures) et la fraction résiduelle.

La fraction échangeable représente la partie mobile et biodisponible d'ETM dans les sols (Gleyzes *et al.* 2002). Elle regroupe les ETM adsorbés non spécifiquement sur les particules et facilement mobilisables par échanges ioniques. Cette fraction est potentiellement la plus mobile et donc la plus toxique pour l'environnement si elle est associée par des forces électrostatiques non-spécifiques à des métaux. La fraction associée aux carbonates est essentiellement composée de constituants carbonatés sensibles à une faible diminution du pH. Le mécanisme utilisé pour évaluer la quantité de métaux associés à cette fraction est la dissolution du matériau solide par des acides faibles à un pH = 5. Les réactifs les plus largement utilisés sont l'acide acétique ou les acétates à un pH = 5, car la solution acide permet de dissoudre les carbonates et le pouvoir complexant de l'acétate empêche la réadsorption ou la reprécipitation des ions libérés (Tessier *et al.* 1979; Förstner *et al.* 1981).

La fraction réductible contient les ETM associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Le principe des protocoles expérimentaux est la réduction des oxydes qui a pour

but la libération des métaux liés. Les ETM associés à cette fraction sont extraits par un agent réducteur et un autre réactif permettant de maintenir en solution les métaux solubilisés. Les réactifs les plus utilisés sont le chlorhydrate d'hydroxylamine, le tampon acide oxalique/oxalate et le dithionite-citrate de sodium.

La fraction oxydable correspond à la fraction des ETM liés à la matière organique (particules, pellicule organique à la surface des particules) et aux sulfures. La liaison principale est la complexation. En milieu oxydant, les matières organiques sont dégradées et libèrent les ETM (Tessier *et al.* 1979). Dans les schémas d'extractions sélectives, cette fraction est généralement obtenue par action d'eau oxygénée, suivie d'une extraction à l'acétate d'ammonium pour maintenir en solution les métaux solubilisés.

La fraction résiduelle est essentiellement constituée de minéraux primaires et secondaires qui restent fixés après les étapes d'extraction (e.g. alumino-silicates). Pour déterminer la quantité fixée dans cette fraction, la digestion par des acides forts tels que HF, HClO₄, HCl et HNO₃ est utilisée. La nature et le nombre d'acides varient suivant les auteurs. On considère que les métaux de cette fraction ne sont pas libérables dans les conditions naturelles (Tessier *et al.* 1979). Cependant, certains auteurs (Singh *et al.* 1996 ; Quevauviller 1997) déterminent cette fraction par différence entre la quantité totale de métal (minéralisation du sol initial) et la somme des quantités extraites dans chaque fraction.

1.3.3 Evolution de la disponibilité environnementale des ETM dans les sédiments

1.3.3.1 Les sédiments dans la voie d'eau

Dans les sédiments, les ETM peuvent être associés à différentes phases solides (particulaires ou colloïdales) susceptibles de les immobiliser et/ou de les relarguer en solution. En fonction des conditions environnementales et de l'état d'avancement du processus de diagénèse précoce, la matrice sédimentaire peut se trouver dans un état réduit à quelques centimètres de profondeur. En conséquence, une proportion importante des ETM sont présents sous forme de sulfures insolubles et donc peu mobiles (Isaure *et al.* 2002 ; Van Damme *et al.* 2010 ; Huguet *et al.* 2015). Cependant, les sulfures ne sont pas les seules phases porteuses des ETM. Les carbonates, les matières organiques, les phosphates, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse ou encore les argiles jouent également un rôle important sur le piégeage et le relargage des ETM (Billon *et al.* 2002 ; Lacal 2003 ; Lesven *et al.* 2010 ; Van Damme *et al.* 2010).

Les paragraphes ci-dessous présentent les mécanismes de fixation des ETM à l'interface solide/liquide puis, les principales phases porteuses des ETM dans les sédiments.

1.2.3.1.1 Mécanismes de fixation des ETM à l'interface solide/liquide

Parmi les différents processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide permettant le piégeage des ETM, sont distinguées l'adsorption, la précipitation, la substitution dans le réseau cristallin et l'inclusion (Figure 1-7).

Par les processus d'adsorption, les ETM se fixent à la surface d'un substrat minéral ou organique. Dans le cas inverse, le processus est qualifié de désorption.

Selon la nature de la liaison entre l'ETM et le substrat, deux types d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Dans le premier cas, l'élément est fixé au substrat par une simple liaison électrostatique et l'énergie de liaison est relativement faible. De ce fait, l'adsorption physique est facilement réversible (Manceau *et al.* 2002). Dans le cas de l'adsorption chimique (ou chimisorption), l'ETM est retenu à la surface du substrat par des liaisons de coordination qui sont difficilement réversibles.

Lors du processus de précipitation, une espèce passe de l'état dissout à l'état solide. Les ETM peuvent précipiter dans l'eau porale ou à la surface des particules solides sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures. Les équilibres de précipitation sont alors gouvernés par les produits de solubilité (Ks). La co-précipitation est, quant à elle, une précipitation simultanée de plusieurs éléments. Cela se produit lorsqu'une phase minérale précipite et incorpore un élément exogène dans sa structure cristalline, en remplacement d'un atome constitutif du minéral (Sposito 2008).

Dans le cas du processus de substitution, un atome peut se substituer à un autre à la condition que leurs charges (électronégativité) et leurs tailles (rayon ionique) soient similaires.

Enfin, dans le cas de l'inclusion (piégeage mécanique), il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores lors de la croissance des minéraux. Ce processus met en jeu des espèces dissoutes ou solides.

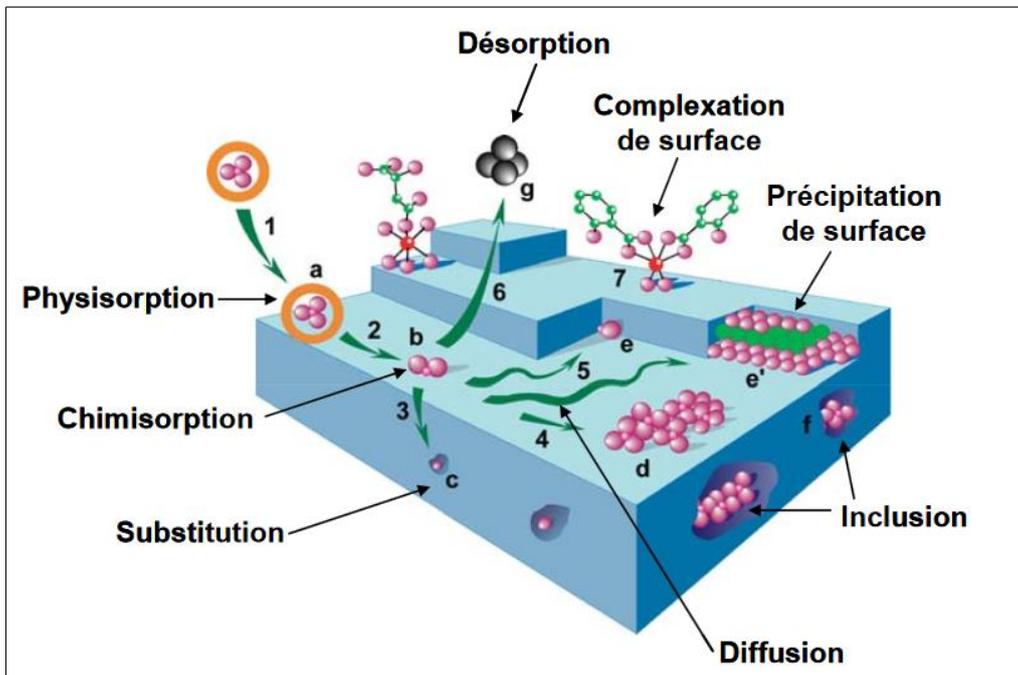


Figure 1-7 : Synthèse illustrant les mécanismes de fixation entre un atome (ou une molécule) et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau *et al.* 2002). a) adsorption ou physisorption ; b) chimisorption ; c) détachement ; d) absorption ou inclusion (cas des ions ayant un rayon et une charge similaire à l'un des ions du cristal) ; e) occlusion (poche d'impureté littéralement piégée à l'intérieur du cristal en croissance) ; f) attachement d'une molécule complexe ; g) hétéro-nucléation (croissance épitaxiale) ; h) complexation organo-minérale ; i) complexation par des exopolymères bactérien

1.3.3.1.2 Principales phases porteuses des ETM dans les sédiments

a. Les carbonates

Dans les sédiments, les minéraux carbonatés les plus présents sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Ces minéraux étant très solubles, l'interface entre la solution et les minéraux est très instable. Le calcium peut co-précipiter avec Mn, Fe(II), ainsi qu'avec Cd et Pb. Les ETM tels que Zn et Cu peuvent également co-précipiter avec la calcite par inclusion pour former des hydroxycarbonates tels que l'hydro-zincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$), la malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) ou l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) (Alloway 2012). Cependant, les teneurs en ETM ne sont généralement pas suffisantes pour permettre la précipitation de carbonates métalliques. La présence de cérusite PbCO_3 dans des sédiments a toutefois été mise en évidence par Isaure (2001). D'une manière générale, la formation des carbonates a lieu dans des milieux alcalins riches en CO_2 dissous. Les phases ainsi formées peuvent toutefois être facilement solubilisées lors d'une acidification du milieu (Alloway 2012).

Piou *et al.* (2009), qui ont étudié la distribution des ETM dans les sédiments, ont mis en évidence au moyen d'extractions séquentielles qu'environ 30 % du Zn total et 10 % du Cd total étaient présents dans la fraction dite acido-soluble. De la même manière, Stete *et al.* (2001) ont reporté que Cd, Pb et Zn étaient présents sous des formes acido-solubles (de 5 à 40 % de la concentration totale pour Cd, de 0 à 30 % pour Pb et de 10 à 40 % pour Zn).

b. Les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn

Les oxydes de Fe et Mn présentent une affinité particulière pour les cations métalliques pour deux raisons : leurs sites de surface généralement chargés négativement dans la gamme de pH habituellement mesurée dans les eaux (6-8) et leur surface spécifique élevée du fait de leur petite taille (Chen *et al.* 2000).

Les oxy-hydroxydes de Fe sont parmi les plus répandus dans les sédiments. Présents initialement sous forme de ferrihydrite, ils se déshydratent progressivement au cours de la diagénèse précoce vers des formes plus stables telles que la goethite ou l'hématite (Ford *et al.* 1997). Les sites de complexation des oxydes de Fe sont constitués de groupements hydroxyles. La fixation de cations métalliques à leur surface se fait généralement en deux temps :

- une complexation très rapide, contrôlée par la diffusion en solution, principalement sous forme de complexes de sphère interne : Pb sur la ferrihydrite (Xu *et al.* 2006), Cd et Zn sur la goethite (Mustafa *et al.* 2004 ; Corami *et al.* 2008) ;

- une seconde étape plus lente, attribuée à divers mécanismes tels que la précipitation de surface, la formation de solutions solides ou la diffusion dans le réseau cristallin.

En milieu réducteur, Fe est généralement présent sous forme de carbonates ferreux ou de sulfures. D'autre part, Isaure (2001) a mis en évidence par spectroscopie EXAFS qu'environ 40 % du Zn total était associé à des ferrihydrites. Dans un sédiment frais provenant du canal de la Scarpe (France, Nord), Piou *et al.* (2009) ont montré, à l'aide d'extractions séquentielles, que près de 65 % du Zn total et 85 % du Cd total étaient associés aux oxydes de Fe.

Les oxydes de Mn possèdent des points isoélectriques peu élevés. La charge de surface est donc généralement négative aux pH rencontrés dans les milieux naturels, ce qui favorise l'adsorption de cations. Dans un sédiment frais, en conditions anoxiques, le Mn est fréquemment reporté comme étant présent sous forme d'oxy-hydroxydes (Piou *et al.* 2009). Cependant, une part importante du Mn est également présent sous forme de carbonates (Caplat *et al.* 2005 ; Otero *et al.* 2009).

c. Les matières organiques

Les teneurs en matière organique sont dépendantes de la production autochtone et des apports allochtones du bassin versant. Dans les sédiments, les teneurs rencontrées peuvent être élevées car en conditions anoxiques leur dégradation est lente. Dans les sédiments du Nord de la France et de la Belgique, elles sont fréquemment comprises entre 5 et 10 % de la masse sèche des sédiments (Tack *et al.* 2008 ; Piou *et al.* 2009). Plusieurs études ont montré l'affinité du Cd et du Pb pour la matière organique (Lors *et al.* 2004 ; Qin *et al.* 2004). Contrairement aux oxydes de Fer et de Mn qui ne possèdent qu'un seul type de groupement fonctionnel (hydroxyle), la matière organique en possède trois principaux (les carboxyles, les hydroxyles et les amines) ce qui lui confère une forte capacité de complexation des ETM. De plus, les groupes fonctionnels hydroxyles à la surface des oxydes montrent une capacité de sorption pour une gamme de pH relativement réduite (6 et 8) (Dzombak *et al.* 1990 ; Liu *et al.* 2017) tandis que la matière organique montre des capacités de rétention significatives pour des valeurs de pH faibles (carboxyle, pH~3-5) à élevées (amine, pH~9 ; hydroxyle, pH~10) (Warren 2003).

d. Les phosphates

Les phosphates présents dans les sédiments peuvent être organiques ou inorganiques. Ils proviennent de la dégradation de la matière organique ayant lieu lors de la diagenèse précoce mais aussi de sources extérieures telles que les rejets urbains. Les phosphates ainsi libérés vont précipiter dans la zone oxydante sous forme d'apatites et s'adsorber sur les oxy-hydroxydes de Fe/Al et les argiles (Berner 1980). En conditions réductrices, les phosphates sont principalement associés au Fe sous forme de vivianite (Rothe *et al.* 2016). Les phosphates sont capables de piéger les ETM par adsorption, substitution ou précipitation. De ce fait, de nombreux travaux ont été réalisés sur l'utilisation d'amendements phosphatés pour immobiliser les ETM (Hafsteinsdóttir *et al.* 2015).

e. Les sulfures

Dans les sédiments contaminés, les sulfures jouent un rôle important dans la fixation des ETM (Di Toro *et al.* 1990). Les sulfures métalliques peuvent se former au cours des processus de la diagenèse précoce et/ou peuvent être directement rejetés dans l'environnement sous forme de sphalérite (ZnS) riche en cadmium et de galène (PbS) en lien avec les activités anthropiques (Carroll *et al.* 1998). En ce qui concerne les sulfures métalliques directement rejetés dans l'environnement, certains auteurs ont mis en évidence un comportement géochimique différent entre les éléments : Cd est resté sous forme de sulfures tandis que la galène s'est totalement

oxydée (O'Day *et al.* 2000). Dans le cas de sédiments contaminés où les sulfures métalliques sont issus d'une diagenèse précoce, Calmano et Wellershaus (1982) ont mis en évidence la présence majoritaire des ETM sous forme de composé soufrés. Dans un sédiment frais du canal de la Scarpe, des études ont mis en évidence, au moyen de mesures physiques (EXAFS ou DRX), que 73 % du Zn total était présent sous forme de ZnS (Isaure *et al.*, 2012) et qu'environ 100 % du Cd était sous forme de sulfure mixte de Zn et Fe (Huguet *et al.* 2015). Lors de l'utilisation de méthodes chimiques, comme les extractions séquentielles, les ETM liés aux sulfures et aux matières organiques sont extraits en même temps. En appliquant le protocole proposé par Tessier et Campbell (1979), Buykx *et al.* (2000) ont observé que 90 % du Cd, 50 % du Pb, et 70 % du Zn sont associés à la fraction oxydable. Lesven *et al.* (2010) ont appliqué le protocole du BCR sur des sédiments frais du canal de la Deûle (Nord, France) et ont également constaté des proportions en ETM élevées dans la fraction oxydable (80 % pour Pb et Cu et entre 50 et 60 % pour Zn et Cd 60 % de leurs teneurs totales).

f. Les argiles

Les argiles granulométriques sont des constituants majeurs des sédiments avec des tailles de particules très fines ($< 2 \mu\text{m}$) et s'associent généralement à la matière organique et aux oxyhydroxydes de fer et de Mn (Panfili *et al.* 2005). Les argiles minéralogiques possèdent des charges permanentes (substitutions isomorphiques) et des charges variables (par exemple, les groupements silanol (Si-OH)) qui leur confèrent la capacité de fixer une grande variété de cations (Pédro 1984).

1.3.3.2 Sortie d'eau des sédiments et période d'oxydation

Dans les cours d'eau et les canaux, les sédiments se trouvent majoritairement dans des conditions réductrices. Lorsqu'ils sont extraits du milieu aquatique pour être gérés à terre les conditions physico-chimiques changent drastiquement du fait de leur oxydation. En conséquence, une importante élévation du potentiel d'oxydoréduction (Eh) est observée (Caille *et al.* 2003). Ces auteurs ont observé que le potentiel d'oxydoréduction passe de -150 à +420 mV en 7 jours dans les eaux de lixiviation d'un sédiment fraîchement sorti de l'eau. Ce changement s'accompagne d'une mise en solution importante des sulfates suite à l'oxydation des sulfures (Calmano *et al.* 1993 ; Cappuyns *et al.* 2004). Ainsi, Isaure (2001) a observé une augmentation d'environ $1\ 200 \text{ mg L}^{-1}$ des sulfates dans les eaux de drainage, 2 semaines après la mise en dépôt d'un sédiment issu du canal de la Scarpe. De même, mais dans une moindre

mesure, Caille *et al.* (2003) ont montré, lors d'une expérience en batch, une augmentation des sulfates en solution de 25 mg L^{-1} à 125 mg L^{-1} durant les 30 premiers jours. En conditions réductrices, de nombreux métaux, tel que Cd, Pb, Zn et Cu sont associés aux sulfures. De ce fait, les sulfates ne sont pas les seuls éléments à passer en solution, ce qui se traduit par une augmentation importante de la conductivité des eaux de drainage (Isaure, 2001). L'oxydation des sulfures, mais aussi du Fe^{2+} en Fe^{3+} , étant des réactions productrices de protons, une diminution plus ou moins importante du pH est observée en fonction de la capacité tampon du sédiment (Calmano *et al.* 1993 ; Caille *et al.* 2003 ; Lors *et al.* 2004). Les quantités de carbonates présentes dans les sédiments et leur dissolution jouent un rôle important dans l'évolution du pH au cours de l'oxydation. Dans un sédiment pauvre en carbonates, Calmano *et al.* (1993) ont mis en évidence une diminution du pH de 3 unités en 5 jours tandis que Lors *et al.* (2004) ont observé une diminution d'environ 0,5 unité après 100 jours d'agitation sur un sédiment riche en carbonate.

Ces changements physico-chimiques ont un impact direct sur la mobilité et la spéciation des ETM (Calmano *et al.* 1993 ; Stephens *et al.* 2001 ; Isaure *et al.* 2002 ; Cappuyns *et al.* 2005 ; Piou *et al.* 2009). Cela se traduit notamment par une augmentation des concentrations en ETM dans les eaux de drainage ou dans l'eau interstitielle des sédiments. Cappuyns and Swennen (2005) ont réalisé une simulation de mise en dépôt d'un sédiment frais au laboratoire. Les auteurs ont constaté tout au long de l'expérimentation une augmentation des concentrations en Cd et Zn dans les eaux interstitielles récoltées à l'aide de bougies poreuses (rhizons). Pour Cd, non quantifiable au début de l'expérimentation, la concentration a atteint $220 \mu\text{g L}^{-1}$ 11 jours plus tard. Une augmentation de la concentration en Zn est apparue après 4 jours d'aération et les concentrations ont atteint $2\,500 \mu\text{g L}^{-1}$ après 11 jours. Lors *et al.* (2004) ont également constaté une mise en solution de Zn et de Cd. Proche de 0 au début de l'expérience, les concentrations de ces éléments ont atteint respectivement $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ et $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ dans les eaux de lixiviation après 60 jours d'agitation. L'augmentation de la mobilité des ETM du fait de l'oxydation n'a pas de durée définie. Celle-ci dépend notamment des conditions de drainage du dépôt. Tack *et al.* (1996) ont comparé l'évolution d'un sédiment maintenu sous une lame d'eau et d'un sédiment mis à sécher. Après 3 mois d'expérience, les auteurs ont observé une augmentation des concentrations de Cd, Cu, Pb, et Zn extraits à l'eau plus importante pour les sédiments séchés. Cela s'explique par un retour à des conditions réductrices et la présence de sulfures métalliques dans le sédiment maintenu sous une lame d'eau.

Suite à la mise en dépôt des sédiments, l'augmentation de la mobilité des ETM se traduit par un changement de spéciation en phase solide. Stephens *et al.* (2001) ont constaté une diminution des proportions en ETM dans la fraction résiduelle. Elles sont passées de 80 % à 40 % pour Cu, de 70 % à 50 % pour Zn, de 80 % à 20 % pour As et de 50 % à environ 15 % pour Pb sur un sédiment en conditions oxydantes depuis 12 semaines. Ces diminutions se sont faites au profit de la fraction oxydable pour Cu et As et de la fraction réductible (oxy-hydroxydes) pour Zn et Pb. La fraction oxydable des sédiments se déstabilise rapidement lors de l'aération et les ETM associés se redistribuent vers d'autres phases. Piou *et al.* (2009) ont ainsi observé *in situ* des pourcentages de Zn et Cd associés à la fraction échangeable qui sont passés respectivement de 30 à 80 % et de 10 à 70 % entre un sédiment frais et ce même sédiment après un an de dépôt. Dans un sédiment frais provenant de la réserve de Carska Bara (Serbie), Prica *et al.* (2010) ont constaté que Cu initialement associé à hauteur de 60 % à la fraction oxydable ne l'était plus qu'à 20 % après une oxydation de 18 mois. Enfin, après 2 ans de dépôt d'un sédiment frais, Isaure *et al.* (2005) ont constaté que Zn initialement associé en majorité à des sulfures (73 % du Zn total) a diminué dans cette fraction. Une association majoritaire avec Fe a été constatée par MEB-EDS et a été attribuée à des oxy-hydroxydes de Fe au vu des conditions physico-chimiques du milieu.

1.3.3.3 Facteurs influençant la mobilité des ETM au cours du vieillissement des dépôts de sédiments de curage

Après leur sortie d'eau, outre leur ressuyage², les sédiments de curage déposés à terre vont être soumis aux conditions climatiques, au développement potentiel d'une végétation spontanée et à une colonisation par de nouvelles communautés bactériennes susceptibles de modifier les conditions physico-chimiques et la mobilité des ETM.

1.3.3.3.1 Influence des conditions climatiques

D'un point de vue physico-chimique, les conditions climatiques provoquent des variations importantes de température et d'humidité, lesquelles se traduisent notamment par une alternance de cycles humectation/dessiccation et de cycles gel/dégel. Ceux-ci ont un impact direct sur la structure du sédiment, ainsi que sur la mobilité et la spéciation des ETM.

² Opération par laquelle on fait sécher

D'une manière plus générale, les cycles humectation/dessiccation augmentent l'activité biologique du sol et améliore sa structuration. La diminution de la teneur en eau après ressuyage et consolidation dans les alvéoles de dépôt peut favoriser l'apparition de fissures qui entraîne un écoulement préférentiel de l'eau (Tessier 1994). Les cycles accélèrent en outre la décomposition et la minéralisation des composés humiques les plus labiles (Mitchell *et al.* 1998). L'effet des cycles sur la dynamique microbienne du carbone et de l'azote peut par ailleurs se manifester plus d'un mois après (Fierer *et al.* 2002). Par ailleurs, ces cycles perturbent la stabilité des agrégats du sol suivant la nature et la quantité de la fraction argileuse et de la matière organique (Crosnier *et al.* 2002). Les périodes humides sont favorables à la dissolution des calcaires (P. Duchaufour 1995). Suite au séchage, le pH diminue, le carbone organique dissous augmente et la capacité d'échange cationique (CEC) diminue (Courchesne *et al.* 1995).

L'influence des conditions climatiques au travers des cycles humectation/dessiccation a été étudiée par plusieurs auteurs. Tack *et al.* (1998) ont mis en évidence le rôle de ces changements d'humidité en comparant un sédiment soumis à des cycles humectation/dessiccation et le même sédiment maintenu à saturation en eau. Ces auteurs ont observé un comportement différent selon les ETM. Au cours de la mise en place des conditions réductrices, la dissolution des oxydes de Fe et Mn a entraîné la mise en solution de Cd et Zn tandis qu'aucune différence n'a été mise en évidence pour Pb et Cu. Une fois les conditions réductrices atteintes, les concentrations pour ces quatre métaux sont plus faibles pour le sédiment saturé au regard de celles mesurées dans le cas des cycles d'humectation/dessiccation.

Piou *et al.* (2009) ont constaté *in situ* que les quantités de Fe, Cd et Zn associés à la fraction oxydable sont plus élevées en hiver qu'en été. Ceci a été expliqué par une saturation des sédiments en hiver et des conditions réductrices. Cette observation concorde avec les observations faites par Du Laing *et al.* (2007) qui ont constaté une augmentation des concentrations en Cd et Cu dans l'eau interstitielle pendant les périodes de séchage et une diminution au cours des phases de saturation. L'effet des saisons, au travers des cycles humectation/dessiccation, a également été mis en évidence par Isaure (2001) sur des dépôts de sédiments de curage récents, où un départ accentué de Cd, Cu, et Zn a été constaté dans l'eau de drainage lors de périodes de pluie suivant des périodes sèches. Dans une même succession climatique, Lions (2004) a également reporté une augmentation de Cd et Zn dans les eaux de drainage. Ces études montrent qu'il existe un lien étroit entre les cycles

humectation/dessiccation et les cycles oxydation/réduction. Lorsque les sédiments sont saturés, des conditions réductrices se mettent en place et limitent la mobilité des métaux.

Les conditions climatiques influent aussi sur le cycle de la matière organique, et plus particulièrement sur sa maturation. Les phases de sécheresse provoquent la transformation progressive des acides humiques par augmentation de l'aromaticité et perte des chaînes aliphatiques et d'une grande partie des groupements fonctionnels. En même temps, les composés les plus labiles disparaissent (Duchaufour *et al.* 2018). Les processus pédologiques qui affectent les dépôts de sédiments de curage vont conduire à la maturation de la matière organique susceptible de devenir un pool majeur dans la rétention des ETM. Ainsi, Huguet (2009) a constaté dans des sédiments témoins (non végétalisés) que 74 % du Cd est associé à des acides organiques après six mois d'expérience alors que cette association n'avait pas été identifiée dans le sédiment initial.

L'influence des cycles gel/dégel sur l'évolution des sédiments de curage déposés à terre n'a pas été étudiée à notre connaissance. Cependant, des études sur des sols ont montré que ces cycles ont une influence physique sur les constituants du sol. Effectivement, ils sont susceptibles de détériorer les agrégats du sol (Oztas *et al.* 2003) et favorisent la formation de colloïdes dans le sol (Bergendahl *et al.* 1998; Oztas *et al.* 2003). Ces colloïdes peuvent alors favoriser le transport des ETM dans l'eau interstitielle (DeNovio *et al.* 2004 ; Voroney *et al.* 2012) et augmenter la conductivité hydraulique du sol (Kim 1994). D'autre part, les cycles de gel/dégel provoquent la formation de macropores qui favorisent l'écoulement préférentiel de l'eau dans les sols (Watanabe 2017). L'importance des macropores dans la migration de l'eau et des solutés et leur relation avec le transport rapide et à longue distance des solutés vers les eaux souterraines ont été étudiées par plusieurs auteurs (Nektarios *et al.* 2007 ; Shougrakpam *et al.* 2010 ; Zhou *et al.* 2013).

Indépendamment de l'humidité, l'influence de la température sur la mobilité des ETM peut avoir un effet antagoniste. Certains auteurs mettent en évidence qu'une hausse de la température favorise la formation de complexes métalliques et la sorption des métaux réduisant ainsi leur mobilité (Alma 2000), tandis que d'autres auteurs ont constaté une augmentation de la mobilité des ETM. Ainsi, Antoniadis *et al.* (2007) ont observé des concentrations de Cd et Zn extraits au CaCl₂ plus élevées à 25°C qu'à 15°C sur des sols amendés avec des boues de station d'épuration. Les auteurs attribuent cela à un relargage des deux métaux en lien avec un accroissement à 25°C de l'activité microbienne laquelle favorise une dégradation plus rapide de la matière organique. Evangelou et Zhang (1995) ont réalisé un constat similaire sur la

mobilisation du Fe contenu dans la pyrite du fait de l'activité de certaines bactéries. Celle-ci est accrue à 32°C et à l'inverse, inhibée à 5°C.

1.3.3.3.2 Influence des végétaux et des microorganismes

Au cours du temps, les sédiments peuvent être colonisés spontanément par une végétation (Vandecasteele *et al.* 2002; Capilla *et al.* 2006) laquelle est susceptible d'affecter les conditions physico-chimiques et la mobilité des ETM (Marseille *et al.* 2000).

D'un point de vue physique, les végétaux diminuent l'énergie cinétique de la pluie. De ce fait, ils permettent de limiter l'érosion hydrique des sols et maintiennent les agrégats en place (Martinez-Mena *et al.* 2000). De plus, les racines des végétaux créent des chemins préférentiels pour l'infiltration des eaux pluviales, ce qui accélère les processus d'altérations chimiques (solubilisation, oxydation) et physiques (cycles humectation/dessiccation et gel/dégel) (Scarciglia *et al.* 2005). Au travers de leurs excréments racinaires, les végétaux modifient de manière significative leur environnement et font de la rhizosphère un environnement particulièrement complexe (Morel *et al.* 1983). Les racines peuvent modifier le pH au niveau des surfaces d'absorption selon la nature des ions prélevés par les racines. Différents mécanismes peuvent expliquer ces variations de pH, comme le maintien de l'équilibre des charges lors des échanges, le relargage d'acides organiques, la transpiration et l'exsudation racinaire (Hinsinger *et al.* 2003).

Après un an d'expérience de mise en culture sur des sédiments contaminés en conditions contrôlées, Panfili *et al.* (2005) ont observé par EXAFS que près de 50 % du Zn est toujours sous forme de ZnS dans des échantillons témoins alors que dans les échantillons végétalisés, il ne reste que 6 % du Zn sous cette forme. La présence de racines contribuerait notamment à l'oxydation des sulfures en permettant un meilleur drainage et donc une meilleure oxygénation du sédiment mais aussi, en stimulant l'activité de certaines bactéries qui puisent leur énergie dans cette oxydation. Ce processus s'accompagne d'une acidification du milieu ce qui pourrait entraîner sur le long terme une mobilisation des ETM fortement dépendante des conditions de pH (Tack *et al.* 1996). Cependant, dans les régions présentant un substrat carbonaté, telles que le Nord de la France ou la Belgique, cette acidification est généralement tamponnée par la dissolution des carbonates présents à des teneurs élevées dans les sédiments. Sur plus de 400 observations faites sur des dépôts sédimentaires en Flandres, Tack et Vandecasteele (2008) ont reporté des pH compris entre 7,0 et 8,1 avec des concentrations en CaCO₃ totaux variant entre 32 g kg⁻¹ et 133 g kg⁻¹.

Au cours de l'évolution des dépôts de sédiment, les changements drastiques des conditions physico-chimiques, notamment l'oxydation, entraînent une modification des communautés bactériennes présentes. Celles-ci passent de populations anaérobies à des populations aérobies (Vauléon *et al.* 2001). L'apparition de bactéries aérobies comme des espèces sulfo-oxydantes entraîne un relargage des ETM suite à l'oxydation des sulfures et à la diminution du pH (Isaure *et al.* 2005). Les microorganismes peuvent également engendrer l'oxydation du Fe (II) en Fe (III) (Giller, Witter, and Mcgrath 1998), provoquant ainsi la dissolution des sulfures de Fe (Audry *et al.* 2005). Les microorganismes modifient ainsi la biodisponibilité des métaux dans leur environnement du fait de l'acidification du milieu ou de l'excrétion de composés complexant les métaux. Cependant, la présence des ETM à de fortes concentrations peut avoir un effet sur les microorganismes. Giller *et al.* (1998) ont ainsi proposé trois scénarios selon la tolérance des microorganismes : (1) le processus de minéralisation de la litière peut être ralenti entraînant une accumulation de matières organiques en surface des sédiments ; (2) une diminution de la biomasse microbienne peut avoir lieu du fait de l'énergie dépensée pour développer des mécanismes de défense ou (3) un changement dans la structure des communautés peut être observé.

1.4 Disponibilité toxicologique : exposition de l'Homme aux ETM par ingestion

Dans le cadre de la gestion à terre des sédiments de curage, certains scénarios de valorisation peuvent entraîner un contact direct entre les contaminants présents dans les sédiments et l'Homme. Ce contact peut intervenir par inhalation de poussières, absorption cutanée ou ingestion (Paustenbach 2000). Dans le cas des ETM non volatils comme Cd, Cu, Pb, et Zn, la voie d'exposition majeure est l'ingestion de particules de terre et de poussières (Carrizales *et al.* 2006; Yamamoto *et al.* 2006). Les populations les plus exposées sont les enfants du fait de raisons comportementales (action de porter les mains à la bouche) et physiologiques (système nerveux plus sensible aux contaminants et pH de l'estomac plus acide) (Ruby 1999; Oomen *et al.* 2002). Les adultes peuvent aussi être concernés au travers de leurs activités professionnelles ou de loisirs. Dans le cadre d'évaluation quantitative de risques sanitaires (EQRS), en France, il est considéré qu'un enfant ingère 91 mg (voire 150 mg) de terre par jour (Stanek *et al.* 2012) tandis qu'un adulte en ingère 50 mg jour⁻¹ (Hawley 1985). Cependant ces évaluations ne font pas l'unanimité et peuvent être adaptées en fonction de l'activité exercée. Par exemple, en 2002, pour l'adulte, l'US-EPA proposait un taux d'ingestion de sol de 100 mg jour⁻¹ pour un résidant et un travailleur à l'extérieur ; un taux de 50 mg/j pour un travailleur à l'intérieur, et un taux de

300 mg jour⁻¹ pour une exposition professionnelle. Actuellement, La méthodologie nationale de gestion des sites et sols pollués considère que 100 % de la substance présente dans la matrice ingérée est absorbée dans l'organisme et est susceptible d'induire un effet toxique (Peijnenburg and Jager 2003). Pourtant, des études ont montré que la concentration totale d'un élément présent dans une matrice ingérée n'est pas représentative de l'exposition réelle (Freeman and Dill, 1996; Casteel *et al.* 1997). Effectivement, seule la fraction biodisponible du polluant est réellement assimilée par l'organisme (Paustenbach 2000). Celle-ci peut considérablement varier en fonction de la nature de la matrice (terre, poussières, eau, aliment...) (Glorennec 2006). De fait, estimer la biodisponibilité toxicologique des contaminants présents dans les sédiments et son évolution potentielle au cours du temps est une nécessité afin de mieux caractériser l'exposition des populations fréquentant les sites où sont déposés des sédiments de curage.

1.4.1 Notions de biodisponibilité et de bioaccessibilité toxicologiques

Selon la norme EN ISO 17402 (2011) relative à la matrice sol, « la biodisponibilité toxicologique est la concentration interne accumulée et/ou liée à un effet toxique. Cette définition se réfère aux concentrations internes chez les humains, les mammifères et autres organismes ». La bioaccessibilité est directement associée à l'organisme humain. Selon la norme ISO/TS 17924 (2008), « la bioaccessibilité inclut tous les procédés physiques, chimiques et microbiologiques du corps humain, du broyage dans la bouche à la dissolution dans l'intestin ». Ces deux notions sont illustrées dans la Figure 1-8. La bioaccessibilité orale correspond à la quantité d'un contaminant extraite par les fluides digestifs dans le tractus gastro-intestinal.

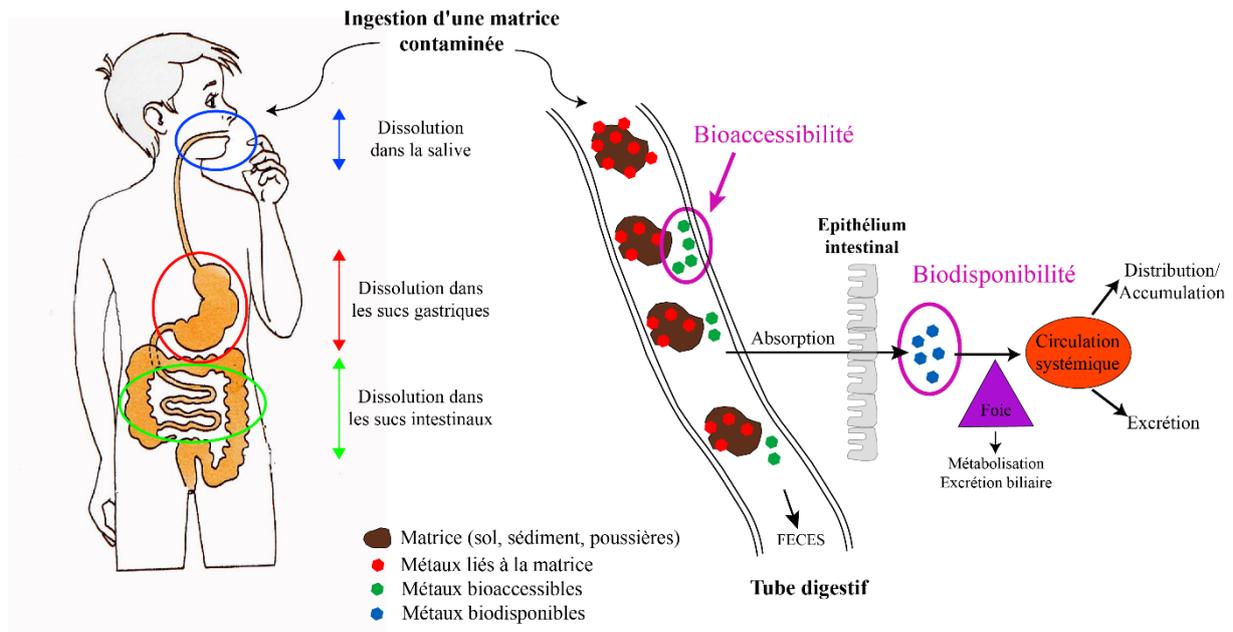


Figure 1-8 : Schématisation des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité en cas d'ingestion d'une matrice contaminée (Pelfrène, 2016)

1.4.2 Mécanismes de la digestion chez l'Homme

Le tractus gastro-intestinal se compose de différents compartiments ayant des fonctions et des compositions différentes (Tableau 1-4). De manière très simplifiée, celui-ci se compose de la cavité buccale, de l'estomac et de l'intestin, dans lesquels la composition du fluide, le pH et le temps de résidence diffèrent.

Tableau 1-4: Caractéristiques des compartiments impliqués dans le processus de digestion chez l'Homme (Caboche, 2009)

Compartiments	Surface	Longueur (m)	Temps de résidence	pH	Activités cataboliques	Effets sur la dissolution des contaminants	
Bouche	100 cm ²		Quelques secondes à quelques minutes	6,5	Polysaccharides	L'écrasement améliore par la suite la dissolution	
Œsophage	200 cm ²	0,25	Quelques secondes				
Estomac à jeun	3,5 m ²	0,025	8 à 15 minutes	1-2	Protéases, lipides	Les acides dissolvent les oxydes labiles, les sulfates et carbonates pour libérer les métaux	
Intestin grêle	Duodénum	1,9 m ²	0,35	0,5 à 0,75 heure	4-5,5	Polysaccharides, oligosaccharides, peptidases, lipases, nucléases	La matière organique du sol est dissoute et les contaminants liés à celle-ci sont libérés. Les métaux cationiques sont solubilisés par complexation avec les acides biliaires. Certains métaux sont précipités du fait du pH élevé ou de la teneur en phosphate. Absorption des contaminants libérés de la matrice sol
	Jéjunum	184 m ²	2,8	1,5 à 2 heures	5,5-7,0	Oligosaccharides, peptidases, lipases	
	Iléon	276 m ²	4,2	5 à 7 heures	7,0-7,5	Oligosaccharides, peptidases, nucléases, nucléotidases	
Colon et rectum	1,3 m ²	1,5	1 à 60 heures	7,0-8,0	Large spectre d'enzymes bactériennes		

Au cours de son parcours dans le tractus gastro-intestinal, la matrice ingérée va subir une succession de transformations du fait des modifications physico-chimiques et biologiques. Dans un premier temps, la matrice est ingérée par la bouche où le pH est compris entre 6,2 et 7,4 ; le temps de passage de la matrice varie de quelques secondes à quelques minutes. Les enzymes contenues dans la salive préparent les composés ingérés pour la digestion. En raison de son pH proche de la neutralité (6,5) et de son faible temps de résidence, ce compartiment n'a quasiment pas d'influence sur la dissolution des contaminants de la matrice sol (Oomen *et al.* 2002). Puis, la matrice traverse l'œsophage et arrive dans l'estomac où le pH à jeun varie de 1,0 à 2 suivant l'individu. Dans cet environnement acide, il est considéré que la dissolution des contaminants, notamment les éléments cationiques, est maximale (Ruby *et al.* 1999). Par la suite, le sphincter de l'estomac s'ouvre et le bol alimentaire (ou chyme) arrive dans le premier segment de l'intestin grêle (duodénum). Sous l'action des sécrétions pancréatique et biliaire, le pH augmente progressivement pour atteindre la neutralité au niveau de l'iléon (Charman *et al.* 1997). Dans ces conditions, les contaminants solubilisés sont susceptibles de précipiter, complexer ou se réadsorber avec les composés présents dans les solutions digestives ou ceux issus de la matrice ingérée (Basta *et al.* 2000 ; Oomen, 2000 ; Ruby *et al.* 1996). A ce stade, il est considéré que les contaminants qui ne sont pas dissociés de la matrice ne sont pas bioaccessibles et donc absorbables (Ruby *et al.* 1999). De ce fait, il est considéré que le passage en solution du contaminant est l'étape limitante de la biodisponibilité et que la fraction bioaccessible représente la fraction maximale du contaminant qui peut être absorbée au travers de la membrane intestinale (Ruby *et al.* 1999 ; Oomen *et al.* 2002 ; Oomen *et al.* 2006).

1.4.3 Mesures de la bioaccessibilité orale des ETM

La mesure de la biodisponibilité toxicologique nécessite le recours à des tests *in vivo* réalisés sur l'animal ou l'Homme. Ces méthodes sont souvent longues, coûteuses, difficiles à mettre en œuvre et susceptibles de poser des problèmes éthiques. De ce fait, la bioaccessibilité orale étant considérée comme l'étape limitante de l'évaluation de la biodisponibilité, de nombreux tests *in vitro* ont été développés ces 20 dernières années. Les principaux tests sont présentés dans le Tableau 1-5. Parmi ces tests, certains ne simulent que le compartiment gastrique (G) et utilisent peu de réactifs tandis que d'autres simulent également la phase gastro-intestinale (GI) et nécessitent d'utiliser des solutions digestives complexes.

Tableau 1-5 : Description des principaux tests in vitro de bioaccessibilité orale (Pelfrêne, 2016)

Méthodes	Type	Compartiments simulés	pH	T (°C)	Nourriture	Ratio L/S ^(a)	Temps de résidence ^(b)	Métaux testés	Statut de validation ^(c)
PBET	Batch	estomac	2,5	37	non	100/1	1 h	As, Pb	V / porc, singe (As, Pb)
		intestin grêle	7,0	37	non	100/1	4 h		
SBET	Batch	estomac	1,5	37	non	100/1	1 h	As, Cd, Pb	V / porc (Pb)
IVG	Batch	estomac	1,8	37	oui	150/1	1 h	As	V / porc (As)
		intestin grêle	5,5	37	oui	150/1	1 h		
US P	Batch	estomac	1,0	37	non	1000/1	2 h	Pb, Cr, As, Cd, Ni	NV
MB & SR	Batch	cavité orale	6,4	37	non	160/1	5 sec	Pb, Cr, As, Cd	C / humain (Pb)
		estomac	2,0	37	non	2160/1	2 h		
		intestin grêle	7,5	37	non	4770/1	4 h		
DIN	Batch	cavité orale	6,4	37	oui	15/1	0,5 h	As, Cd, Pb, Cr, Hg	V / porc (non publié)
		estomac	2,0	37	oui	50/1	2 h		
		intestin grêle	7,5	37	oui	100/1	6 h		
SHIME	Batch	estomac	5,2	37	oui	2,5/1	3 h	As, Cd, Pb	C
		intestin grêle	6,5	37	oui	4/1	5 h		
RIVM	Batch	cavité orale	6,5	37	non	15/1	5 min	As, Cd, Pb	C
		estomac	1,1	37	non	37,5/1	2 h		
		intestin grêle	5,5	37	non	97,5/1	2 h		
TIM	Dynamique	cavité orale	5,0	37	non	5/1	5 min	As, Cd, Pb	C
		estomac	2,0	37	non	30/1	1,5 h		
		intestin grêle	7,2	37	non	51/1	6 5		
AOAC	Batch	estomac	1,12	20	non	150/1	16 h	Cu, Zn, Mn, Fe, Al	NV

Les notions de biodisponibilité/bioaccessibilité ont été initialement établies pour la matrice sol et peuvent être appliquées sur d'autres matrices, notamment sur les sédiments (Wragg *et al.* 2011). A ce jour, très peu de travaux ont été effectués sur la matrice sédiment contrairement à la matrice sol. De ce fait, un état des connaissances sur les facteurs influençant la bioaccessibilité dans la matrice sol est présenté ci-dessous afin de mieux comprendre, par la suite, le comportement des ETM dans la matrice sédiment.

1.4.4 Facteurs influençant la fraction bioaccessible des ETM dans les sols

La bioaccessibilité orale correspond à la quantité d'un contaminant extraite par les fluides digestifs dans le tractus gastro-intestinal. D'un point de vue chimique, cela dépend de la solubilité et de la mobilité des contaminants étudiés dans l'environnement physico-chimique du système gastro-intestinal. En conséquence, la bioaccessibilité des ETM est fonction des conditions d'extraction du test *in vitro* choisi mais aussi, de la composition et de la spéciation des ETM dans la matrice ingérée.

Le pH est un paramètre clé car il influe directement sur la solubilité des éléments métalliques. A l'exception de As, Cr, Mo, Se, et V, plus le pH est faible plus la solubilité des ETM est importante (Adriano, 2001). De ce fait, l'influence du pH et son ajustement dans les différents compartiments du test utilisé ont fait l'objet de diverses études (Ruby *et al.* 1996 ; Oliver *et al.* 1999; Oomen *et al.* 2002 ; Pelfrêne *et al.* 2011). Il a été montré que la répétabilité et la

reproductibilité des tests nécessitaient d'ajuster le pH (Wragg *et al.* 2011). De nombreux auteurs ont observé une diminution de la fraction solubilisée des ETM comme Cd, Co, Hg, Pb, Sr, et Zn lors du passage de la phase G vers la phase GI, alors que pour As, Cr, Cu et Ni, la diminution est moins importante, voire plus élevée dans la phase intestinale. Cette diminution de la bioaccessibilité est expliquée par des processus de précipitation, de réadsorption et/ou de complexation induits par l'augmentation du pH, proche de la neutralité dans la phase GI (Ruby 1999 ; N. Basta et Gradwohl 2000 ; Oomen *et al.* 2002 ; Stewart *et al.* 2003 ; Poggio *et al.* 2009 ; Roussel *et al.* 2010 ; Pelfrène *et al.* 2011 ; Koch *et al.* 2013). Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du rapport Solide/Liquide (S/L) sur l'extraction des ETM et ont ainsi mis en évidence que plus ce rapport est élevé, plus le risque de sous-estimer la bioaccessibilité est important (Yang *et al.* 2003 ; Brandon *et al.* 2006 ; Drexler et Brattin 2007). Cependant, pour des rapports supérieurs à 100/1, proche des conditions physiologiques d'un enfant (Oomen *et al.* 2006), peu de différences ont été observées sur le sol de référence NIST 2710 (Hamel, *et al.* 1998). D'autres paramètres comme le mode d'agitation (Ruby *et al.* 1996 ; Drexler et Brattin 2007 ; Yang *et al.* 2016), le mode de séparation à l'issue de l'extraction (Van de Wiele *et al.* 2007) ou la composition des solutions digestives sont reportés comme pouvant influencer la bioaccessibilité des ETM (Oomen *et al.* 2003 ; Wragg *et al.* 2003 ; Koch *et al.* 2013).

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont démontré que les principaux paramètres du sol qui contrôlent la bioaccessibilité des ETM sont les concentrations pseudo-totales en ETM, leur spéciation, le pH, les minéraux carbonatés, la matière organique, les concentrations de P, d'oxydes de Fe, Mn et Al et les teneurs en argile et limons (Ruby 2004 ; Basta *et al.* 2005 ; Denys *et al.* 2007 ; Fairbrother *et al.* 2007 ; Roussel *et al.* 2010 ; Pelfrène *et al.* 2012). La bioaccessibilité orale des ETM dépend également de leur spéciation chimique (Ruby *et al.* 1996 ; Ruby 1999 ; Denys *et al.* 2009 ; Pelfrène *et al.* 2011) et de leur distribution en phase solide (Denys *et al.* 2007 ; Wragg and Klinck 2007 ; Pascaud *et al.* 2014 ; Reis *et al.* 2014) et du mode de gestion des sols qui influe sur les paramètres physico-chimiques de la matrice (Poggio *et al.* 2009 ; Pelfrène *et al.* 2013 ; Pelfrène *et al.* 2015). De nombreux auteurs ont établi des modèles statistiques dans le but de prévoir la bioaccessibilité des ETM à partir soit de leurs concentrations pseudo-totales et des paramètres physico-chimiques des sols (Wragg and Klinck 2007 ; Poggio *et al.* 2009 ; Roussel *et al.* 2010 ; Appleton *et al.* 2012 ; Appleton *et al.* 2013 ; Cave *et al.* 2015 ; Pelfrène *et al.* 2012), soit des concentrations en ETM présents dans les différentes fractions des extractions séquentielles (Caboche . 2010 ; Sialelli *et al.* 2010). Enfin, des modèles linéaires ont également été proposés à partir des concentrations extraites à l'aide d'extractions simples comme avec

l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide citrique, l'EDTA ou le DTPA (Waterlot *et al.* 2017; Rodrigues *et al.* 2018). Cependant, ces modèles sont souvent limités à un type de sol ou une zone géographique donnés et donc difficilement généralisables (Zhu *et al.* 2016).

1.5 Bilan bibliographique et objectifs de la thèse

1.5.1 Bilan de la synthèse

La gestion des sédiments de curage et de dragage est une problématique complexe puisqu'elle s'inscrit à l'interface de plusieurs enjeux environnementaux et socio-économiques. La volonté de développer le transport fluvial, la continuité écologique des cours d'eau, la valorisation des sédiments déposés à terre et la préservation des ressources naturelles non renouvelables font notamment partie de ces enjeux.

La synthèse bibliographique a montré que les modes de gestion des sédiments extraits des cours d'eau diffèrent selon les gestionnaires. Concernant les Voies Navigables de France, la mise en dépôt à terre reste l'exutoire privilégié pour la quasi-totalité des gisements disponibles. D'un point de vue règlementaire, les sédiments sont considérés comme des déchets lorsqu'ils sont extraits du milieu aquatique. Ceci impose donc aux gestionnaires d'évaluer leur dangerosité intrinsèque ainsi que l'innocuité environnementale des usages en cas de valorisation. Faute de seuils règlementaires propres aux sédiments dans la législation relative aux déchets, la valorisation des gisements non dangereux est possible lorsque leur caractère inerte est vérifié (cf. arrêté du 12/12/14) ou alors lorsque leur conformité est validée au regard du référentiel national applicable aux matériaux alternatifs (SETRA, 2011). Quoiqu'il en soit, la caractérisation de la dangerosité et la vérification de l'innocuité environnementale des sédiments sont réalisées préalablement aux opérations d'élimination ou de valorisation à terre afin de s'assurer de l'absence d'impacts des scénarios de gestion.

De nombreux auteurs ont mis en évidence que la mise à terre des sédiments engendre une évolution de la mobilité des ETM du fait de l'oxydation des sédiments initialement réduits (Tack *et al.* 1996; Caille *et al.* 2003 ; Cappuyns *et al.* 2004 ; Cappuyns *et al.* 2005 ; Isaure *et al.* 2005). Si cette mobilité augmente dans un premier temps, son évolution sur le long terme est dépendante des conditions climatiques et bio-physico-chimiques de la matrice sédimentaire, et de la spéciation des ETM. D'une façon générale, les recherches ont porté sur les modifications physico-chimiques des sédiments et la mobilité des ETM pendant la phase

d'oxydation (Stephens *et al.*, 2001 ; Caille *et al.*, 2003 ; Cappuyns *et al.*, 2004 ; Isaure *et al.*, 2005 ; (Lions *et al.* 2007, 2010), sur l'évolution à long terme de la spéciation des ETM en lien avec les facteurs abiotiques (Singh *et al.*, 1998 ; Piou *et al.*, 2009) et l'impact de la végétation sur la disponibilité environnementale des ETM (Meers *et al.* 2005 ; Panfili *et al.* 2005 ; Tack et Vandecasteele 2008 ; Huguet *et al.* 2015). Néanmoins, si de nombreuses études se sont intéressées au comportement environnemental des ETM dans les sédiments déposés à terre, aucune ne tient compte de l'évolution de la disponibilité toxicologique. D'autre part, les méthodes d'analyses utilisées pour étudier l'évolution de la disponibilité environnementale sont souvent des mesures directes des concentrations en ETM des eaux de drainage et/ou de la solution du sol, mais aussi des tests écotoxicologiques. Ces méthodes ont l'avantage d'être réalistes mais elles reflètent la disponibilité ou la biodisponibilité des ETM à cet instant précis, dans des conditions physico-chimiques précises. Hors ces conditions évoluent constamment et chaque espèce est plus ou moins tolérante au stress. De ce fait, ces tests permettent de juger de l'innocuité environnementale d'un sédiment à un instant donné et ne renseignent pas sur son évolution liée aux facteurs bio-physico-chimiques. Le recours à des méthodes d'extractions chimiques simples et séquentielles apporte une vision plus globale des changements de spéciation des ETM au cours du temps et permet, de ce fait, d'être conservateur vis-à-vis du risque que peut présenter cette matrice.

1.5.2 Objectifs et démarche de la thèse

L'objectif général de la thèse est d'étudier les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn dans des sédiments fluviaux gérés à terre et leur évolution au cours du temps et ceci depuis leur sortie d'eau. Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxydation des sédiments lors de leur sortie d'eau engendre une augmentation de la mobilité des ETM au détriment des fractions non mobiles (figure 1-9 **A**). Puis, en fonction des caractéristiques du sédiment et des conditions de dépôt (confiné ou non), il existe différentes voies de transfert des ETM vers les compartiments environnementaux et l'Homme. Se pose alors la question de l'évolution au cours du temps de la (bio)-disponibilité des ETM en lien avec les caractéristiques physico-chimiques de la matrice et les facteurs abiotiques et biotiques des sites de dépôt. (Figure 1-9 **B**).

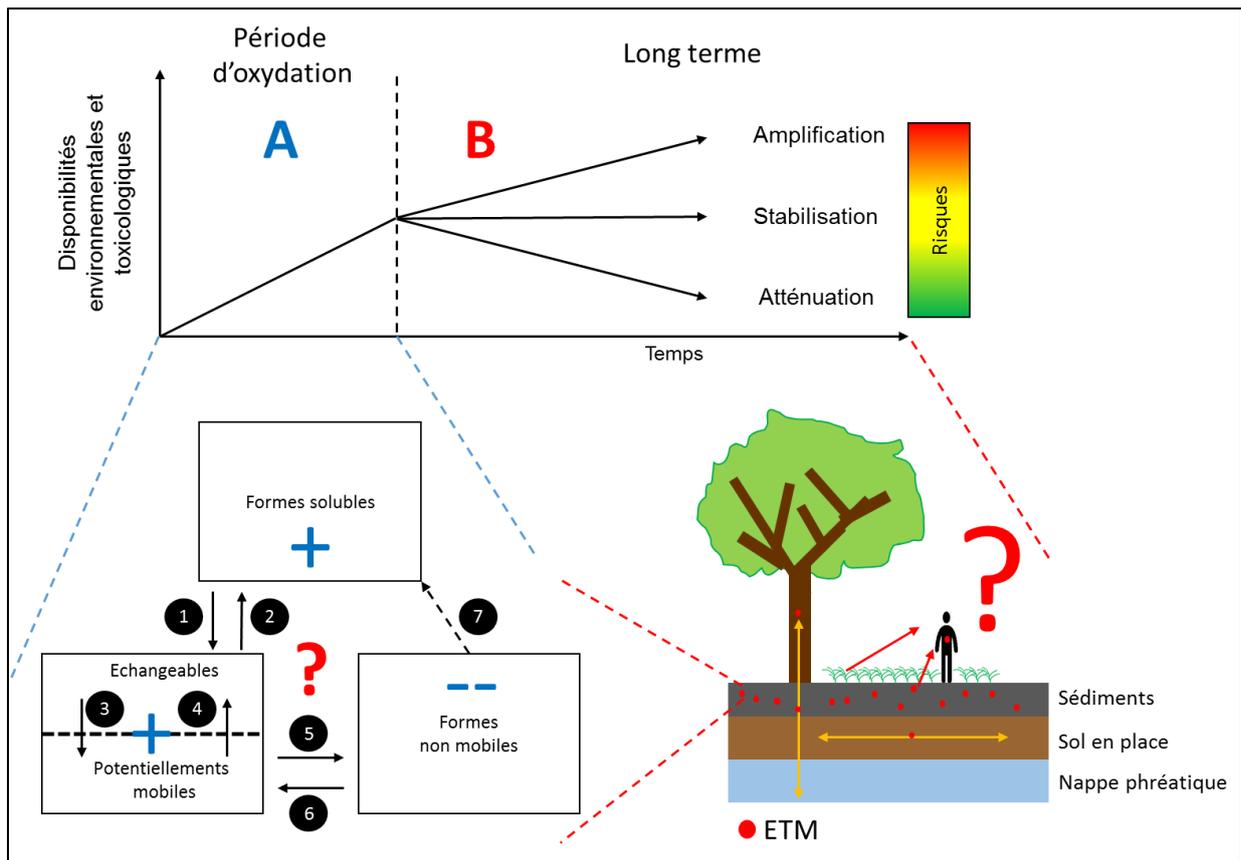


Figure 1-9 : Représentation de l'objectif général de la thèse. Comment évoluent au cours du temps les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM dans des sols issus de sédiments ? 1 : adsorption, 2 : désorption, 3 : fixation, 4 : solubilisation, 5 : (co)précipitation, 6 : altération/minéralisation, 7 : mobilisation. Flèches oranges : voies de transfert vers l'environnement ; flèches rouges : voies d'exposition pour l'Homme.

Plusieurs expérimentations ont été mises en œuvre à différentes échelles spatiales et temporelles afin de répondre aux questions ci-dessous :

- les caractéristiques intrinsèques des sédiments fluviaux engendrent-elles **une variabilité des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM** ? Si tel est le cas, **quels sont les paramètres d'influence** ? Pour répondre à cette interrogation, des investigations ont été menées sur une sélection de 12 sites de dépôt des VNF, en région Hauts-de-France, présentant un gradient de contamination, des âges différents et des compositions physico-chimiques contrastées (**chapitre 3**) ;
- **les facteurs abiotiques et biotiques engendrent-ils une variabilité spatiale des disponibilités environnementales et toxicologiques à l'échelle d'un site de dépôt** ? Ceci a été étudié sur un ancien site de dépôt de sédiment (**chapitre 4**) ;
- **l'installation d'un couvert végétal influence-t-elle les disponibilités environnementales et toxicologiques des polluants** ? Afin de répondre à cette

question, une expérimentation en conditions non contrôlées a été mise en place sur un sédiment contaminé, végétalisé ou non (chapitre 5);

- **les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn évoluent-elles au cours du temps ?** *Une expérimentation de vieillissement accéléré d'un sédiment dans des conditions contrôlées a été mise en place à cet effet (chapitre 5).*

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

2.1 DEMARCHE EXPERIMENTALE	45
2.2 LES MATRICES ETUDIEES	46
2.2.1 SEDIMENTS DEPOSES A TERRE DANS LES SITES DE GESTION DU NORD DE LA FRANCE	46
2.2.2 SEDIMENTS DU SITE DE GESTION DE FRESNES-SUR-ESCAUT	51
2.2.3 SEDIMENT FRAIS DE FLERS-EN-ESCREBIEUX	52
2.3 LES EXPERIMENTATIONS MISES EN PLACE	55
2.3.1 EXPERIMENTATION EN MESOCOSME	55
2.3.2 EXPERIMENTATION DE VIEILLISSEMENT ACCELERE AU LABORATOIRE	57
2.4 LES DETERMINATIONS ANALYTIQUES	59
2.4.1 PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DES SEDIMENTS ETUDIES	59
2.4.2 ANALYSES STATISTIQUES	70
2.4.3 CARTOGRAPHIE	71

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

2.1 Démarche expérimentale

Le travail de thèse s'articule autour de quatre expérimentations visant à étudier les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb, et Zn dans des sols issus de sédiments fluviaux, et ceci à différentes échelles spatiales et temporelles (Figure 2-1).

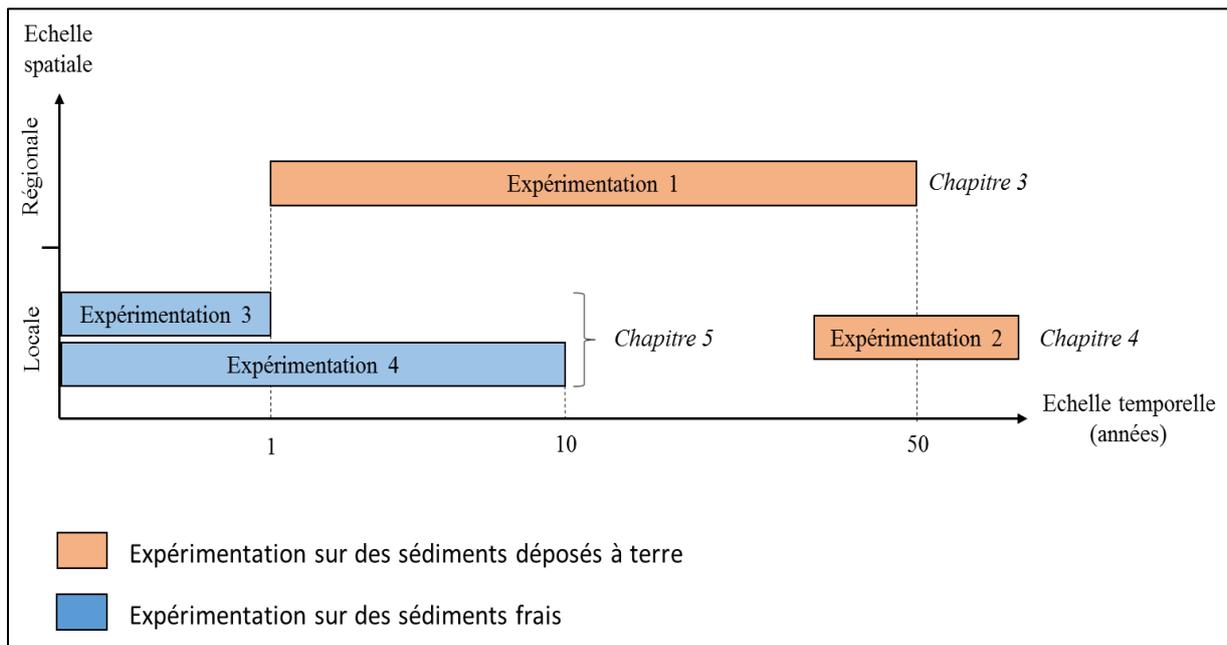


Figure 2-1 : Articulation des quatre expérimentations réalisées dans le travail de thèse

La première expérimentation a porté sur la caractérisation physico-chimique de sédiments mis en dépôt par les VNF dans le Nord de la France et sur l'évaluation des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM et ceci, en tenant compte du degré de contamination des sédiments et de l'âge du dépôt (de 1 à 50 ans).

La deuxième expérimentation a été effectuée sur un site de gestion créé il y a 50 ans sur la commune de Fresnes-sur-Escaut avec pour objectif d'étudier la variabilité spatiale des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM et son incidence en termes d'échantillonnage et d'intégration de ces notions dans les méthodes d'évaluation des risques environnementaux et sanitaires.

Les deux autres expérimentations (3 et 4) ont porté sur un sédiment frais prélevé dans le canal de la Haute-Deûle, à Flers-en-Escrebieux. Plus spécifiquement, l'expérimentation 3 a porté sur l'étude des disponibilités environnementale et toxicologique des ETM au cours de la première

année de dépôt avec l'installation d'un couvert végétal tandis que l'expérimentation 4 avait pour objectif d'étudier au laboratoire l'évolution temporelle des disponibilités des ETM en mettant en place un protocole de vieillissement accéléré, ceci dans l'optique de simuler 10 ans de mise en dépôt.

2.2 Les matrices étudiées

2.2.1 Sédiments déposés à terre dans les sites de gestion du Nord de la France

Depuis plus de 50 ans, faute de filières de valorisation et/ou de traitements économiquement viables, la principale voie de gestion des sédiments dragués par VNF est la mise en dépôt dans des sites de stockage le long des voies navigables. A ce jour, le Nord de la France compte 183 sites de gestion de sédiments (SGS ; Figure 2-2).

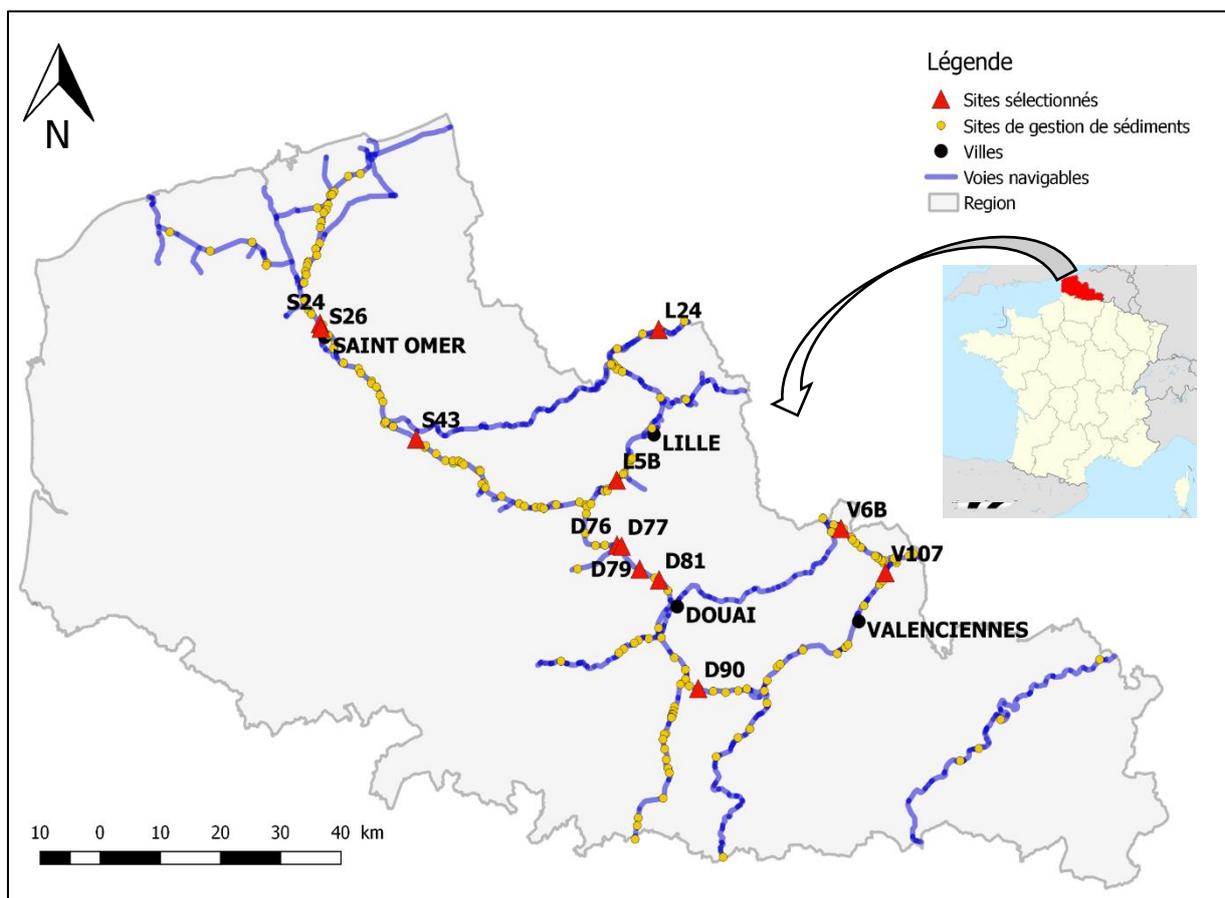


Figure 2-2 : Localisation fournie par les VNF pour des sites de gestion de sédiments localisés en région Hauts-de-France.

Dans le but d'étudier les paramètres physico-chimiques des sédiments déposés à terre et leur influence sur les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM, une stratégie d'échantillonnage des anthroposols a été mise en place sur une sélection de sites. Les critères retenus pour la sélection de ceux-ci étaient leur répartition spatiale de façon à intégrer une diversité de conditions environnementales (nature des sols, pressions anthropiques...), une gamme de contamination en ETM des sols et des âges de dépôt différents. La Figure 2-3 décrit les différentes étapes de la stratégie d'échantillonnage stratifié des sols développés sur des dépôts de curage. La première, a consisté à sélectionner, sur la base des données fournies par les VNF, des sites de gestion de sédiments (SGS) identifiés comme présentant une contamination en Cd et Pb à leur surface. Ainsi, pour chaque SGS, les VNF disposent d'un état des lieux réalisé dans le cadre du Schéma Directeur Régional des Terrains de Dépôts (SDRTD). Ont été considérés comme contaminés les dépôts présentant des concentrations en Cd et Pb supérieures au seuil S1 fixé par l'arrêté du 9 août 2006 (respectivement 2 et 100 mg kg⁻¹ de matière sèche sur la fraction granulométrique inférieure à 2 mm). Sur la base de cette considération, 17 sites ont été sélectionnés et ont fait l'objet de prélèvements de sol dans le cadre du présent travail. Au total, 162 échantillons de surface (correspondant à la population statistique) ont été prélevés avec une tarière gouge manuelles (0-20 cm) selon deux modes opératoires. Pour 15 sites anciens (dernier dépôt de sédiments réalisé il y a plus de 10 ans), l'échantillonnage des sols a privilégié les zones connues comme contaminées (146 échantillons) tandis que pour les deux sites récents (dernier dépôt effectué il y a moins de 2 ans), et pour lesquels aucune donnée n'était disponible dans la base de VNF, l'échantillonnage a été réalisé de manière aléatoire à raison d'un échantillon composite (n = 3) par hectare (soit 16 échantillons au total).

A partir de ces 162 échantillons de sédiments, considérés indépendants au regard de la variabilité intra-site de la contamination, une seconde sélection a été effectuée en deux temps : d'abord afin d'écarter les échantillons qui ne présentaient pas une contamination suffisante pour mener les expérimentations, puis, dans le but de disposer d'un nombre d'échantillons raisonnable pour étudier les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM. Dans cette démarche ultime, il a été veillé à ce que les échantillons sélectionnés présentent des caractéristiques physico-chimiques contrastées représentatives de la population de départ (Figure 2-4). Sur les 167 échantillons prélevés en surface des sols, 113 présentaient des concentrations en Cd et Pb supérieures au seuil S1. Ces 113 échantillons correspondent à la population cible. Par la suite, une classification ascendante hiérarchique (CAH) a été effectuée en tenant compte des paramètres suivants : pH, teneurs en carbonates totaux, carbone organique total et

concentrations pseudo-totales en Cd et Pb. Les échantillons ont été classés en fonction de leur dissimilarité ; la méthode de troncature utilisée a été celle de Ward afin de minimiser la variabilité intra-classe des paramètres. La CAH a permis de différencier 5 groupes homogènes d'effectifs différents dans lesquels le barycentre de chaque groupe a été conservé. Puis, de manière aléatoire, des échantillons ont été exclus dans chacun des groupes en conservant leurs proportions. L'exclusion s'est poursuivie jusqu'à ce que l'un des groupes atteigne un effectif de 5 échantillons afin de pouvoir effectuer des statistiques. A l'issue de cette stratégie d'échantillonnage stratifiée, 67 échantillons répartis sur 12 sites, localisés sur la figure 2-2 (5 sites ont été écartés fautes de contamination suffisante), ont été retenus pour étudier les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM.

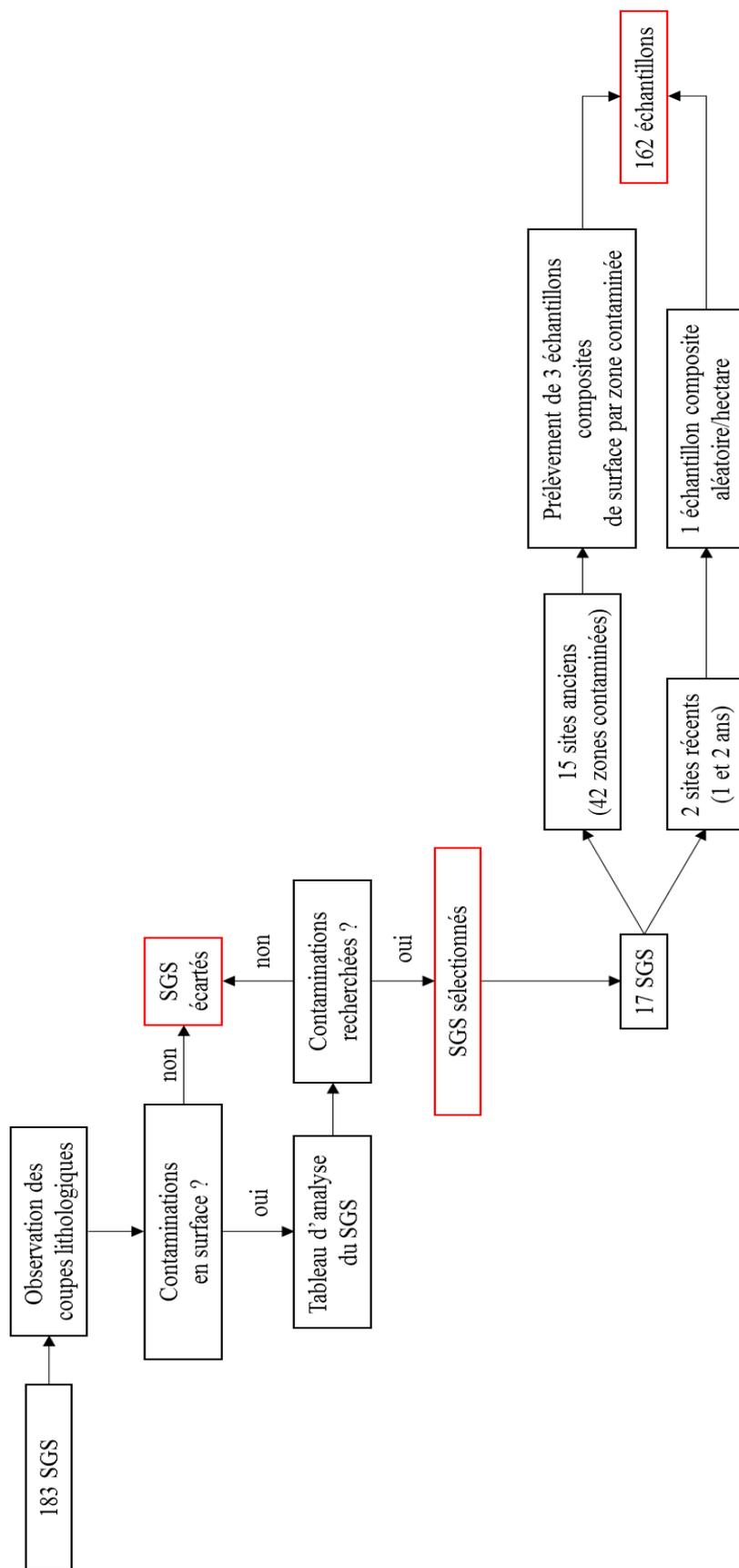


Figure 2-3 : Première étape de la stratégie d'échantillonnage stratifié

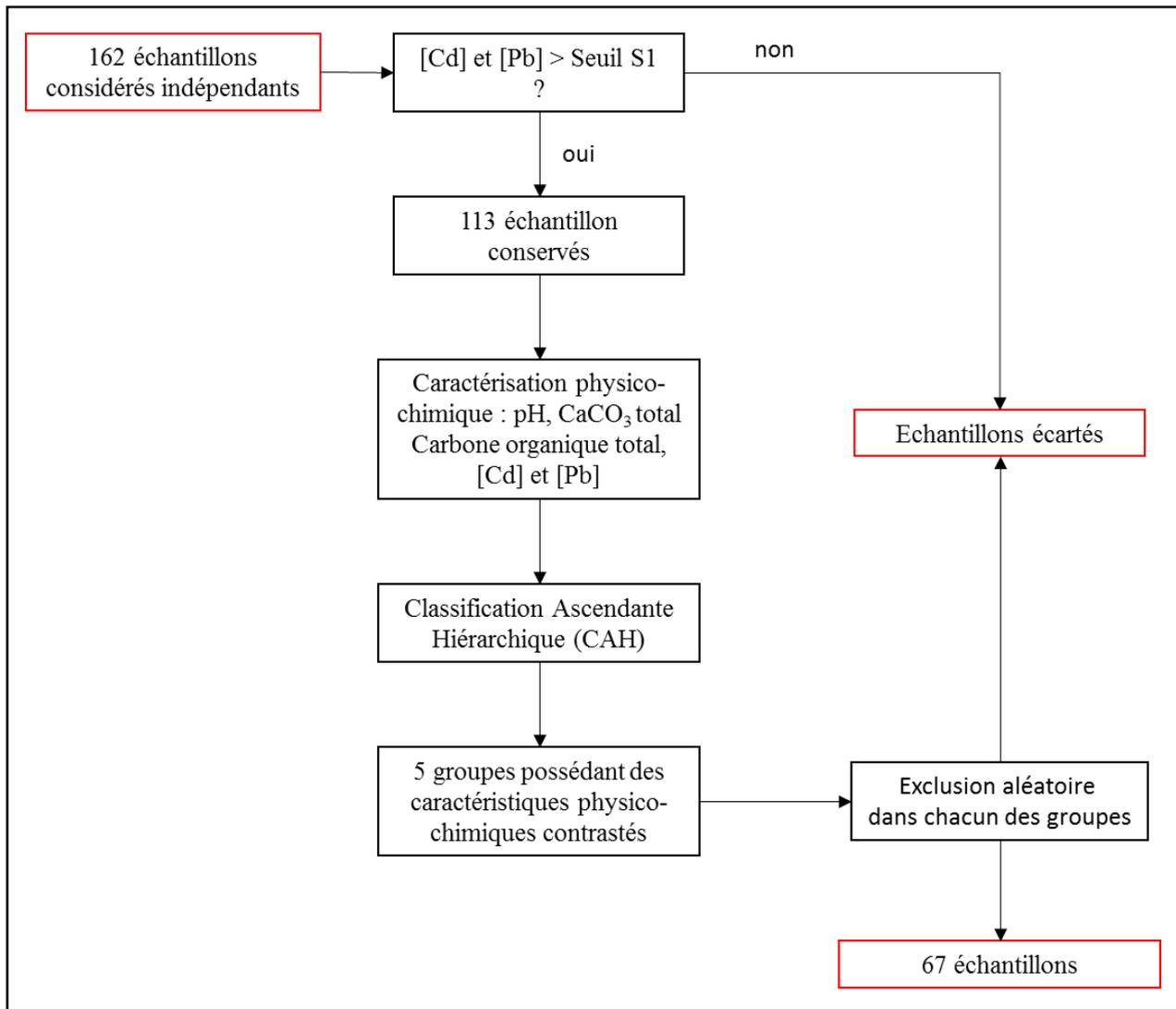


Figure 2-4 : Seconde étape de la stratégie d'échantillonnage stratifié

Bien que ces 67 échantillons soient considérés comme indépendants, les caractéristiques générales des 12 sites en question sont présentées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Caractéristiques des 12 SGS échantillonnés

SGS	Age du dernier dépôt (en année)	Provenance du dernier dépôt	Surface du site (en ha)	Nombre de prélèvements retenus
D76	21	Canal de Lens	2,7	5
D77	51	Mise grand gabarit Haute Deûle	9,3	7
D79	51	Déblais canal Haute Deûle	3,9	5
D81	21	Mise à grand gabarit Deûle	1	5
D90	51	Mise à grand gabarit Sensée	9,4	5
L24	22	terre et boue Lys	3,5	7
L5B	46	Deûle	1	5
S24	2	Aa canalisé	16,3	8
S26	1	Aa canalisé	11	4
S43	49	Canal d'Aire mise grand gabarit	2,7	5
V107	28	Fresnes	25	6
V6B	10	Scarpe	29	5

2.2.2 Sédiments du site de gestion de Fresnes-sur-Escaut

Le site de gestion étudié est localisé sur le territoire de Fresnes-sur-Escaut (région Hauts-de-France ; Lambert II carto : X= 688850 m Y= 2604230 m). Ce terrain, d'une superficie de 25 hectares, a été créé en 1978 et a fait l'objet de deux dépôts successifs : un premier, en 1978 constitué de dépôts limoneux et sableux issus du curage et de l'élargissement du bief de Fresnes (200 000 m³) et un second, en 1989 composé de vases issues du dragage d'entretien du bief de Fresnes (20 000 m³). Ce terrain est caractérisé par la présence d'une zone humide, d'un boisement nitrophile et humide, d'une peupleraie, d'une pépinière et d'une parcelle utilisée pour un essai de phytostabilisation mené par l'INERIS (Figure 2-5). Actuellement, ce terrain est utilisé comme zone de chasse et est accessible au public. Ce terrain est destiné à devenir un espace naturel. Le site est classé ZNIEFF de type 1 pour le marais de Condé sur l'Escaut et ZNIEFF de type 2 pour les basses vallées de l'Escaut.

Les investigations commanditées par VNF ont mis en évidence en juillet 2007 une contamination de surface (0-20 cm) en As (jusqu'à 67 mg kg⁻¹), Cd (jusqu'à 12 mg kg⁻¹), Pb (jusqu'à 1200 mg kg⁻¹), et Zn (jusqu'à 9300 mg kg⁻¹). La diversité des habitats floristiques, la

forte contamination en ETM des sols, la présence d'habitations aux abords du terrain et son accessibilité à la population ont été les critères déterminants dans le choix de ce site d'étude.

Le site d'étude a été échantillonné selon un maillage de 75 x 75 m en considérant le centroïde de chaque maille (Figure 2-5). Les prélèvements ont été effectués le 1^{er} mars 2018 sur une profondeur de 0-20 cm et ceci à l'aide d'une tarière gouge manuelle afin que chaque prélèvement élémentaire représente le même poids pondéral dans l'échantillon composite. Chaque prélèvement correspond à un échantillon composite constitué de 3 prélèvements réalisés sur une surface de 10 m² autour du centroïde. La partie sud-est du terrain a été exclue de l'échantillonnage car inondée.

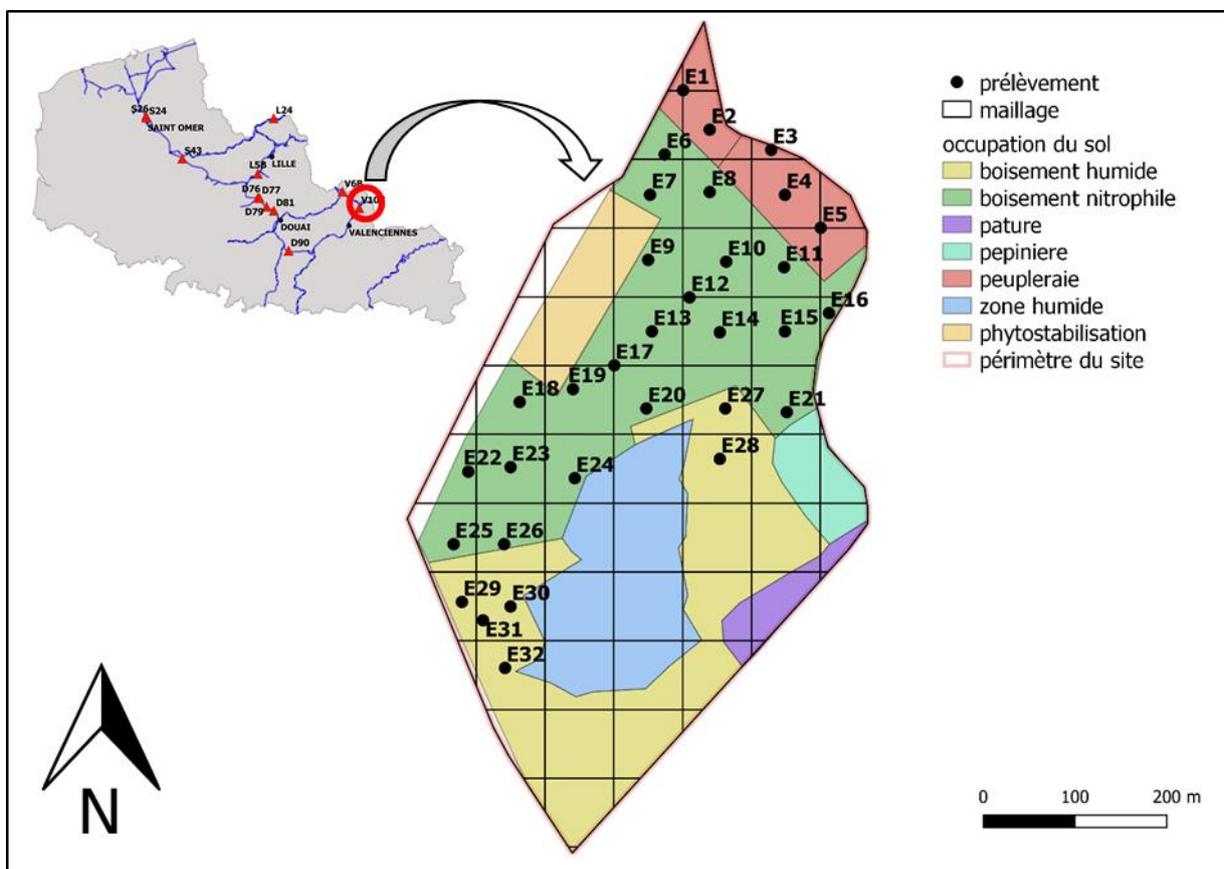


Figure 2-5: Localisation des points de prélèvement sur le site de Fresnes-sur-Escaut

2.2.3 Sédiment frais de Flers-en-Escrebieux

Le sédiment utilisé provient d'un bassin de revirement situé sur le canal de dérivation de la Scarpe au sein de l'Unité Hydrographique Cohérente 6 (UHC, Figure 2-6). Cette portion du canal a été retenue car, bien que s'ensavonnant rarement, les sédiments sont parmi les plus

contaminés en ETM de la région du fait des activités minières et métallurgiques anciennes (Bassin minier, Metaleurop Nord) ou encore en activité (raffinerie de zinc et d'indium Nyrstar).

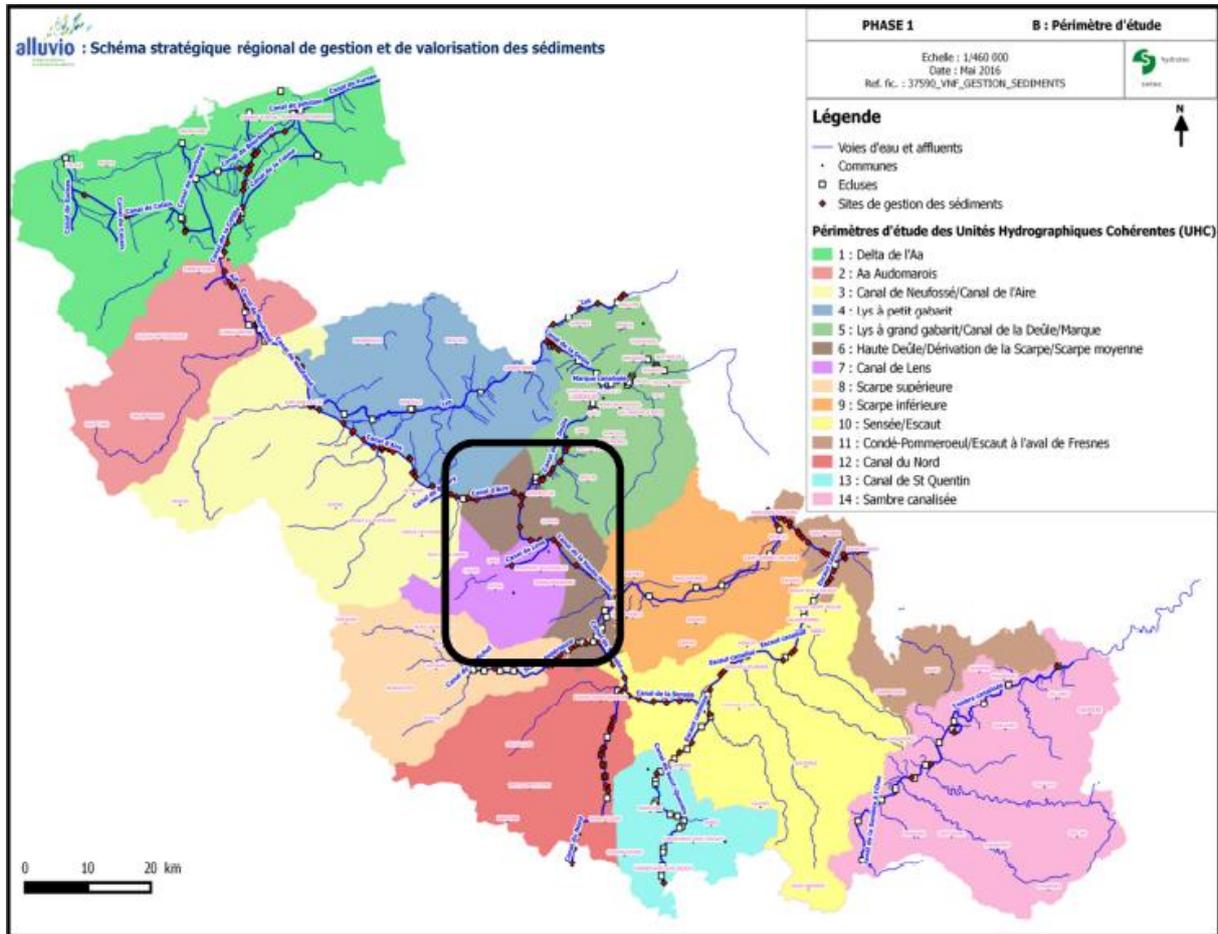


Figure 2-6 : Localisation de l'UHC 6 dans le Nord de la France. Source : VNF

Pour effectuer les expérimentations, 1000 kg de sédiments brut ont été prélevés le 10 octobre 2017 avec une tarière à clapet depuis une embarcation motorisée par une entreprise mandatée par VNF (Figure 2-7). Les sédiments ont été conditionnés et conservés dans des seaux hermétiques d'une contenance de 30 L.



Figure 2-7 : Localisation et échantillonnage du sédiment dans le bassin de revirement de Flers-en-Escrebieux

Ces sédiments faisant l'objet d'un plan de gestion dans le cadre d'un dragage prévu en 2021, une caractérisation physico-chimique du sédiment préalable a été réalisée par le laboratoire EUROFINS en octobre 2016. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2-2. Ce sédiment présente une texture limoneuse légèrement sableuse et une contamination importante en Cd, Pb et Zn, et, dans une moindre mesure, en Cu et Hg. Conformément à la réglementation applicable aux déchets, afin de statuer sur le caractère inerte et dangereux des sédiments, des essais de lixiviation des contaminants ainsi que des tests écotoxicologiques (Cf. figure 1-3) ont notamment été réalisés. Les résultats de ces essais n'ont montré aucun dépassement réglementaire concernant les ETM étudiés (Cd, Pb et Zn) dans les lixiviats et les essais écotoxicologiques ont conclu que ce sédiment était non écotoxique au regard de la propriété de danger HP14. Ce sédiment est jugé non dangereux et non inerte (dépassement dans les lixiviats des concentrations en antimoine).

Tableau 2-2: Paramètres physico-chimiques du sédiment issu du bassin de revirement de Flers-en-Escrebieux

Fractions granulométriques	Pourcentage massique sur matière sèche
< 2 µm	4,78%
2 -20 µm	29,78%
20 -50 µm	33,76%
50 -200 µm	24,11%
200 -2000 µm	8,16%

Paramètre	Unité	Echantillon	Seuil S1*
Matière sèche	% PB.*	47,1	
Arsenic		21,4	30
Cadmium		26,3	2
Chrome		28,8	150
Cuivre		133	100
Nickel	mg kg	14,7	50
Plomb	MS	635	100
Zinc		6820	300
Mercure		3,4	1
HAP totaux*		11	22,8
PCB totaux*		0,03	0,68

*S1 : seuils fixés par l'arrêté du 9 août 2006 ; PB : poids brut ; HAP totaux = Σ : 16 molécules analysées ; PCB totaux = Σ 7 molécules prioritaires

2.3 Les expérimentations mises en place

Deux séries d'expérimentations ont été mises en place en conditions non contrôlées en milieu extérieur en utilisant le sédiment de Flers-en-Escrebieux. La première, avait pour objectif d'étudier les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM au cours de la première année de dépôt dans des conditions drainantes et ensuite lors de l'installation d'un couvert végétal. Dans la seconde série d'expérimentations, deux protocoles de vieillissement accéléré ont été mis en œuvre au laboratoire avec pour objectif d'étudier leur impact sur les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM.

2.3.1 Expérimentation en mésocosme

Dans le but d'étudier l'évolution des sédiments gérés à terre lors de la première année de mise en dépôt et l'influence de l'installation d'un couvert végétal sur les disponibilités

environnementales et toxicologiques des ETM, une expérimentation en mésocosme (Expérimentation 3) en extérieur a été mise en place. Pour cela, 6 bacs d'une contenance de 80 L ont été percés pour évacuer l'eau du sédiment fraîchement curé et les eaux pluviales. Ce drainage a été favorisé par la pose dans le fond de chacun des bacs d'une couche de 5 cm de graviers de silex. Pour éviter toute contamination des eaux de drainage, les graviers ont été préalablement rincés plusieurs fois à l'acide chlorydrique (1 M) puis, à l'eau osmosée jusqu'à mesurer un pH neutre dans l'eau de rinçage. Au-dessus de cette couche de graviers, un géotextile a été placé afin d'éviter la perte de particules sédimentaires, puis 60 kg de sédiments frais ont été placés dans chacun des bacs, le 21 novembre 2017. Chacun des bacs a également été équipé : (1) d'un réservoir, placé en dessous, permettant de récupérer les eaux de percolation et (2) d'une bougie poreuse (Rhizons 0,6 μm) pour prélever la solution du sol sur les 10 premiers centimètres du sol. La Figure 2-8 présente le dispositif expérimental avant et après ressuyage/dessiccation des sédiments.



Figure 2-8 : Dispositif expérimental en mésocosme avant et après séchage des sédiments

Après 5 mois (11 avril 2018), 4,5 g de semences de *Lolium perenne* L (Ray-grass anglais) ont été semées sur la moitié des bacs (un triplicat végétalisé «V+» et un autre non végétalisé «V-»). Ce modèle végétal a été choisi car il est couramment utilisé dans les laboratoires de recherche. Le suivi de cette expérimentation a consisté à effectuer des prélèvements de sédiment en surface (0-5 cm) et la solution du sol à l'aide des bougies poreuses et ceci, à différents pas de temps : 2 semaines, 2 mois, 3 mois, 5 mois, 7 mois, 12 mois et 17 mois. Trois coupes des parties aériennes de *L. perenne* ont également été effectuées sur la période de l'expérimentation correspondant aux prélèvements réalisés au bout de 7, 12 et 17 mois (Figure 2-9). Concernant la condition «V-», la végétation spontanée a été retirée au fur et à mesure qu'elle se développait.

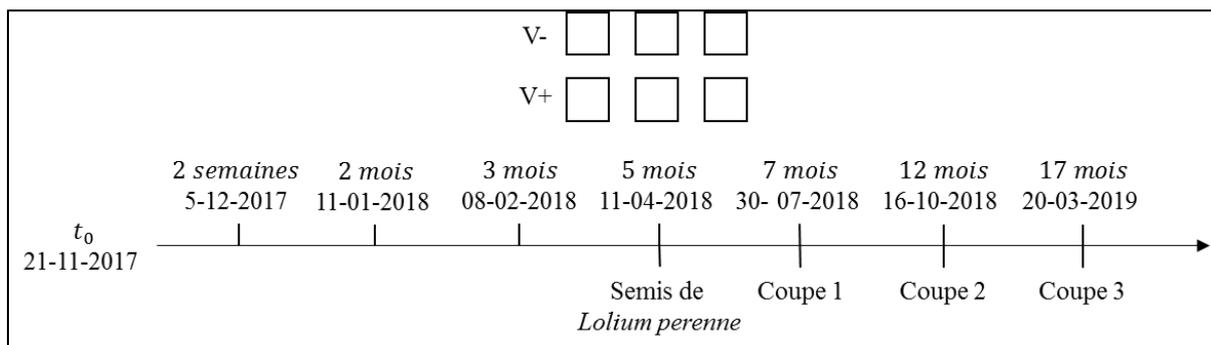


Figure 2-9 : Suivi de l'expérimentation en mésocosme ; V- = non végétalisé ; V+ = végétalisé

2.3.2 Expérimentation de vieillissement accéléré au laboratoire

Dans le but d'étudier l'impact de l'évolution temporelle du sédiment sur les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM, différentes méthodologies sont recensées dans la littérature afin de reproduire les paramètres qui influent sur la géochimie des éléments. Parmi ces méthodes, l'application de cycles humectation/dessiccation est la plus utilisée car les changements d'humidités ont une influence directe sur de nombreux paramètres physico-chimiques et biologiques des sols issus de sédiments de curage (Du Laing *et al.* 2007 ; Piou *et al.* 2009 ; Vansimaey 2011). Cependant, comme il a été mis en évidence dans la synthèse bibliographique, les changements de températures, notamment au travers des cycles gel/dégel ont un effet sur les processus physiques et biochimiques des sols. De même, les hausses de températures sont connues pour influencer l'activité microbologique et les processus de dégradation et de minéralisation des matières organiques. En conséquence, afin de simuler le vieillissement des sédiments une fois sortie d'eau, différentes conditions ont été testées.

Pour cela, 90 pots en verre ont été remplis avec 200 g de sédiments frais et traités selon 3 conditions en appliquant deux protocoles de vieillissement et une condition considéré comme témoin (Expérimentation 4 ; Figure 2-10).

La condition témoin a été maintenue à 20°C dans une salle climatisée, et ce, tout au long de l'expérimentation (i.e. 10 semaines à la capacité au champ). La seconde condition a été maintenue à 28°C dans une étuve (optimum de développement microbologique) pendant 10 semaines également toujours à la capacité au champ. La troisième condition visait à simuler une succession d'évènements climatiques extrêmes (appelés forçage climatique) constitués d'une succession de gel/dégel (G/D), humectation/dessiccation (H/D) et de température élevée (HT = 35°C) selon la méthode proposée par (Dagois *et al.* 2015) (Figure 2-11).

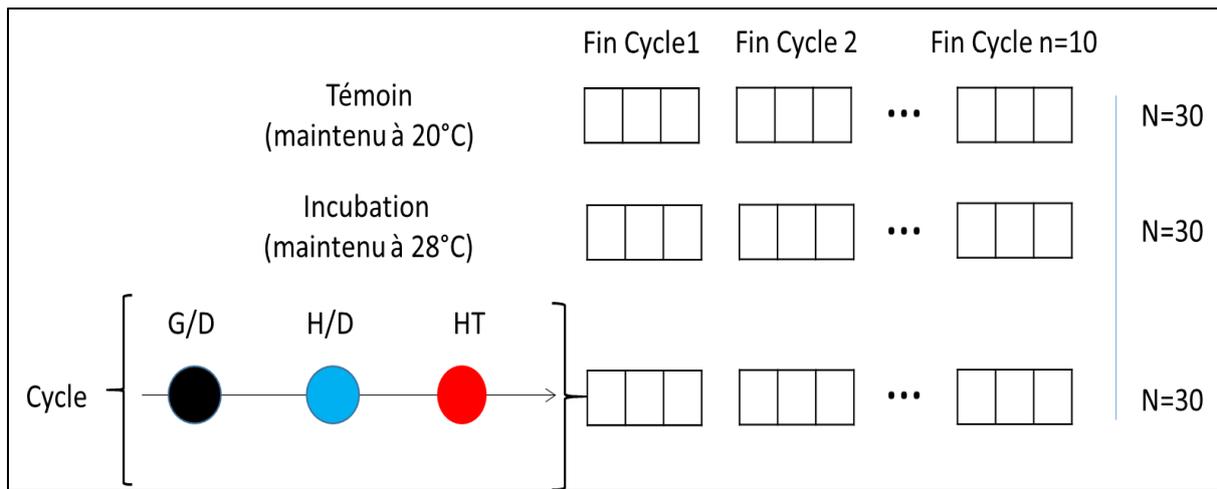


Figure 2-10 : Dispositif expérimental du vieillissement accéléré au laboratoire. G/D : gel/dégel ; H/D : humectation/dessiccation ; HT : haute température ; N : nombre d'échantillons

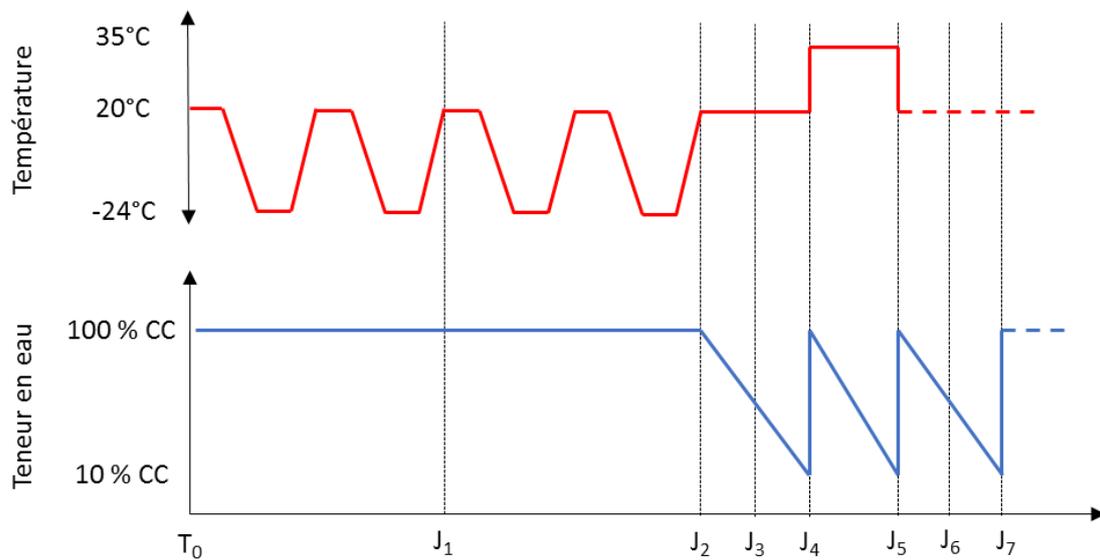


Figure 2-11 : Séquence climatique pour un climat tempéré simulant 1 an de vieillissement (Adaptée de Dagois *et al.* 2015)

Cette séquence correspond à une succession de quatre cycles gel/dégel (6 h à -24°C au congélateur et 6 h à 20°C), puis les pots ont été placés 48 h sous sorbonne pour sécher les sédiments jusqu'à atteindre une teneur en eau égale à 10 % de la capacité au champ (CAC). Puis, les sédiments ont été ré-humectés à la CAC et placés dans une étuve à 35°C pour les faire sécher pendant 24 h. De nouveau, les sédiments ont subi un cycle humectation/dessiccation (humectation puis séchage pendant 48 h sous sorbonne), puis ont été ré-humectées à la CAC et

placés à -24°C pour redémarrer la séquence. Cette séquence a été répétée 10 fois afin de simuler 10 ans de vieillissement.

Chaque cycle a duré une semaine et à chaque fin de cycle des échantillons de chaque condition ont été récupérés en triplicatas afin d'effectuer le suivi des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM.

2.4 Les déterminations analytiques

2.4.1 Paramètres physico-chimiques des sédiments étudiés

Sauf contre-indication, tous les protocoles présentés ci-dessous ont été utilisés sur les quatre expérimentations.

Capacité de rétention en eau

La capacité de rétention maximale en eau du sédiment de Flers en Escrebieux a été déterminée pour ajuster son humidité au cours de l'expérimentation 4 de vieillissement accéléré au laboratoire. Pour cela, 10 pots (10×10×10 cm) ont été tarés puis remplis avec 350 g (\pm 5 g) de sédiment sec et tamisé à 2 mm, de façon à ce que la surface de la terre soit à 0,5-1 cm en dessous du bord supérieur. Les pots ont ensuite été arrosés avec 100 mL d'eau bi-distillée puis placés dans une coupelle remplie d'eau. Après 48 h, les pots ont été placés durant la même période sur des coupelles vides pour permettre le drainage de l'eau libre. La capacité de rétention maximale en eau a été déduite de la différence de masse.

pH à l'eau (NF ISO 10390)

Le pH a été mesuré dans une suspension de sédiment (fraction < 2 mm séchée à 40°C) préparée dans cinq fois son volume avec de l'eau osmosée. La suspension a été placée sur un agitateur magnétique pendant 1 h à 750 rpm, puis laissée reposer pendant 2 h. Après ce temps de repos et calibration du pH-mètre, le pH a été mesuré sous agitation à l'aide d'une électrode en verre (Knick Portamess).

Humidité résiduelle (NF ISO 11465)

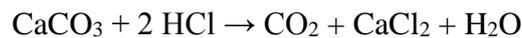
L'humidité résiduelle a été déterminée sur les échantillons de sédiments afin d'exprimer les résultats des concentrations en ETM dans les échantillons par rapport à leur matière sèche. Cette humidité correspond à la différence de masse d'un échantillon (sédiments ou végétaux séchés à 40°C et tamisés à 250 μ m) après un séchage à 105°C. Pour cela, des coupelles en verre ont

été placées à l'étuve à 105°C pendant 1 h. Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse (m_0) des coupelles a été déterminée. A ensuite été ajoutée dans chaque coupelle une masse connue d'échantillon. La masse de la coupelle et de l'échantillon ont été notées m_1 . Le tout a ensuite été placé à l'étuve à 105°C jusqu'à ce que la masse n'évolue plus (24 h). Après refroidissement dans un dessiccateur, la masse (coupelle + échantillon) a été mesurée (m_2). L'humidité résiduelle de l'échantillon, exprimée en $g\ kg^{-1}$, a été calculée comme suit :

$$\text{Humidité résiduelle} = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_2 - m_0)} \times 1000$$

Carbonates totaux (NF EN ISO 10693)

La teneur en carbonates des échantillons de sédiment a été déterminée en mesurant le dégagement de CO_2 produit, suite à l'acidification de l'échantillon, au moyen d'un calcimètre Bernard. L'équation simplifiée de la réaction est la suivante :



Pour cela, une masse connue de sédiment a été placée dans un ballon avec 20 mL d'eau (4/5 d'eau osmosée et 1/5 d'eau du robinet), puis 7 mL d'acide chlorhydrique (37%) ont été ajoutés à la suspension. La teneur en carbonates, exprimée en $g\ kg^{-1}$, a été calculée avec la formule suivante :

$$W(CaCO_3) = \frac{1000 \times m_2 \times (V_1 - V_3)}{m_1 \times (V_2 - V_3)} \times \left(\frac{100 + w(H_2O)}{100} \right)$$

Avec :

- $W(CaCO_3)$ la teneur en carbonates en $g\ kg^{-1}$ de sédiment séché ;
- m_1 la masse de la prise d'essai en g ;
- m_2 la masse moyenne des étalons du carbonate de calcium en g ;
- V_1 le volume de CO_2 produit par la réaction de la prise d'essai en mL ;
- V_2 le volume moyen de CO_2 produit par la réaction des étalons carbonate en mL ;
- V_3 la variation du volume de CO_2 produit par les réactions à blanc ;
- $w(H_2O)$ la teneur en eau exprimée sous la forme de % en masse sèche.

Phosphore assimilable (NF X 31-161)

La quantité de phosphore soluble des échantillons de sédiment a été déterminée par la méthode de Joret-Hébert. Pour cela, 1 g (± 0.01 g) d'échantillon de sédiment sec (< 2 mm) a été placé dans un tube de centrifugation de 50 mL dans lequel 25 mL d'une solution d'oxalate d'ammonium (0.1 mol L^{-1}) ont été introduits (rapport masse/volume = 1/25). Les tubes ont ensuite été placés sur un agitateur rotatif pendant 2 h à 30 tr min^{-1} dans une pièce à 20°C avant d'être centrifugés à 1200 rpm pendant 15 min (Rotanta 460 Hettich, Tuttlingen, Allemagne). Le surnageant a été filtré à $0,45 \mu\text{m}$ (Minisart NML, Sartorius) et 1 mL a été transféré dans un tube de 10 mL. La même opération a été réalisée avec les solutions d'étalonnage (solution d'orthophosphates à 450 mg L^{-1} de phosphore) et les essais à blanc. Dans chaque tube, ont ensuite été ajoutés 9 mL de réactif de coloration (composé d'acide ascorbique, de thiosulfate de sodium, d'acide sulfurique et de réactif sulfomolybdique). Après 30 min à 75°C dans un bain marie, une coloration bleue apparaît. Le dosage des orthophosphates a ensuite été réalisé avec un spectrophotomètre (Thermo scientifique multiskantmGO) à une longueur d'onde de 825 nm en plaçant 200 μL de chaque solution dans une microplaque de 96 puits.

La teneur en phosphore assimilable, C exprimée en grammes de P_2O_5 par kilogramme de sédiment, a été calculée comme suit :

$$C = SC \times \frac{(SEA - BA) \times 25 \times D \times 2,29}{(SA - OA) \times 1000} \times \frac{H + 100}{H}$$

Avec :

- SC la concentration de la solution étalon utilisée, la plus élevée, exprimée en mg P L^{-1} ;
- SEA la densité optique correspondant à l'extrait de sédiment ;
- BA la moyenne des densités optiques correspondant au blanc ;
- D le facteur éventuel de dilution de l'extrait de sédiment ;
- SA la densité optique correspondant à l'étalon $SC \text{ mg P L}^{-1}$;
- OA la densité optique correspondant à l'étalon à 0 mg P L^{-1} ;
- H la teneur en eau exprimée sous la forme de % en masse sèche.

Oxydes de Fe, Al et Mn³

La méthode utilisée est celle proposée par Mehra et Jackson (1960) et adaptée par le Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA d'Arras. Pour cela, une prise d'essai de 0,5 g ($\pm 0,01$ g) de sédiment séché à 40°C et tamisé à 250 μm a été introduite dans un tube de centrifugation auquel 25 mL de solution d'extraction ont été ajoutés. La solution d'extraction est composée de tri-citrate de sodium ($0,267 \text{ mol L}^{-1}$), agissant comme complexant, et d'hydrogencarbonate de sodium ($0,111 \text{ mol L}^{-1}$) pour tamponner le pH. Les tubes ont été portés à 80°C dans un bain marie avant d'y ajouter 1,5 mL de dithionite de sodium (solution réductrice à 200 g L^{-1}) et de laisser agir pendant 30 min en agitant manuellement par intermittence. Après refroidissement, les tubes ont été centrifugés à 12 000 rpm pendant 25 min (Rotanta 460 Hettich, Tuttlingen, Allemagne) et le surnageant a été filtré à la seringue à 0,45 μm (Minisart NML, Sartorius). Les concentrations de Al, Fe, et Mn extraits ont été mesurées au spectromètre d'absorption atomique (SAA, AA-6800, Shimadzu).

Carbone organique total (NF ISO 14235)

Cette méthode consiste à oxyder le carbone organique contenu dans les échantillons de sédiment avec un mélange d'une solution de bichromate de potassium (en excès) et d'acide sulfurique (96%) à une température de 135°C. L'efficacité de l'oxydation étant dépendante de la prise d'essai, celle-ci a été ajustée en fonction des résultats. La prise d'essai (comprise entre 100 et 500 mg) est placée dans un tube en verre dans lequel 5 mL de solution de bichromate ($0,27 \text{ mol L}^{-1}$), puis 7,5 mL d'acide sulfurique (96%) ont été ajoutés successivement. Puis, les tubes ont été placés dans un bloc chauffant à 135°C pendant 30 min. Ont ensuite été ajoutés 50 mL d'eau bi-distillée dans chaque tube avant de transférer le contenu dans des fioles jaugées de 100 mL et d'ajuster le volume (QSP). Après 1 h de repos, 50 mL de solution ont été transférés dans des tubes de centrifugation, centrifugés à 2 000 g pendant 10 min, et filtrés à 0,45 μm (Minisart NML, Sartorius). La réalisation de la gamme d'étalonnage a été effectuée suivant le même mode opératoire en remplaçant la prise d'essai par une quantité croissante de glucose. Le carbone organique total a été mesuré avec un spectrophotomètre (Thermo scientifique multiskan[™]GO) à une longueur d'onde de 585 nm en plaçant 200 μL de chaque solution dans une microplaque de 96 puits. La teneur en carbone organique a été calculée suivant la formule :

³ Dans le cadre de cette extraction, la terminologie « oxyde de Fe, Mn et Al » utilisée est un abus de langage pour parler des concentrations de Fe, Mn et Al liés à des (oxy)hydroxydes.

$$w_{OC} = \frac{a}{m} \times \frac{100 + H}{100}$$

Avec :

- w_{OC} la teneur organique du sédiment exprimé en g kg⁻¹;
- a la masse de carbone organique dans la prise d'essai en mg;
- m la masse de l'échantillon en g ;
- H la teneur en eau exprimée sous la forme de % en masse sèche.

Matière organique (MO)

La méthode utilisée pour mesurer la teneur en MO consiste à évaluer la perte au feu et la teneur en cendres (NF EN 15169-2007). La calcination à une température élevée (> 400°C) de l'échantillon de sédiment entraîne la calcination de toute la matière organique. Le matériel restant après calcination correspond à la fraction minérale de l'échantillon. La différence de masse entre cette fraction minérale et l'échantillon sec de départ correspond à la « perte au feu » et est assimilable à la quantité de matière organique de l'échantillon. Pour cela, 1 g d'échantillon (**m2**) séché à 105°C et tamisé à 250 µm a été placé dans un creuset préalablement séché à 105°C de masse connue (**m1**). Les creusets ont alors été placés dans un four à moufle à 650°C pendant 3 h. Après refroidissement du four, les creusets ont été placés dans un dessiccateur et ont été pesés après calcination (**m3**).

Le taux de matière organique, exprimé en pourcentage de la masse initiale de la prise d'essai a été calculé avec la formule suivante :

$$\text{Taux de MO} = \frac{[m2 - (m3 - m1)] \times 100}{m2}$$

Avec :

- $m1$ est la masse du creuset vide (en g) ;
- $m2$ est la masse de la prise d'essai avant calcination (en g) ;
- $m3$ est la masse du creuset avec le résidu de cendre après calcination à 650°C (en g).

Ce protocole a été utilisé uniquement pour l'expérimentation sur le site de Fresnes-sur-Escaut car le nombre d'échantillon le permettait.

Caractérisation de la matière organique

La caractérisation de la matière organique a été étudiée au travers de plusieurs indices (aromaticité, poids moléculaire et humification) calculés à partir de l'exploitation bi-longueur d'onde du spectre UV-Visible obtenu suite à une extraction des substances humiques avec une solution de soude 0,1 N (Junqua *et al.* 2015). Le mode opératoire a consisté à placer 1 g ($\pm 0,01$ g) de sédiment séché à 40°C et tamisé à 2 mm dans un tube de centrifugation de 50 mL dans lequel ont été ajoutés 10 mL d'une solution de soude 0.1 N. La suspension a été agitée pendant 1 h à 30 tr min⁻¹ sur un agitateur rotatif puis centrifugée à 4500 g pendant 15 min (Rotanta 460 Hettich, Tuttlingen, Allemagne) avant d'être filtrée au moyen d'une seringue équipée d'un filtre de 0,45 μ m (Minisart NML, Sartorius). Le spectre UV-Visible a été obtenu en mesurant l'absorbance de 200 à 700 nm du surnageant dans une microplaque avec un spectrophotomètre (thermo scientifique multiskan[™]GO). Les différents indices (rapport entre deux absorbances) utilisés pour caractériser l'évolution de la matière organique sont présentés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Présentation des indices utilisés pour suivre l'évolution de la matière organique

Caractéristique	Ratio	Relation	Amplitude	Références
Poids moléculaire	A250/A365	Négativement corrélé	6,2 - 10,3	(Guo <i>et al.</i> 2007)
Aromaticité	A254/A365	Négativement corrélé	-	(Hunt <i>et al.</i> 2007)
Humification	A300/A400	Négativement corrélé	2,04 – 21	(Claret <i>et al.</i> 2003)

Cette méthode a été utilisée sur les deux expérimentations (3 et 4) de vieillissement dans le but de suivre l'évolution de la matière organique.

Activité enzymatique microbienne

L'activité microbienne a été évaluée en utilisant la méthode proposée par Green *et al.* (2005) consistant à doser la quantité de fluorescéine produite suite à l'hydrolyse de la fluorescéine diacetate (FDA) par l'activité enzymatique des microorganismes. Pour cela, 1 g ($\pm 0,01$ g) de sédiment séché à 40°C et tamisé à 2 mm a été pesé dans un tube de centrifugation de 50 mL dans lequel ont été ajoutés 50 mL de tampon de phosphate de sodium (60 mM) à pH 7,6 et 0,50 mL de FDA 4,9 mM FDA (20 mg de FDA dans 10 mL d'acétone). Le tube a été agité

manuellement pendant quelques secondes pour mélanger le contenu et placé dans un incubateur pendant 3 h à 37°C. Puis, 2 mL d'acétone ont été ajoutés à la suspension pour stopper l'hydrolyse de la FDA. La suspension a ensuite été centrifugée à 4500 g pendant 5 min (Rotanta 460 Hettich, Tuttlingen, Allemagne). Après filtration à 0,45 µm du surnageant (Minisart NML, Sartorius), l'absorbance de l'échantillon a été déterminée au moyen d'un spectrophotomètre (Thermo scientifique multiskan[™]GO) réglé à une longueur d'onde de 490 nm.

Des blancs ont été effectués pour chaque échantillon (même procédure en remplaçant les 0,5 mL de FDA par de l'acétone) afin de soustraire l'absorbance qui ne provient pas de l'hydrolyse de la FDA. La masse de fluorescéine produite a été calculée en exploitant une droite d'étalonnage réalisée à partir d'une solution de fluorescéine à 602 µM. Les résultats ont été exprimés en mg de fluorescéine produit par 1 kg de sédiment sec en 3 h.

Cette méthode a été utilisée sur les deux expérimentations (3 et 4) de vieillissement afin de suivre l'évolution de l'activité microbienne.

Concentrations pseudo-totales en ETM

Les concentrations pseudo-totales en ETM (Cd, Pb et Zn) dans les sédiments ont été mesurées après une digestion acide à l'eau régale dans un bloc chauffant (DigiPREP LS, scp science). Pour cela, 300 mg de sédiment sont digérés dans un mélange de 1,5 mL d'acide nitrique (70 %) et de 4,5 mL de HCl (37 %) à 90°C pendant 1 h 30. Après refroidissement, le QSP a été effectué à 25 mL puis la solution a été filtrée à 0,45 µm avec un système de filtration (DigiFILTERS, scp science). Les concentrations ont été déterminées avec un spectromètre d'absorption atomique (SAA, AA-6800, Shimadzu). Pour contrôler la qualité des extractions, un échantillon certifié de sol a été utilisé (BCR-141). Les limites de quantification de l'appareil pour Cd, Pb et Zn sont respectivement de 0,0021, 0,041 et 0,0015 mg L⁻¹.

2.4.2 Evaluation de la disponibilité environnementale

Extraction à l'EDTA (0,05 mol L⁻¹)

La méthode utilisée est celle recommandée par le bureau communautaire des références (BCR) (Quevauviller 1998). Pour cette extraction, 2,5 g de sédiment séché à 40°C (< 250 µm) ont été transférés dans un tube de centrifugation en polypropylène dans lequel 25 mL de solution d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) à 0,05 mol L⁻¹ ont été ajoutés (rapport masse/volume = 1/10). Cette suspension a été agitée sur un agitateur rotatif à 30 tr min⁻¹ pendant

1 h dans une salle climatisée à 18°C. Après centrifugation à 3000 g (Rotanta 460 Hettich, Tuttlingen, Allemagne) pendant 10 min, le surnageant a été collecté et placé dans un récipient en polypropylène pour être conservé à 4°C avant l'analyse des ETM présents en solution. Pour s'assurer de la qualité des extractions, celles-ci ont été réalisées en triplicat et un échantillon certifié (BCR-483) a été utilisé. Les résultats obtenus après analyses au spectromètre d'absorption atomique (SAA, AA-6800, Shimadzu) ont été exprimés en mg d'ETM extrait par kg de sédiment sec (après correction de l'humidité résiduelle) ou en pourcentage d'ETM extrait par rapport à la concentration pseudo-totale de l'élément.

Extraction séquentielle

Le protocole d'extraction utilisé est celui proposé par le bureau communautaire des références (BCR) en quatre étapes et adapté par Waterlot *et al.* (2012). La procédure d'extraction est résumée dans le Tableau 2-4 et les quatre étapes sont présentées ci-après :

- Etape 1. La fraction échangeable (A) : Pour chaque échantillon, 40 mL d'acide acétique 0,11 M ont été ajoutés à 1,0 g de sédiment sec (fraction < 250 µm) dans un tube à centrifuger de 50 mL et placés sur un agitateur rotatif (30 tr min⁻¹) pendant 16 h à température ambiante. L'extrait liquide de la fraction A a été récolté après centrifugation à 3000 g pendant 20 min et filtration du surnageant. Le résidu a ensuite été rincé avec 20 mL d'eau distillée sous agitation pendant 20 min avant d'être de nouveau centrifugé ; puis, le surnageant a été jeté. Cette étape d'extraction est destinée à extraire les métaux échangeables et ceux solubles dans l'eau ou dans des conditions légèrement acides. Cette fraction des ETM est considérée comme la plus labile et, par conséquent, la plus mobile et la plus biodisponible.

- Etape 2. La fraction réductible (B) : 40 mL de HONH₂·HCl à 0,5 M ont été ajoutés au résidu issu de la centrifugation réalisée à l'étape 1. L'ensemble a été agité sur un agitateur rotatif (30 tr min⁻¹) pendant 16 h à température ambiante. La centrifugation de la suspension, la filtration de la solution d'extraction et le lavage ont été effectués de la même manière qu'à l'étape 1. La fraction B (fraction réductible) représente la part des ETM liée aux (oxy)hydroxydes de Fe et de Mn, laquelle peut être libérée si les conditions passent d'un état oxydant à un état anoxique.

- Etape 3. Fraction oxydable (D) : 10 mL de H₂O₂ ont été ajoutés au résidu de l'étape 2. Les tubes ont été laissés ouverts pendant 1 h à température ambiante avec agitation manuelle occasionnelle, puis chauffés à 85°C pendant 1 h dans un bain-marie jusqu'à ce que le volume atteigne moins de 3 mL. De nouveau, 10 mL de H₂O₂ ont été ajoutés dans les tubes et chauffés à 85°C pendant 1 h (tubes fermés). Puis, les tubes ont été ouverts pour évaporation et, une fois

que le volume a atteint environ 1 mL, 50 mL de 1 M NH₄OAc (pH 2) ont été ajoutés et agités pendant 16 h à température ambiante. De nouveau, le surnageant a été récolté après centrifugation et le résidu a été rincé comme aux étapes précédentes. La fraction D (fraction oxydable) est composée des ETM liés à des composés organiques et des sulfures susceptibles d'être libérés dans des conditions oxydantes.

- Etape 4. Fraction résiduelle (R) : Après séchage du résidu de l'étape 3 à 40°C pendant 48 h, la fraction résiduelle a été obtenue par digestion à l'eau régale.

Tableau 2-4 : Résumé de la procédure d'extraction séquentielle

Etape	Fraction	Extractant	Condition
A	Echangeable	40 mL 0,11 M CH ₃ COOH	Agitation pendant 16 h à température ambiante
B	Réductible	0 mL 0,5 M NH ₂ OH- HCl (pH 2)	Agitation pendant 16 h à température ambiante
D	Oxydable	10 mL 8,8 M H ₂ O ₂ + 10 mL 8,8 M H ₂ O ₂ + 50 mL 1 M NH ₄ OAc	1 h à température ambiante, évaporation à 85°C + 1 h à température ambiante, évaporation à 85°C ; agité pendant 16 h à température ambiante.
R	Résiduelle	4,5 mL HCL (37%) + 1,5 mL HNO ₃ (70%)	90 min à 95°C

Les concentrations en ETM de chaque solution d'extraction ont été déterminées au SAA (AA-6800, Shimadzu). La qualité des extractions a été vérifiée en utilisant l'échantillon de référence BCR-701. Les résultats ont été exprimés en mg d'ETM par kg de sédiment sec ou en pourcentage d'ETM extraits par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions (A+B+D+R).

Les extractions séquentielles ont été complétées par des observations/analyses au microscope électronique à balayage (MEB) de type FEG-HITACHI S-4300SE/N afin d'obtenir des informations complémentaires sur la spéciation chimique des éléments traces d'intérêt. Ces analyses sont réalisées dans le cadre de l'expérimentation de vieillissement au laboratoire à l'état initial et à T10 pour chacune des conditions. Les échantillons de sédiments sont incorporés

dans une résine époxy de faible viscosité sous vide, puis poli successivement avec des papiers abrasifs (grades 80, 220, 600 et 1200). Un polissage final avec des suspensions de diamant (6, 3 et 1 μm) a été utilisé pour obtenir une surface polie miroir. Avant observation au MEB, les échantillons sont recouverts d'une très fine couche de carbone de 1 à 2 nanomètre à l'aide d'un métalliseur POLARON CC7650. Les observations sont réalisées dans les conditions suivantes : une tension d'accélération des électrons de 15 à 20 kV, une distance de travail (WD) de 15 à 18 mm entre la sonde et l'échantillon au niveau duquel se maintient un courant de l'ordre de 3 nA et un temps mort (DT) de 20% en moyenne au détecteur EDS. Les compositions chimiques des échantillons sont ensuite déterminées à l'aide d'analyses locales semi-quantitatives en spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS) au moyen d'un détecteur thermo-couplé.

2.4.3 Bioaccessibilité orale des ETM dans les sédiments

La bioaccessibilité orale des ETM a été évaluée au moyen du test UBM (Unified Bioaccessible Method) développé par le groupe BARGE (the Bioaccessibility Research Group of Europe) et adapté du test RIVM décrit par Oomen *et al.* (2002). Le test UBM a fait l'objet d'une normalisation (ISO/DIS 17924) et d'une validation *in vivo* sur des porcelets pour As, Cd et Pb (Denys *et al.* 2012). La Figure 2-12 présente la démarche expérimentale.

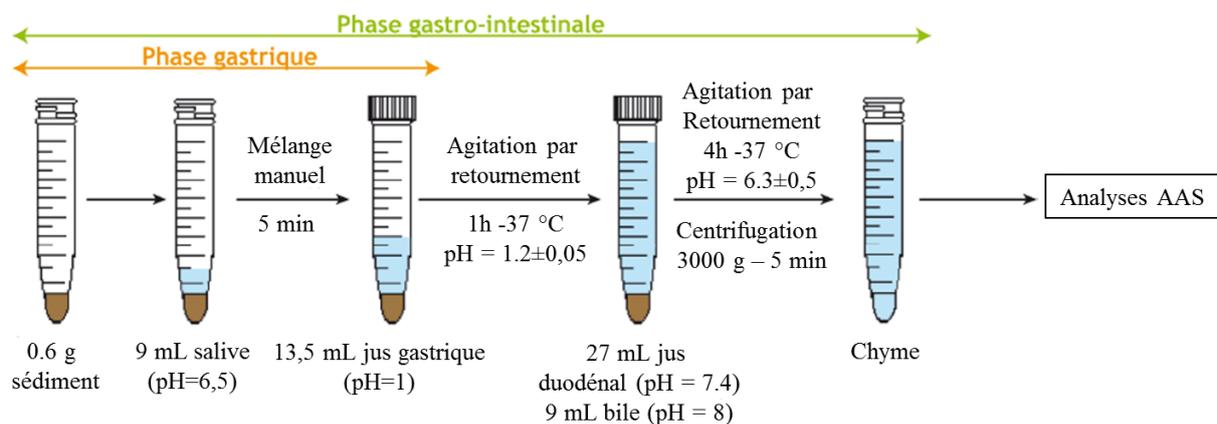


Figure 2-12 : Représentation schématique du protocole de digestion in vitro UBM (adapté de Pelfrène, 2016)

Ce test simule en parallèle la phase gastrique (G) et la phase gastro-intestinale (GI). Les fluides digestifs utilisés (salive, gastrique, duodénale et biliaire) sont préparés la veille, puis placés dans une enceinte thermostatée à 37°C environ 2 h avant le début du test afin d'atteindre la

température du corps humain. Chaque solution digestive est un mélange de composés inorganiques, organiques et d'enzymes spécifiques à chaque compartiment simulé, proches de la composition des fluides digestifs humains (Tableau 2-5).

Tableau 2-5 : Composition des différentes solutions digestives du test in vitro UBM (ISO/DIS 17924)

Solution salivaire	Solution gastrique	Solution duodénale	Solution biliaire
<i>Solution inorganique (500 mL)</i>			
896 mg KCL	824 mg KCl	564 mg KCl	
888 mg NaH₂PO₄	266 mg NaH ₂ PO ₄	7012 mg NaCl	376 mg KCl
200 mg KSCN	2752 mg NaCl	5607 mg NaHCO ₃	5259 mg NaCl
570 mg Na₂SO₄	400 mg CaCl ₂	80 mg KH ₂ PO ₄	5785 mg NaHCO ₃
298 mg NaCl	306 mg NH ₄ Cl	50 mg MgCl ₂	180 µL HCl (37 %)
1.8 mL NaOH (1 M)	8,3 mL HCl (37 %)	180 µL HCl (37 %)	
<i>Solution organique (500 mL)</i>			
	85 mg urée		
	650 mg glucose		
200 mg urée	20 mg acide glucuronique	100 mg urée	250 mg urée
	330 mg chlorhydrate de glucosamine		
<i>Constituants additionnels</i>			
145 mg α-amylase	3 g mucine	1 g albumine bovin	1,8 g albumine bovin
50 mg mucine	1 g albumine bovin	200 mg CaCl ₂	
15 mg acide urique	1 g pepsine	3 g pancréatine	222 mg CaCl ₂
		500 mg lipase	6 g bile

Préalablement, les sédiments sont séchés à 40°C et tamisés pendant 1 min (6 × 10 s) au moyen d'une tamiseuse vibrante (Retsch AS 200, Allemagne) à 2 mm g⁻¹ (amplitude d'oscillation) pour obtenir une fraction d'une granulométrie < 250 µm qui est représentative des particules adhérant aux mains des enfants (Paustenbach, 2000). Dans un premier temps, 9 mL de salive (pH 6,5) ont été ajoutés à 0,6 g de sédiment et homogénéisés manuellement pendant 10 secondes. Puis, 13,5 ml de solution gastrique (pH 1,0) ont été ajoutés à la suspension. Si nécessaire le pH de la suspension a été ajusté à 1,2 ± 0,05 avec de l'HCl (37 %) ou du NaOH (1 M). Les échantillons ont ensuite été placés sur un agitateur à retournement dans une enceinte thermostatée (37°C)

pendant 1 h. La première phase d'extraction a été arrêtée par centrifugation (Rotanta 460 Hettich, Allemagne) à 3000 g pendant 5 minutes. Le surnageant (phase G) a été acidifié en ajoutant 50 µL d'HNO₃ (65%) et conservé à 4°C avant analyse. La seconde phase d'extraction (phase GI), réalisée en parallèle, a commencé en ajoutant 27 mL (pH 7,4) de solution duodénale puis 9 mL de bile (pH 8,0) à la suite de la phase G (sans centrifugation). Le pH de chaque suspension a été ajusté à $6,3 \pm 0,5$ comme précédemment. Les suspensions ont de nouveau été agitées par retournement en incubation à 37 °C pendant 4 h. Après centrifugation pendant 5 min à 3000 g, le surnageant (solution GI) a été acidifié en ajoutant 100 µL d'HNO₃ (65%) puis conservé à 4°C avant analyse.

Afin de s'assurer de la qualité des mesures, chaque échantillon a été réalisé en triplicat, et ceci pour les deux phases d'extraction (gastrique et gastro-intestinale). De plus, un blanc et un échantillon de référence ont été utilisés (NIST 2710A). Les concentrations en ETM dans chacune des phases (G et GI) ont été mesurées par SAA en mode flamme (AA-6800, Shimadzu). Les résultats obtenus ont été exprimés soit en mg d'ETM extrait par kg de sédiment sec après avoir déduit l'humidité résiduelle de chaque échantillon, soit en pourcentage d'ETM extrait par rapport à sa concentration pseudo-totale dans l'échantillon considéré.

2.4.4 Analyses statistiques

Le traitement statistique a été réalisé avec le logiciel XLSTAT 19.4.4.45380. Dans les deux premiers chapitres, des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été réalisées sur la base des paramètres physico-chimiques afin d'identifier les variables qui structurent les jeux de données et de décrire leur distribution. La classification ascendante hiérarchique (CAH) a été réalisée en classant les échantillons en fonction de leur dissimilarité et la méthode de troncature utilisée a été celle de Ward afin de minimiser la variabilité intra-classe et de maximiser la variabilité inter-classe dans le jeu de données. Avant toutes les analyses de variance (ANOVA), un test de normalité a été effectué avec le test de Shapiro-Wilk. Dans le cas où les données étaient non normales, la normalité a été testée à posteriori sur les résidus et l'homoscédasticité⁴ a été évaluée au moyen du test de Bartlett. Dans l'expérience en mésocosme, les échantillons étant appariés, des ANOVA à une mesure répétée ont été effectuées. Dans certains cas, les données ont été log-transformées pour les normaliser avant de réaliser des régressions linéaires.

⁴ L'hypothèse d'homoscédasticité requiert que la variance des termes d'erreur soit la même pour chaque observation

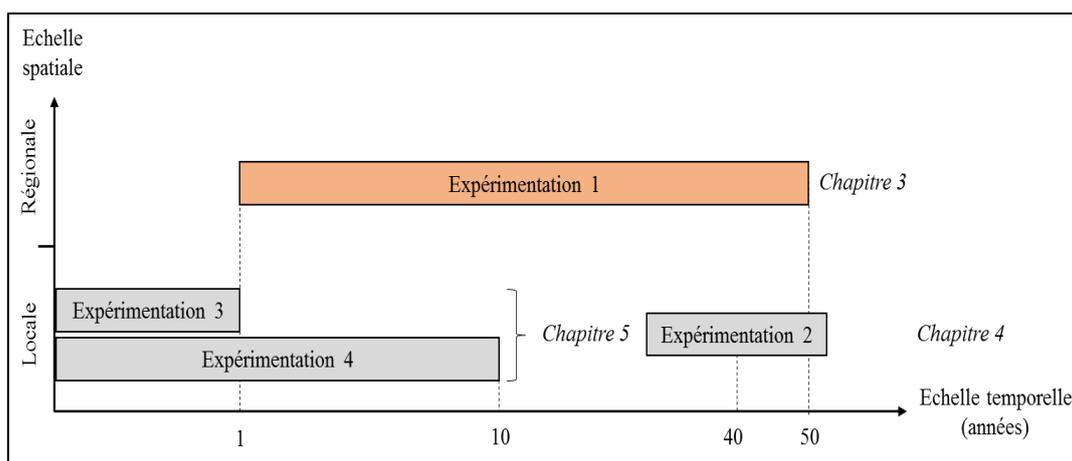
2.4.5 Cartographie

La totalité des cartes présentées ont été réalisées avec le logiciel QGIS (version 3.8). Les fonds de cartes utilisés proviennent de la Plateforme Publique de l'Information Géographique (PPIGE), de l'Institut national de l'information géographique et forestière (IGN), et des données fournies par les VNF concernant la localisation des sites de gestion de sédiments.

CHAPITRE 3 : DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD ET PB DANS DES SOLS ISSUS DE SEDIMENTS DE DRAGAGE FLUVIAUX

ENVIRONMENTAL AVAILABILITY AND ORAL BIOACCESSIBILITY OF Cd AND Pb IN ANTHROPOSOLS FROM FLUVIAL DREDGED SEDIMENTS

INTRODUCTION	78
3.1 MATERIAL AND METHODS	80
3.1.1 STUDY AREA	80
3.1.2 SAMPLING, PREPARATION AND CHEMICAL COMPOSITION OF ANTHROPOSOL SAMPLES	81
3.1.3 SINGLE AND SEQUENTIAL EXTRACTIONS	82
3.1.4 ORAL BIOACCESSIBILITY MEASUREMENT	82
3.1.5 STATISTICAL ANALYSIS	83
3.2 RESULTS AND DISCUSSION	84
3.2.1 CHARACTERISTICS OF THE ANTHROPOSOLS STUDIED	84
3.2.2 INFLUENCE OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON THE ENVIRONMENTAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	88
3.2.3 INFLUENCE OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS ON THE TOXICOLOGICAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	92
3.2.4 INFLUENCE OF THE AGE OF DREDGED SEDIMENT DISPOSAL SITE ON THE ENVIRONMENTAL AND TOXICOLOGICAL AVAILABILITY OF Cd AND Pb	95
CONCLUSION	97



Chapitre 3 : Disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb dans des sols issus de sédiments de dragage fluviaux

Ces 20 dernières années, plusieurs études ont cherché à caractériser les disponibilités environnementales des ETM afin d'étudier leurs transferts potentiels du sol vers d'autres compartiments comme les végétaux ou les eaux souterraines. C'est notamment le cas en France et en Belgique (Vandecasteele *et al.* 2002, 2005 ; Capilla *et al.* 2006 ; Tack *et al.* 2008 ; Lions *et al.* 2010 ; Huguet *et al.* 2015). Toutefois, à notre connaissance, la disponibilité toxicologique des ETM n'a jamais été étudiée sur des sédiments déposés à terre. L'objectif principal du présent travail est d'évaluer l'exposition humaine aux polluants métalliques en lien avec l'ingestion de particules de sol, laquelle est connue pour être la principale voie d'exposition des personnes fréquentant des sites contaminés (Duggan and Inskip 1985; Wixson and Davies 1994). Plus spécifiquement, il s'agit de caractériser les paramètres physico-chimiques des sols issus de sédiments de dragage et d'étudier leur influence ainsi que celle de l'âge des dépôts sur les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM. Pour cela, 67 échantillons composites de surface (0-20 cm) provenant de 12 sites de gestion situés dans le Nord de la France ont été constitués en fonction de leurs paramètres physico-chimiques, de leur degré de contamination en Cd et Pb et de l'âge des dépôts des sédiments. Un traitement statistique a été mené sur le jeu de données basé sur une classification ascendante hiérarchique (CAH). En prenant en compte les paramètres physico-chimiques et le degré de contamination des sols, la CAH a été réalisée en vue d'étudier l'influence de ces facteurs sur les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM. La seconde classification des sols a été menée en considérant l'âge des dépôts et ceci, dans l'objectif d'étudier l'évolution potentielle de leurs disponibilités au cours du temps.

Les démarches mises en œuvre pour répondre à ces objectifs et les résultats obtenus ont fait l'objet d'un article soumis pour publication et accepté avec correction mineures dans le journal *Environmental Science and Pollution Research*, sous le titre « Environmental availability and oral bioaccessibility of Cd and Pb in anthroposols from fluvial dredged sediments ».

Cette étude a montré que les sols issus de sédiments dragués sont des matrices complexes qui présentent une grande variabilité en termes de paramètres physico-chimiques, notamment au regard des teneurs en carbone organique total (16 à 216 g kg⁻¹), en carbonates (0 à 70 %) et du degré de contamination (0,9 à 104,3 mg kg⁻¹ pour Cd et 70 à 1949 mg kg⁻¹ pour Pb). La première

classification a abouti à distinguer 8 groupes selon les paramètres physico-chimiques et les degrés de contamination des sols.

En ce qui concerne les disponibilités environnementales de Cd et Pb, l'extraction à l'EDTA a mis en évidence une fraction potentiellement disponible plus importante pour Cd ($61,0 \pm 17,8$ %) que pour Pb ($37,7 \pm 7,6$ %). Ce constat est à mettre en parallèle avec les parts de Cd et Pb présents dans la fraction échangeable/acido-soluble différenciée lors des extractions séquentielles. Les pourcentages moyens dans cette fraction sont respectivement de $39,7 \pm 11,1$ % et $2,4 \pm 2,5$ % pour Cd et Pb. Des différences significatives de la fraction extraite à l'EDTA ont été observées pour les deux éléments en fonction des groupes constitués illustrant l'influence des concentrations pseudo-totales de Cd et Pb et des phases fixatrices comme les phosphates et les oxydes de Fe et de Mn sur les disponibilités environnementales des deux ETM étudiés.

Du point de vue de la disponibilité toxicologique, les deux métaux ont montré un comportement similaire dans la phase gastrique, à savoir une bioaccessibilité moyenne de 60 % tandis que dans la phase gastro-intestinale, les pourcentages d'extraction ont été de 40 % pour Cd et de 20 % pour Pb, indiquant ainsi une disponibilité toxicologique plus importante pour Cd. Une forte variabilité a également été observée entre les différents groupes indiquant que les paramètres physico-chimiques précédemment cités pour influencer sur la disponibilité environnementale ont également une influence sur la disponibilité toxicologique des ETM.

La classification des échantillons de sol issus de sédiment de dragage intégrant l'âge du dépôt des sédiments suggère une augmentation significative des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM au cours des deux premières années de dépôt. Les fractions potentiellement mobilisables de Cd et Pb (extraits à l'EDTA) ont augmenté en moyenne de 20 % entre le dépôt d'un an et celui de deux ans tandis que d'un point de vue toxicologique, une augmentation de 20 % de la fraction bioaccessible de Cd a été constatée dans la phase G alors qu'aucune différence n'a été observée pour Pb quelle que soit la phase considérée.

Environmental availability and oral bioaccessibility of Cd and Pb in anthroposols from fluvial dredged sediments

Van Xuan Nguyen¹ – Francis Douay¹ – Yannick Mamindy-Pajany² – Claire Alary² – Aurelie Pelfrêne¹

¹ Yncréa-Hauts –de-France – Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) – France

² Ecole nationale supérieure Mines Télécom Lille Douai (IMT Lille Douai) – Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE) – France

Abstract

Dredging and disposal of sediments onto land sites is a common practice in urban and industrial areas that can present environmental and health risks when the sediments contain metallic elements. The aim of this study was to characterise and study the environmental and toxicological availability of Cd and Pb in anthroposols from dredged river sediments. To do this, 67 surface samples spread over 12 sediment disposal sites in northern France were studied. The results showed substantial heterogeneity for this matrix in terms of physicochemical parameters and contamination degree; however, ascending hierarchical clustering made it possible to classify the samples into eight groups. For each group, the mobile fraction of Cd and Pb was studied using single EDTA extraction, solid-phase distribution was analysed with sequential extractions and toxicological availability was assessed with the oral bioaccessibility test. The results showed that: (i) Cd had a higher environmental and toxicological availability than Pb; (ii) this availability depends on the physicochemical characteristics of the matrix; and (iii) it is necessary to take into account the environmental and toxicological availability of contaminants when requalifying these sites in order to propose appropriate management measures. In the first years after sediment disposal, it would appear that the environmental and toxicological availability of Cd and Pb increased (from 52.5 to 71.8% and from 28.9 to 48.9%, respectively, by using EDTA and from 50.2 to 68.5% for Cd with the bioaccessibility test). Further studies would therefore be required to confirm this trend and understand the mechanisms involved.

Introduction

Waterways are subject to significant silting caused by soil water erosion, urban and industrial discharges, mild channel slopes and the presence of obstacles (locks) to sediment circulation that promote their accumulation. To prevent the risk of flooding and allow fluvial navigation, these waterways require periodic dredging to remove accumulated sediments. Due to the large amount generated, nonhazardous sediments dredged in waterways are historically managed by disposal at specific land sites. Waterways are strongly impacted by human activities and are the receptacle for various pollutants (metals, metalloids, organics, organometallic compounds), which can accumulate in sediments (Hursthouse 2001). Metallic elements are of particular concern to the environment and human health because they are toxic at low concentrations and persistent (Tchounwou et al., 2012). At the bottom of the water, apart from surface sediments, anoxic conditions and the presence of sulphate-reducing bacteria favour the precipitation of metals such as Cd and Pb in sulphide forms (Simpson et al., 1998; Lee et al., 2000; Du Laing et al., 2009). At disposal sites, dredged sediments are subjected to meteorological conditions with a progressive oxidation of sulphides leading to metals leaching over time. During this period, metallic elements can remain in pore water, precipitate as secondary phases (e.g. sulfates and phosphates) and/or be trapped onto Al, Fe and Mn (hydr)-oxides, clays and organic matter (Bataillard et al., 2010; Lions et al., 2010). In these conditions, metals are potentially more mobile and can migrate to the environment. After natural drainage, deposit materials are consolidated and subjected to development of spontaneous vegetation that modify their physicochemical-mechanical properties. After long-term pedogenesis processes, they are considered as anthroposols (Meuser 2010). This evolution may alter metal solid-phase speciation and their availability from sedimentary matrices. Depending on their mobility and bioavailability, these elements can present an environmental and health risk (Alloway 2012). From an environmental point of view, metal mobility is classically evaluated by chemical extraction procedures and several studies have examined leaching from sediments dredged from waterways after disposal on land. These investigations focused on physicochemical modifications after sediment disposal (Stephens et al., 2001; Caille et al., 2003; Cappuyns et al., 2004; Isaure et al., 2005), on the mobility of metallic elements during the oxidation phase (Lions et al., 2007, 2010) or the evolution of chemical speciation over the long term in relation to abiotic parameters (Singh et al., 1998; Piou et al., 2009) and the impact of vegetation on the environmental availability of metals (Tack et al., 2008). Nevertheless, although numerous studies have taken an interest in the environmental behaviour of metals in sediments dredged

from waterways and their potential transfer to groundwater or surface waters, none takes into account their availability for humans.

In areas with a strong industrial past and high population density, disposal sites for sediments dredged from waterways may be suitable for attractive landscaping. Consequently, their reclamation presents a great interest if there is no environmental or health risk for the uses projected. In the case of recreational facilities, the presence of metals in these anthroposols is of great concern because of the potential risk for human health. Accidental ingestion of soil particles is considered an important pathway of metal exposure, especially for children through hand-to-mouth activities (Swartjes et al., 2015). To pose a risk, ingested metals must be bioavailable, i.e. they must be dissolved during digestion and absorbed through intestinal membrane to reach the bloodstream (Ruby et al., 1999). Numerous studies have investigated the measurement of oral bioaccessibility (i.e. the fraction of metal that becomes soluble in the gastrointestinal tract and then available for absorption) relating to contaminated-land management (Alexander 2000; Brandon et al., 2006). In this objective, several *in vitro* tests were developed to determine the oral bioaccessibility of metals in case of unintentional ingestion of soil particles. It has been clearly shown that the oral bioaccessibility of metals in soil matrices critically depends on the physicochemical parameters of the matrix (Denys et al., 2007; Pelfrène et al., 2011), the solid-phase distribution of metals in soils (Denys et al., 2007; Wragg et al., 2012; Pascaud et al., 2014; Reis et al., 2014) and the soil uses (Pelfrène et al., 2013; Pelfrène et al., 2015). The *in vitro* tests can be extended to other matrices such as sediments, plants or dust (Wragg et al., 2011). However, to our knowledge, there is no study that considers the measure of metal bioaccessibility in the case of sediment disposal sites.

The present study is based on the disposal sites of dredged river sediment selected in northern France, one of the oldest and largest industrial areas in Europe where non-ferrous metal-processing activities were a significant source of metallic pollution (Douay et al., 2008) for various environmental compartments. In this area, the waterways are contaminated to varying degrees by metals such as Cd and Pb. A dozen disposal sites having variable ageing times, ranging from 2 to 51 years, were investigated by examining their physicochemical composition. This step made it possible to create groups of samples with contrasting physicochemical characteristics. The objective was to study the behaviour of Cd and Pb in this anthroposol matrix by determining: (i) their environmental availability by means of single and sequential chemical extractions and (ii) their oral bioaccessibility through a toxicological *in vitro* test.

3.1 Material and methods

3.1.1 Study area

The study area is located in northern France (Figure 3-1). It is characterised by strong anthropogenic pressure with 4 million inhabitants and was the second most artificialised region in France (17.2% versus 9.3% at the national level). Due to its strong industrial and coal-mining history, this region is particularly concerned by the problems of soil quality. The management of dredged sediments is also a very important issue because of the high sensitivity of soil to water erosion, which is the largest source of sediment. Fluvial sediment input is estimated at 145,000 tons per year (VNF, 2008). To date, there are 183 sediment disposal sites in this region (VNF, 2007).

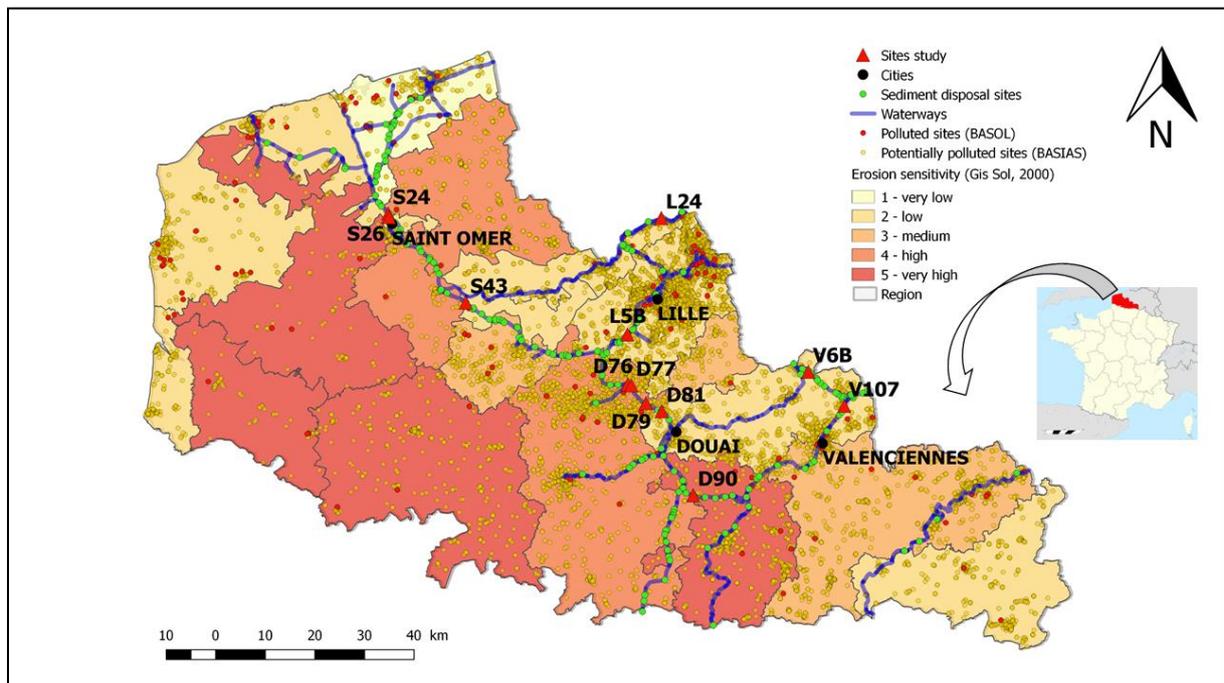


Figure 3-1 : Localization of waterways sediment disposal sites in the North of France and sites examined in the present study

Twelve sediment disposal sites were selected according to a gradient of Cd and Pb surface contamination and deposit age (Figure 3-1). The main characteristics of these sites are presented in Table 3-1. Five sites (D) are located in the former coal-mining area (Fig. 1, Douai sector) where considerable atmospheric emissions of dust were generated by two lead and zinc smelters, among the largest in Europe, during the last century (Douay *et al.* 2008). Two sites

are located around the Lille metropolis (L5B and L24), three around the city of Saint-Omer (S24, S26 and S43) and two in the Valenciennes sector (V6B and V107).

Table 3-1 : Characteristics of the twelve sediment disposal sites sampled

Sediment disposal sites	D76	D77	D79	D81	D90	L24	L5B	S24	S26	S43	V107	V6B
Surface (ha)	2.7	9.3	3.9	1	9.4	3.5	1	16.3	11	2.7	25	29
Age of deposit (years)	21	51	51	21	51	22	46	3	2	49	28	10
Number of samples	5	7	5	5	5	7	5	8	4	5	6	5

3.1.2 Sampling, preparation and chemical composition of anthroposol samples

For each site, between four and eight composite samples of topsoil ($n = 3$ over a 1-m^2 area) were collected according to the presumed degree of contamination with Cd and Pb and the accessibility of the sampling areas. The samples were collected (0–20 cm) using an auger. A total of 67 samples were prepared according to the NF ISO 11464 standard. They were air-dried at a temperature below 40°C and delicately crushed to pass through a 2-mm stainless steel sieve. The subsamples were then shaken with a vibrating sifter for 1 min (5×10 s) at 2 mm g^{-1} (amplitude of oscillation) (Retsch AS 200, Germany) to obtain a representative subsample fraction $< 250\ \mu\text{m}$. Soil pH was measured on the $< 2\text{-mm}$ fraction in a distilled water suspension (NF ISO 10390) and total organic carbon (TOC) content was obtained by sulphochromic oxidation (NF ISO 14235:1998). Total carbonate content (CaCO_3) was determined by measuring the volume of CO_2 released after a reaction with HCl in accordance to the NF ISO 10693. Single extraction with a mixture of solutions (0.111 mol L^{-1} sodium bicarbonate, 0.267 mol L^{-1} sodium tricitrate and 200 g L^{-1} sodium dithionite) was performed to extract free Fe, Mn and Al oxides (Mehra and Jackson, 1960). Assimilable phosphorus was extracted with an ammonium oxalate solution ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) at 0.1 mol L^{-1} in a 1/25 (m/v) ratio according to the Joret Hebert method (NF X 31-161). The pseudo-total element concentrations (Cd, Pb, Ca, Mg, K and Na) in the samples were obtained by hot block system-assisted digestion (Environmental Express SC100, Charleston, SC, USA). In digestion tubes, 300 mg of sample were digested in a mixture of 4.5 mL hydrochloric acid (37%) and 1.5 mL nitric acid (70%) for 90 min at 95°C . The volume of the solution was then adjusted to 25 mL with distilled water and filtered over an acetate Millipore membrane ($0.45\text{-}\mu\text{m}$ porosity, Minisart, Sartorius, Göttingen, Germany). The pseudo-total concentrations of elements were measured by atomic absorption spectrometry (AAS Shimadzu AA-6800, Japan). Quality control was based on the use of a certified sample

(ERMCC 141-BCR) and showed good recovery for Cd and Pb (100–104% and 94–108%, respectively; n = 3).

3.1.3 Single and sequential extractions

The environmental availability of Cd and Pb were assessed by single and sequential extractions. A single extraction test was carried out on the samples (n = 67) with EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) from the method recommended by the Community Bureau of Reference (BCR) (Quevauviller, 1998). For this extraction, 2.5 g of dried sample (< 250 µm) was transferred to a polypropylene centrifugation tube in which 25 mL of EDTA 0.05 mol L⁻¹ solution was added. This mixture was shaken on a rotor disc at 30 rpm for 1 h at room temperature. After centrifugation at 3000 g (Rotanta 460 Hettich, Hettich, Tuttlingen, Germany) for 10 min, the supernatant was collected and placed in polypropylene containers. To validate the extraction quality, a certified sample (CRM BCR-483) was used and showed a good recovery percentage (101% for Cd and 97% for Pb).

The fractionation of Cd and Pb in samples was assessed by a sequential extraction from the modified BCR protocol proposed by Waterlot *et al* (2012). In this procedure, 1 g of dried sample (< 250 µm) was subjected to three successive and increasingly aggressive extractions. Each fraction was noted as fraction A, B, D or R and defined respectively as: (1) exchangeable, water- and acid-soluble (0.11 mol L⁻¹ acetic acid), (2) reducible (0.5 mol L⁻¹ hydroxylammonium chloride), (3) oxidisable (8.8 mol L⁻¹ H₂O₂, followed by 1.0 mol L⁻¹ ammonium acetate at pH 2) and (4) residual (aqua regia). Each mixture (A, B and D) was shaken on a rotor disc at 30 rpm for 16 h and the residual fraction was obtained as above by hot block system-assisted digestion. The BCR CRM 701 was used as standard reference material. The concentrations obtained for each fraction were similar to those expected and the sum of the four fractions compared to the pseudo-total concentrations of Cd and Pb ranged from 93 to 105% and 99 to 103%, respectively.

Each extraction solution was acidified by adding concentrated nitric acid (70%) and stored at 4°C until analysis. The concentrations of metals were measured by AAS.

3.1.4 Oral bioaccessibility measurement

Oral bioaccessibility of Cd and Pb was measured with the UBM (Unified Bioaccessibility Method; Wragg *et al.* 2011; Denys *et al.* 2012) test according to the ISO/DIS 17924 standard.

Briefly, a volume of 9 mL salivary fluid was added to 0.6 g of subsamples. The suspension was homogenised manually for 10 s and 13.5 mL of gastric fluid was added to the suspension. After homogenisation, the pH was adjusted to 1.2 ± 0.05 by adding HCl (37%) or NaOH (1 M). Following shaking end-over-end for 1 h at 37°C, the gastric phase was collected after centrifugation at 3000 g for 5 min (Rotanta 460 Hettich, Hettich, Tuttlingen, Germany). The supernatant was collected, and the metal concentration measured represents the bioaccessible fraction in the gastric phase (G phase). The intestinal fraction was simulated by adding 27 mL of duodenal solution and 9 mL of biliary solution to the soil-saliva-gastric fluid mixture. The pH of the suspension was adjusted to 6.3 ± 0.5 . The suspension was shaken end-over-end for 4 h at 37°C and centrifuged at 3000 g for 5 min. The supernatant obtained was analysed for metal concentrations in this phase (gastrointestinal; GI phase). The extractants used in this protocol (saliva, gastric fluid, duodenal fluid and bile) are composed of organic and inorganic reagents and enzymes with a composition similar to human digestive fluids (Pelfrêne *et al.* 2011). They were prepared individually 1 day before extraction to allow adequate dissolution of the compounds. Bioaccessible concentrations of Cd and Pb were measured by AAS. Blank and certified reference material, NIST 2710a (Montana I Soil), was also used to verify the protocol quality. The metal concentrations were $5.1 \pm 0.1 \text{ mg kg}^{-1}$ and $2566 \pm 103 \text{ mg kg}^{-1}$ in the gastric phase, and equal to $1.1 \pm 1.1 \text{ mg kg}^{-1}$ and $439 \pm 148 \text{ mg kg}^{-1}$ in the gastrointestinal phase, respectively, for Cd and Pb. These values are in agreement with those obtained by Janus *et al* (2018).

3.1.5 Statistical analysis

Statistical analyses were performed with XLSTAT 19.4.45380 software, used as a Microsoft Excel plug-in. Ascending hierarchical clustering (AHC) was performed to create a typology of anthroposols studied according to their physicochemical parameters, and a principal component analysis (CPA) was carried out to study the variables that explain inertia of the data and their correlations, and illustrate the discussion of the results. For these two analyses, the parameters considered are the following: pH, CaCO₃, TOC, Na, K, Ca, Mg, free Fe-, Mn- and Al-oxides, assimilable phosphorus, Cd and Pb. Further statistical analyses consisted in comparing the percentages of Cd and Pb concentrations obtained after EDTA extraction, sequential extraction and oral bioaccessibility between sediment disposal sites. For this, variance analyses (ANOVA) and multiple comparisons (Tuckey test; $p < 0.05$) were performed after checking the normality

of residues with the Shapiro-Wilk test. Data with non-normal residues were transformed to decimal logarithms for variance analysis.

3.2 Results and discussion

3.2.1 Characteristics of the anthroposols studied

The distribution of physicochemical parameters of the 67 heterogeneous topsoils is presented in Table 3-2. The pH values ranged from 6.7 to 7.7 (7.3 on average) and were slightly acidic to slightly alkaline. The samples showed a high variability in terms of total CaCO₃ (from 0 to 70%) and TOC (from 1.6 to 21.5%) contents with an average of 13.8 and 6.9%, respectively. The values for these two parameters showed the same variations as those reported by Capilla *et al* (2005) (5–51% for CaCO₃ and 3.3–11.2% for TOC) in a study carried out on sediment disposal sites in several French regions. This showed that even at the scale of a territory (here regional), the dredged sediments and the resulting soils could present contrasting physicochemical parameters. This variability could be explained by different sedimentary sources (Meybeck *et al.* 2001) and also by the sedimentation process. Indeed, once in the water column, sediments are transported and their deposition depends on many parameters such as particle size, flow rate, turbulence and channel geomorphology causing sorting and mixing of sediments (Burge *et al.* 2001). The average of pseudo-total concentrations of major elements were in the following order: Ca ($44.2 \pm 27 \text{ g kg}^{-1}$) > Mg ($4.3 \pm 1.3 \text{ g kg}^{-1}$) > K ($1.77 \pm 0.8 \text{ g kg}^{-1}$) > Na ($0.08 \pm 0.03 \text{ g kg}^{-1}$). The concentrations of free Fe-, Mn- and Al-oxides ranged from 3.08 to 73.73 g kg⁻¹, 0.02 to 1.42 g kg⁻¹ and 0.06 to 2.79 g kg⁻¹, respectively. The concentrations of assimilable P ranged from 0.03 to 1.77 g P₂O₅ kg⁻¹ (0.53 on average). Compared on 271 uncontaminated agricultural and forest topsoils of the region (Sterckeman *et al.* 2007), topsoils from dredged sediment are characterised by a strong degree of Cd and Pb contamination. Indeed, the minimum values (0.99 and 70 mg kg⁻¹, respectively) were twice as high as the concentrations of the uncontaminated topsoils (0.4 and 36 mg kg⁻¹, respectively) and 260 and 54 times higher for the maximum values (104.3 and 1949 mg kg⁻¹ for Cd and Pb).

An AHC was performed taking into account the physicochemical parameters (Table 3-2) and the pseudo-total concentrations of Cd and Pb. Considering the evolution of intra- and inter-class variance, the samples were classified into eight different groups (Supplementary material, Figure S1). Table 3-3 presents the characteristics of each group with their statistical comparisons. To summarise, the group 1 topsoil samples were characterised by the lowest pH values and carbonate contents; those of group 2 presented the lowest Pb concentrations and organic carbon contents; those of group 3 had high concentrations of Na, free Al-oxides, Cd

and Pb, but low concentrations of free Mn- and Fe-oxides; those of group 4 were characterised by low organic carbon contents and the highest concentrations of K and Mg; those of group 5 had the highest concentrations of Cd and free Fe-oxides; those of group 6 presented the highest carbonate contents and the lowest concentrations of free Fe-oxides and Cd; those of group 7 had the highest concentrations of organic carbon, free Fe-oxides and Pb; and those of group 8 were characterised by the highest concentrations of free Mn-oxides and assimilable P₂O₅.

Table 3-2 : Distribution of physicochemical parameters for the 67 topsoil samples

Parameters	Min	1st quartile	Median	Mean	3rd quartile	Max	SD (n-1)
<i>pH_{water}</i>	6.7	7.2	7.4	7.3	7.5	7.7	0.2
Total CaCO₃ g kg⁻¹	ND	47	121	140	189	699	132
*TOC g kg⁻¹	16	41	54	70	84	216	43
Na g kg⁻¹	0.03	0.06	0.08	0.08	0.09	0.17	0.03
K g kg⁻¹	0.42	1.15	1.67	1.77	2.29	3.81	0.8
Ca g kg⁻¹	5.65	24.33	39.64	43.44	57.32	137.42	27
Mg g kg⁻¹	1.88	3.01	3.95	3.94	4.66	6.77	1.2
Free Mn-oxide g kg⁻¹	0.02	0.10	0.23	0.31	0.39	1.42	0.3
Free Fe-oxide g kg⁻¹	3.08	9.09	11.64	18.93	16.25	73.73	18.9
Free Al-oxide g kg⁻¹	0.06	0.28	0.65	0.84	1.13	2.79	0.7
Assimilable P₂O₅ g kg⁻¹	0.03	0.18	0.47	0.53	0.72	1.77	0.4
Cd mg kg⁻¹	0.99	3.1	10.3	21.6	23.4	104.3	27.2
Pb mg kg⁻¹	70	240	350	478	548	1949	406

(*TOC: Total Organic Carbon)

In this classification, groups 2, 6, 7 and 8 were exclusively composed of samples from a single sediment disposal site (V6B, D90, V107 and S43, respectively) while groups 1, 3, 4 and 5 were composed of samples from several sites. There are two possible explanations for this difference. The first is that some sites had a high variability in physicochemical parameters that could be explained by the presence of sediments from different dredging operations on the same site or the high heterogeneity of dredged sediments on the same channel line. The second is that some sites had very specific and homogeneous physicochemical parameters which could be explained by a specific source of contamination or a restricted dredging area.

The Figure 3-2 presents the PCA results based on two projections (F1/F2 and F3/F4), which account for 71.7% of the inertia of the data set. The first projection grouped 46.8% of the information. On the first axis, the variables that contributed the most to explaining the differences between the groups were free Fe-oxides (22.1%), free Al-oxides (19.6%),

assimilated P_2O_5 (12.6%), free Mn-oxides (11.9%), Pb (11.1%) and organic carbon (9.6%) contents. For the second axis, the variables which explained the differences were Mg (34.4%) and K (33.5%) and were positively correlated. For the second projection, which summarised 24.8% of the information, the Cd (22.3%) and Pb (18.3%) variables were positively correlated to the first axis while Mn-oxides (13.6%) and assimilable P_2O_5 (10.2%) were negatively correlated. On axis 2, the $CaCO_3$ (34.3%), Na (31.5) and pH (16.9) variables were positively correlated.

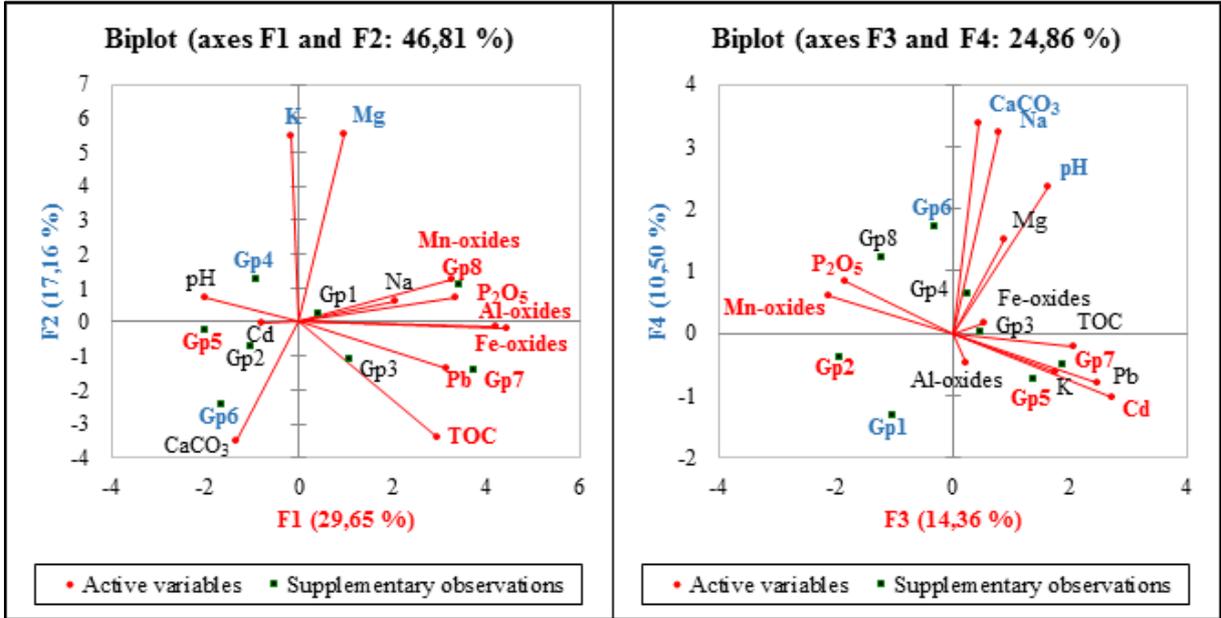


Figure 3-2 : Projection of the variables and the barycenter of each group on the main plane F1-F2 and on the second plane F3-F4. The variables are colored according to the axis on which it contributes the most information and the barycenter according to the axis the axis to which they are correlate

Table 3-3 : Mean values (\pm SD) of physicochemical parameters and pseudo-total metal concentrations of the eight topsoil groups. The different letters indicate significant differences between groups ($p < 0.05$). Values in bold are specific characteristics of each group (Gp)

	Gp 1 (n = 12)	Gp 2 (n = 5)	Gp 3 (n = 7)	Gp 4 (n = 19)	Gp 5 (n = 9)	Gp 6 (n = 5)	Gp 7 (n = 5)	Gp 8 (n = 5)
pH	6.98 \pm 0.2 (c)	7.33 \pm 0.1 (a)	7.01 \pm 0.2 (bc)	7.46 \pm 0.1 (a)	7.46 \pm 0.1 (a)	7.43 \pm 0.1 (a)	7.32 \pm 0.2 (a)	7.28 \pm 0.2 (ab)
Total CaCO₃ g kg⁻¹	16.9 \pm 26 (c)	131.12 \pm 15 (b)	197.69 \pm 65 (b)	119.58 \pm 89 (b)	153.65 \pm 91 (b)	483.51 \pm 134 (a)	95.46 \pm 50 (bc)	113.62 \pm 32 (bc)
TOC g kg⁻¹	61.38 \pm 22 (cd)	41.93 \pm 3 (d)	94.46 \pm 13 (b)	42.5 \pm 21 (d)	65.5 \pm 32 (bcd)	82.71 \pm 6 (bc)	191.75 \pm 16 (a)	64.3 \pm 8 (bcd)
Na g kg⁻¹	0.07 \pm 0.02 (bc)	0.05 \pm 0.01 (c)	0.11 \pm 0.04 (a)	0.09 \pm 0.03 (ab)	0.06 \pm 0.02 (bc)	0.08 \pm 0.02 (abc)	0.09 \pm 0.01 (abc)	0.11 \pm 0.02 (a)
K g kg⁻¹	1.81 \pm 0.8 (ab)	1.05 \pm 0.2 (bc)	1.16 \pm 0.2 (bc)	2.27 \pm 0.9 (a)	2.18 \pm 0.6 (ab)	0.65 \pm 0.4 (c)	1.66 \pm 0.3 (abc)	1.85 \pm 1 (ab)
Ca g kg⁻¹	16.07 \pm 11 (d)	39.28 \pm 2 (bcd)	67.01 \pm 8 (ab)	44.75 \pm 21 (bc)	43.96 \pm 26 (bc)	97.9 \pm 29 (a)	27.96 \pm 3 (cd)	35.46 \pm 8.83 (bcd)
Mg g kg⁻¹	3.67 \pm 0.9 (bc)	2.56 \pm 0.4 (c)	3.78 \pm 0.3 (bc)	5.1 \pm 0.8 (a)	3.06 \pm 0.8 (c)	2.8 \pm 0.4 (c)	3.65 \pm 0.4 (bc)	4.83 \pm 1.43 (ab)
Free Mn oxide g kg⁻¹	0.40 \pm 0.21 (b)	0.46 \pm 0.2 (b)	0.14 \pm 0.03 (c)	0.18 \pm 0.1 (c)	0.07 \pm 0.03 (c)	0.21 \pm 0.04 (bc)	0.47 \pm 0.35 (b)	1.01 \pm 0.37 (a)
Free Fe oxide g kg⁻¹	16.38 \pm 5 (c)	10.69 \pm 2 (cd)	13.47 \pm 2 (cd)	11.07 \pm 3 (cd)	7.07 \pm 3 (d)	6.71 \pm 1 (d)	68.31 \pm 4 (a)	55 \pm 12 (b)
Free Al oxide g kg⁻¹	1.15 \pm 0.6 (a)	0.29 \pm 0.2 (b)	1.27 \pm 0.4 (a)	0.58 \pm 0.3 (b)	0.27 \pm 0.1 (b)	0.27 \pm 0.1 (b)	1.83 \pm 1.2 (a)	1.63 \pm 0.6 (a)
Assimilable P₂O₅ g kg⁻¹	0.51 \pm 0.4 (bcd)	0.73 \pm 0.2 (bc)	0.88 \pm 0.2 (b)	0.35 \pm 0.2 (cd)	0.17 \pm 0.1 (d)	0.19 \pm 0.1 (d)	0.56 \pm 0.2 (bcd)	1.47 \pm 0.2 (a)
Cd mg kg⁻¹	6.45 \pm 7.7 (c)	3.02 \pm 0.5 (c)	39.23 \pm 18 (b)	10.94 \pm 6.8 (c)	77.57 \pm 26.6 (a)	2.11 \pm 0.7 (c)	17 \pm 1.4 (bc)	15.67 \pm 11.6 (c)
Pb mg kg⁻¹	404 \pm 197 (c)	94 \pm 26 (c)	910 \pm 566 (ab)	345 \pm 173 (c)	294 \pm 102 (c)	326 \pm 128 (c)	1357 \pm 475 (a)	548 \pm 222 (bc)

3.2.2 Influence of physicochemical parameters on the environmental availability of Cd and Pb

Concentrations extracted with EDTA ranged from 0.38 to 92.57 mg kg⁻¹ for Cd and from 22 to 397 mg kg⁻¹ for Pb. The Figure 3-3 illustrates the percentages of Cd and Pb extraction for each of the groups from the AHC.

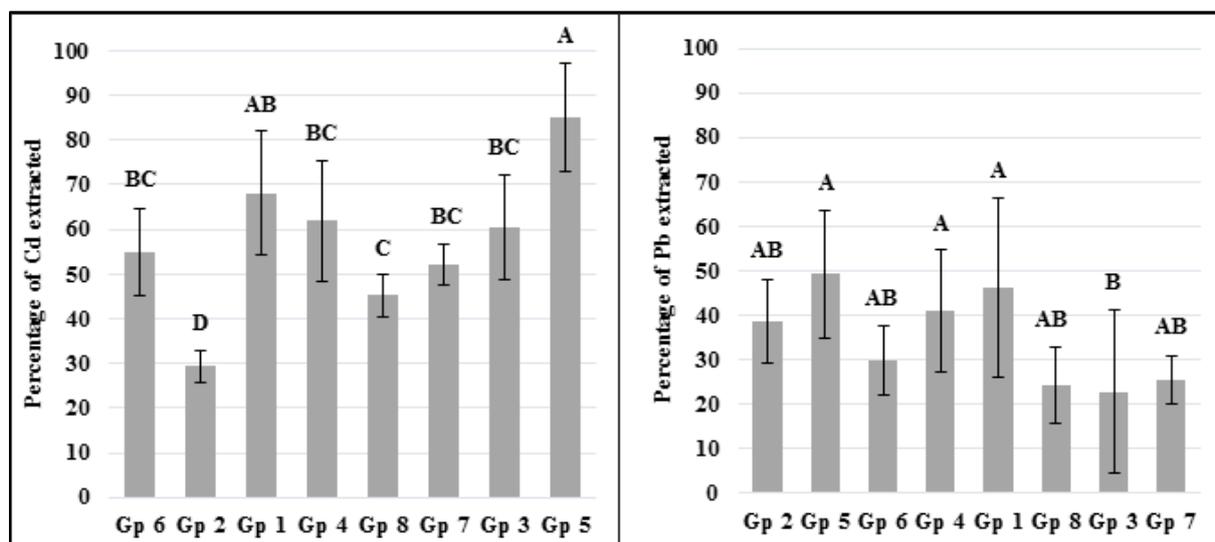


Figure 3-3 : Cd and Pb (mean values \pm SD expressed in % of total concentration) extracted by EDTA for the different AHC groups. The letters indicate significant differences between the groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)

Single extractions with EDTA have long been used to estimate the potentially mobile fraction of metals. It is generally recognized that Cd is more mobile than Pb because of their large and small hydrated radius respectively (Manouchehri *et al.* 2009; S. B. Chen *et al.* 2010). Indeed, our results showed higher average extraction percentages for Cd ($61 \pm 17.8\%$) than for Pb ($37.7 \pm 7.6\%$).

For Cd a significant difference was observed between the groups 2 ($29.3 \pm 3.6\%$) and 5 ($85.1 \pm 12.2\%$, Tukey test, $p < 0.05$). Regarding the position of the barycenters of these two groups on the second projection of the PCA (figure 3-2), the main differences were the concentrations of pseudo-total Cd, free Mn-oxides and assimilable P₂O₅. The group 5 had a higher Cd concentration than the group 2 (77.57 ± 26.6 and 3.02 ± 0.5 mg kg⁻¹, respectively) but lower concentrations of free Mn-oxides (0.07 ± 0.03 and 0.46 ± 0.2 g kg⁻¹) and assimilable P₂O₅ (0.17 ± 0.1 and 0.73 ± 0.2 g kg⁻¹). This difference in Cd mobility could be explained by a large difference in the degree of contamination coupled with lower quantities of metal retention phases such as phosphates and free Mn-oxides (Yang *et al.* 2016). The group 6, which presents

low concentrations of Cd, such as the group 2, had a higher mean extraction percentage (54.8 ± 9.7) than the group 2 ($29.3 \pm 3.6\%$). The main differences between the groups 2 and 6 were the CaCO_3 and P_2O_5 contents. Indeed, the group 6 had higher CaCO_3 and lower P_2O_5 (483.51 ± 134 and $0.19 \pm 0.1 \text{ g kg}^{-1}$, respectively) concentrations than the group 2 (131.12 ± 15 and $0.73 \pm 0.2 \text{ g kg}^{-1}$). Because the EDTA reagent is able to extract exchangeable, easily adsorbed and precipitated metal carbonates (Singh *et al.* 1996), in this case the role of carbonates can be excluded and concentration of P_2O_5 could explain the difference of mobility of Cd between these two groups. Indeed, in a wide range of pH (3-12), one of the main stationary forms of Cd is cadmium phosphate ($\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$) (Porter *et al.* 2004). In addition to the concentrations of Cd and P_2O_5 , the free Fe-, Mn- and Al-oxides, known for their high sorption capacity and their capacity to trap metals during mineral growth, thereby reducing their solubility, could explain the lower extraction percentages for the groups 8 and 7 compared of the group 5 (Chen *et al.* 2000). Indeed, as shown by the barycenters of the groups 7 and 8 on the first projection of PCA, they were characterized by the highest concentrations of free Fe-oxides (group 7) and free Mn-oxides (group 8) respectively, while the group 5 had the lowest concentrations for this two elements.

Concerning the mobility of Pb, the groups 3, 6, 7, and 8 had, on average, lower extraction percentages (29.7 ± 7.7 , 25.6 ± 5.3 , $24.4 \pm 8.6\%$ and $22.8 \pm 18.3\%$ respectively) than the groups 5, 1, 4, and 2 (49.2 ± 14.3 , 46.2 ± 20 , 41 ± 13.6 and $38.6 \pm 9.6\%$, respectively). These four last groups were characterized by the lowest CaCO_3 concentrations (group 1), the lowest TOC (groups 4 and 2) and the lowest free Fe-oxide concentrations (group 5). On the contrary, the groups 6, 7, 8, and 3 were characterized by the highest CaCO_3 concentrations (group 6), the highest free Fe-oxides and TOC concentrations (group 7), the highest P_2O_5 and free Mn-oxide concentrations (group 8), and finally by high concentrations of Pb and Na (group 3). These results could be explained by the high affinity of Pb for organic matter and oxides (Sauvé *et al.* 1997 ; Ghayoraneh *et al.* 2017 ; Rodrigues *et al.* 2013) and its ability to form very stable complexes with phosphates such as pyromorphite (Zeng *et al.* 2017).

A strong intra-group variability was observed whatever the groups considered. This could be explained by the variability of intra-group physicochemical parameters, in particular by the variability in the Pb concentrations for the groups 1, 3 and 5 and in the P_2O_5 and free Mn-oxide concentrations for the groups 1 and 4.

The results of the sequential extractions of Cd and Pb are presented in the Table 3-4. Globally, Cd was mainly present in the reducible fraction (F2 = 47.3%) and in the exchangeable fraction (F1 = 39.7%), while Pb was predominantly present in the reducible fraction (F2 = 74.3%).

Table 3-4 : Mean values (\pm SD) of extraction rates (%) in different fractions: exchangeable (F1), reducible (F2), oxidable (F3), and residual (F4) fractions of the eight topsoil groups. The different letters indicate significant differences between groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)

	Cd				Pb			
	%F1	%F2	%F3	%F4	%F1	%F2	%F3	%F4
GP 1	32.1 \pm 5.6 (ab)	50.5 \pm 7.1 (b)	8.6 \pm 5.7 (b)	8.8 \pm 3.9 (c)	1.3 \pm 1.2 (a)	79 \pm 7.1 (bc)	6.4 \pm 2.5 (a)	13.3 \pm 5.5 (a)
GP 2	43.8 \pm 3.4 (bcd)	39.1 \pm 4.3 (a)	ND (a)	17 \pm 4.2 (d)	5.5 \pm 1.6 (b)	76.8 \pm 4 (bc)	9.9 \pm 2.4 (a)	7.7 \pm 2.9 (a)
GP 3	39.7 \pm 5.3 (bcd)	56.8 \pm 4.5 (b)	1.9 \pm 0.6 (ab)	1.5 \pm 1 (ab)	1.1 \pm 0.6 (a)	80.3 \pm 3.5 (c)	7.4 \pm 1.1 (a)	11.2 \pm 4.7 (a)
GP 4	45.3 \pm 11.5 (cd)	40.3 \pm 5.8 (a)	8.5 \pm 6.4 (b)	5.9 \pm 5.2 (bc)	2.6 \pm 2.4 (ab)	79.8 \pm 8.4 (bc)	5.9 \pm 2.7 (a)	11.6 \pm 6.8 (a)
GP 5	51.7 \pm 9 (d)	41.6 \pm 9.9 (a)	5.8 \pm 1.9 (ab)	1 \pm 1 (a)	4.7 \pm 4.2 (b)	74.2 \pm 12.2 (bc)	10.9 \pm 3.9 (a)	10.2 \pm 12.4 (a)
GP 6	23 \pm 5.2 (a)	52.7 \pm 2.3 (b)	3.1 \pm 6.8 (ab)	21.2 \pm 2.7 (d)	2 \pm 0.6 (ab)	39.5 \pm 35.7 (a)	32.5 \pm 31.1 (b)	26 \pm 10.4 (b)
GP 7	36 \pm 4.1 (abc)	58.4 \pm 4.4 (b)	2.8 \pm 0.6 (ab)	2.8 \pm 0.3 (abc)	0.9 \pm 0.1 (a)	59.6 \pm 3.4 (ab)	10 \pm 0.5 (a)	29.6 \pm 3.1 (b)
GP 8	31.4 \pm 3.5 (a)	55.2 \pm 4 (b)	4.3 \pm 2.1 (ab)	9.2 \pm 3.3 (c)	0.4 \pm 0.1 (a)	81.1 \pm 5.9 (c)	2.8 \pm 1.5 (a)	15.7 \pm 5.7 (ab)

Concerning Cd, significant differences were observed between the different groups (Table 3-4). For the fraction F1, the extraction rates of the different groups ranged, on average, from 23 \pm 5.2 to 51.7 \pm 9%. The highest mean percentage was observed for the group 5 while the groups 6 and 8 had the lowest percentage in this fraction (23 \pm 5.2 and 31.4 \pm 3.5% respectively). In the fraction F2, the statistical analysis revealed two significantly different behaviors. The groups 2, 4 and 5 had extraction percentages between 39.1 \pm 4.3 and 41.6 \pm 9.9% while the group 1, 3, 6, 7, and 8 had percentages ranging from 50.5 \pm 7.1% to 58.4 \pm 4.4%. In the fractions F3 and F4 the mean values were less than 10% except for the groups 2 and 6 in the residual fraction (F4) which the percentages were 17 \pm 4.2 and 21.2 \pm 2.7%, respectively. The sequential extractions highlighted that the groups with the lowest concentrations of Cd (groups 2 and 6) had a higher proportion in residual fraction (F4) that could not be mobilized. The distribution in solid phase of Cd could mainly depend on concentrations of CaCO₃, TOC, free Mn-, Fe- and Al-oxide and P₂O₅ as shown in several studies (Honma *et al.* 2015 ; Liénard *et al.* 2014). Therefore, the groups characterized by high concentrations of free oxides and P₂O₅ (groups 7

and 8, respectively) generally had a low proportion in the exchangeable fraction (F1) and a high proportion in F2. The group 5, which had the highest mobile fraction with EDTA, also had the highest proportions in the exchangeable fraction (F1) and the lowest in the residual fraction (F4). The pH, which is known to be a key parameter that influences the distribution of elements (Vega *et al.* 2010), did not seem to have any effect in our case, perhaps because it showed little variation due to the presence of a significant amount of CaCO₃ that neutralize acidification (Stephens *et al.* 2001). Similarly, in our case, the role of carbonates in retention can be excluded. Indeed, we observed the lowest proportion of Cd in exchangeable fraction for the group 6 which presents the most important quantity of CaCO₃.

For Pb, the mean percentages in the exchangeable fraction were less than 6% with a minimum mean value of $0.4 \pm 0.1\%$ for the group 8 and a maximum of $5.5 \pm 1.6\%$ for the group 5. This could be explained by the important role of P₂O₅ and free Fe oxides in Pb retention (Chen *et al.* 2000). Indeed, groups with high Fe and P₂O₅ concentrations (groups 7 and 8, respectively) had the lowest proportion in the exchangeable fraction. On the contrary, the groups 2 and 5 had the lowest proportions in this fraction. In the fraction F2, significant differences were observed between the group 6 ($39.5 \pm 35.7\%$) and the groups 3 and 8 (80.3 ± 3.5 and $81.1 \pm 5.9\%$, respectively) which could be explained by the lower free oxides concentrations for the group 6. The other groups had an intermediate behavior with percentages ranging from 59.6 ± 3.4 to $79.8 \pm 8.4\%$. Concerning the proportion bound to organic matter (F3), few significant differences were observed except for the group 6 which had a much higher average percentage (32.5%) but a very high variability was observed (SD = 31%), that could be explained by a high variability in CaCO₃ contents. Indeed, samples with levels above 20% of CaCO₃ content may induce bias during the first stage of extraction by consuming acetic acid which could lead to an underestimation of the F1 fraction in favor of the other fractions (Han and Banin 1995). Unlike Cd, the highest Pb concentrations recorded in the group 7 were in relation with the highest proportions in the residual fraction (F4= $29.6 \pm 3.1\%$) which could be explained by the ability of Pb to form very stable complexes with phosphates such as pyromorphite (Zeng *et al.* 2017). The results of chemical extractions showed: (i) the greater mobility of Cd compared to Pb, (ii) the importance of the total concentrations for Cd and Pb which has a positive influence on the mobility of Cd and a negative influence on the mobility of Pb and (iii) the interest of fixing phases such as oxides, TOC or P₂O₅ in the retention and immobilization of these two elements.

3.2.3 Influence of physicochemical parameters on the toxicological availability of Cd and Pb

The results of the oral bioaccessibility test in the 67 topsoil samples are presented in the Table 3-5. The values in the G and GI phases were, on average, 16.4 and 9.9 mg Cd kg⁻¹, 303 and 99 mg Pb kg⁻¹, respectively.

Table 3-5 : Bioaccessible concentrations of Cd and Pb in the gastric (G) and gastrointestinal (GI) phases in the topsoil samples. Mean, standard deviation (SD), minimum and maximum values (expressed in mg kg⁻¹ and in percentage of total concentration) are given for the 67 topsoil samples

Statistic	Minimum	Median	Mean	Maximum	Standard deviation (n-1)
Cd G mg kg ⁻¹	0.47	7.3	16.5	108.8	25.0
Cd GI mg kg ⁻¹	0.22	4.6	9.9	49.2	13.7
Cd G%	23.2	62.1	62.6	100.0	16.6
Cd GI%	12.1	39.0	39.0	68.2	13.5
Pb G mg kg ⁻¹	33	246	303	1309	268
Pb GI mg kg ⁻¹	ND	74	99	433	96
Pb G%	33.0	59.3	61.6	100.0	15.7
Pb GI%	ND	21.3	20.2	47.6	11.1

ND: No Detection

For both metals, the bioaccessible concentrations in the G phase were greater than those obtained in the GI phase, as widely observed in the literature on soil matrix (Ruby 1999; Roussel *et al.* 2010; Wragg *et al.* 2011). This is explained by processes of reabsorption, complexation and/or precipitation of the elements, solubilized in the phase G, with constituents of soil and/or chyme during the intestinal phase. Indeed, the higher pH, the carbonate rich environment and the presence of phosphate in the gastrointestinal solution can induce a stabilization of some of the elements passed in solution during the GI phase (Basta *et al.* 2000). Expressed in percentages of pseudo-total concentrations, the bioaccessible values in G and GI phases were $62.6 \pm 16.6\%$ and $39.0 \pm 13.5\%$ for Cd, and $59.3 \pm 15.7\%$ and $21.3 \pm 11.1\%$ for Pb, respectively. The bioaccessible percentages of Cd and Pb in the both phases and for each group based on AHC are shown in the Figure 3-4.

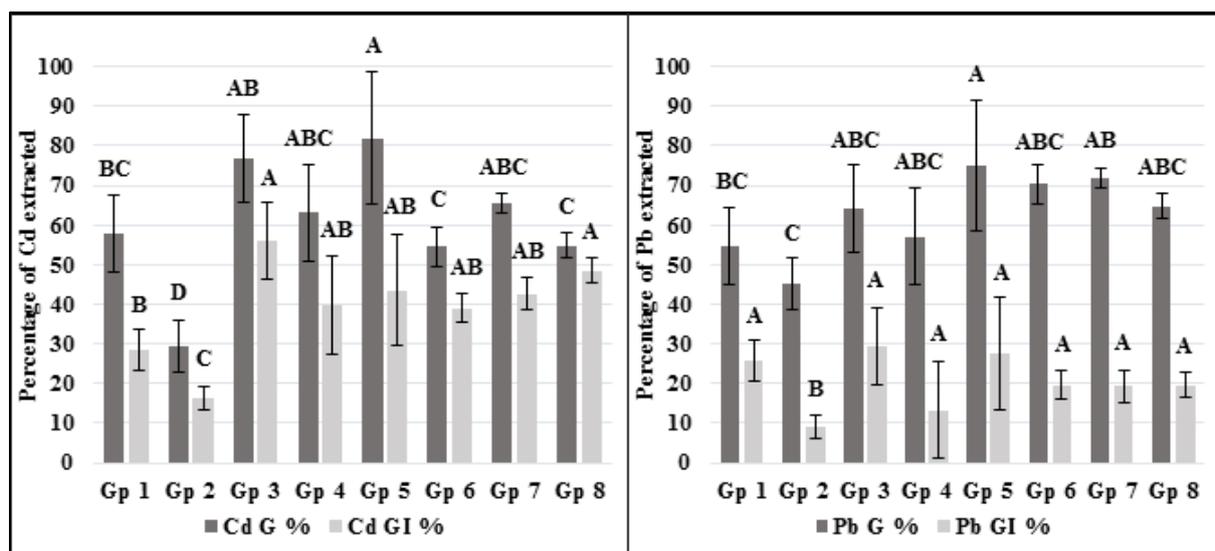


Figure 3-4 : Oral bioaccessibility of Cd and Pb (mean values \pm SD expressed in %) in the topsoils for each group from AHC. The different letters indicate significant differences between groups (ANOVA, Tukey test, $p < 0.05$)

For Cd, the main statistical differences observed in the G phase were between the group 2, which had the lowest mean extraction percentage ($29.5 \pm 5.8\%$), and the groups 3 and 5, which had the highest percentages (76.8 ± 10.3 and $81.9 \pm 15.6\%$, respectively). The other groups had a similar extraction percentage ($\approx 60\%$). In the GI phase, the lowest extraction percentages were for the groups 2 ($16.2 \pm 2.6\%$) and 1 ($28.5 \pm 4.9\%$). The highest percentages were for the groups 3 ($55.8 \pm 9\%$) and 8 ($48.5 \pm 2.8\%$). The other groups had a similarly mean extraction percentage ($\approx 40\%$). To our knowledge, there is no study in the literature about measurement of oral bioaccessibility of metals in sediment disposal site. However, some results were obtained on sediments still in water by using the *in vitro* PBET test developed by Ruby *et al.* (1993). Ren *et al.* (2015) found that the mean Cd bioaccessible value varied from 35 to 50% in the G phase and from 5 to 30% in the GI phase. For Pb, Unda-Calvo *et al.* (2017) reported that bioaccessibility in the G and GI phases were 15.4% and 5.7%, respectively. Comparison of these results with those of our study showed that the metal bioaccessibility was lower in both phases under reducing conditions. In fact, in reduction condition, Cd and Pb were more related to the residual fraction than under oxidizing conditions (Huerta-Diaz *et al.* 1998). Indeed, Ren *et al.* (2015) and Unda-Calvo *et al.* (2017) showed that 50% of Cd and 40% of Pb, respectively, were bound to the residual fraction. In the present study, the mean percentages of Cd and Pb related to the fraction F4 were of 6.7 and 14.7%, respectively. In comparison with data acquired by Pelfrêne *et al.* (2013) on soils collected in the former coal-mining area (Douai sector) with different uses (agricultural, urban and woody), the percentages obtained for both metals were

in the same order of magnitude as those found on urban topsoils in the G and GI phases. Indeed, Pelfrêne *et al.* (2013) obtained mean percentages of Cd and Pb in the G phase of $68 \pm 10.6\%$ and $59.8 \pm 13.9\%$, respectively, and in the GI phase of $32 \pm 10.9\%$ and $24.4 \pm 12.8\%$, respectively. These results suggest that, on average, topsoils from dredged sediments presented a similar behavior as urban soils for toxicological availability. More specifically, in our case the bioaccessibility of Cd (%) in the G phase presented a similar trend to the percentage extracted by EDTA (Pearson coefficient=0.710). Indeed, the groups 2, 6 and 8, with the lowest pseudo-total Cd concentrations and/or high concentrations of P_2O_5 and free Fe- and Mn-oxides, had the lowest extractability according to UBM and EDTA. This could be explained by the fact that the toxicological availability of Cd depends on its speciation (Pelfrêne *et al.* 2011; Denys *et al.* 2009). Finally, a significant variability in both phases were observed for the groups 1, 3, 4 and 5. This could be explained by the significant difference in the degree of contamination, the oxide and P_2O_5 concentrations, which play an important role in metal immobilization. Indeed, more Cd concentrations were important, more Cd was available. Conversely, more concentrations concerning the metal fixing phases were important, less Cd was available.

For Pb, the main statistical differences between groups were as follows: (i) in the G phase, the mean percentage of bioaccessibility ranged from $45.3 \pm 5.4\%$ (group 2) to $75.1 \pm 15.1\%$ (group 5) and (ii) for the GI phase, the results showed a significant difference between the group 2 ($9.1 \pm 11.6\%$) and the other groups where the mean values ranged from $13.3 \pm 10.5\%$ (group 4) to $29.4 \pm 5.5\%$ (group 3). Unlike Cd, where a close relationship was observed between environmental and toxicological availability, the mechanisms involved in the availability of Pb are still poorly understood. Indeed, in the highly acidic environment of the G phase, metals are expected to be predominantly in the form of ions. As a result, almost metals bound to the fractions F1, F2 and F3 can be solubilized. However, for the group 2, Pb bound on these three fractions represented about 80% while only 50% of Pb was extracted in the G phase. These results showed that a part of Pb present in F2 and F3 was not toxicologically available. The bioaccessibility of Pb appeared to be mainly controlled by Pb bound to Fe-oxyhydroxides (Reis *et al.* 2014). Indeed, a good correlation was observed between the bioaccessible Pb concentration in the G phase and the concentration in the F2 fraction (Pearson coefficient=0.969).

For Cd and Pb, the difference between the percentage extracted in the phase G and the GI phase varied greatly. This may be explained by the variability in the chemical composition of the

digestive fluid, which could lead to competition between the elements for precipitation, complexation and/or re-adsorption.

3.2.4 Influence of the age of dredged sediment disposal site on the environmental and toxicological availability of Cd and Pb

Many authors have highlighted the changes in the environmental availability of metals due to oxidation that occurs when sediments are deposited (Isaure *et al.* 2005 ; Tack *et al.* 2008 ; Piou *et al.* 2009). Because no oral bioaccessibility studies were carried out on this matrix, the toxicological availability of Cd and Pb over time is an issue. The topsoils studied were classified according to the age of the sediment disposal site. The percentages of Cd and Pb extractions obtained by the single extraction with EDTA and in the G phase are shown in the Figure 3-5.

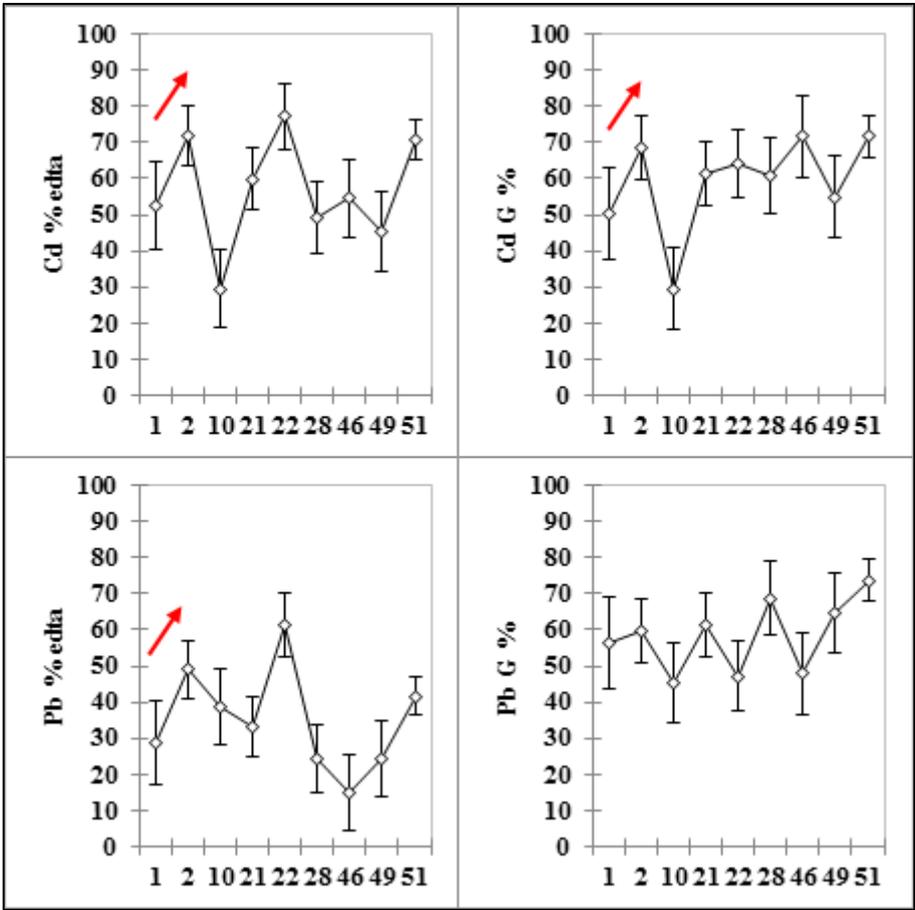


Figure 3-5 : Cd and Pb (mean ± SD expressed in % of pseudo-total concentration) extracted with EDTA and by the phase G in function of the age of topsoils from dredged sediment

For Cd and Pb, strong variations are observed over time in both extractions. As shown above, the topsoils may have contrasting physicochemical parameters that influence environmental and toxicological availability. As a result, it is complicated to know whether the observed

effects are a function of age and/or physicochemical characteristics. However, there was a systematic increase in environmental and toxicological availability of metals between year 1 and year 2 after deposit except for Pb in the G phase. A focus was carried out on the topsoils from these first two years.

The percentages of Cd and Pb in the different fractions of sequential extractions are presented in the Figure 3-6.

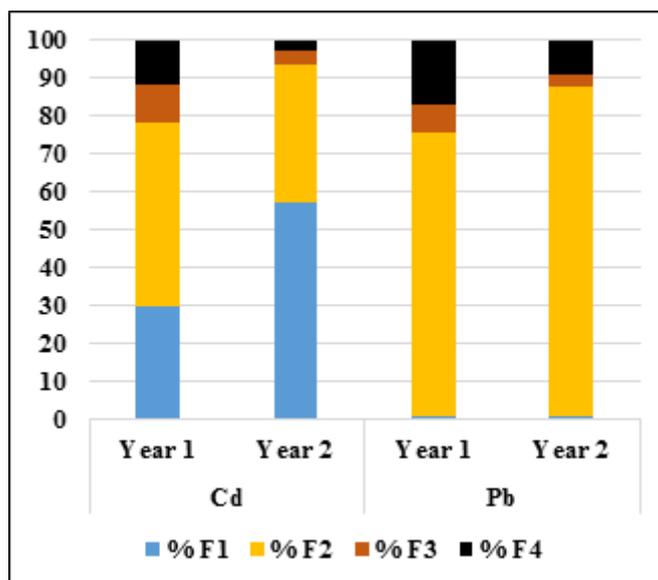


Figure 3-6 : Distribution of Cd and Pb (expressed in %) in the F1 (exchangeable), F2 (reducible), F3 (oxidizable) and F4 (residual) fractions of the sequential extraction of the topsoils of the first two years

These results showed that in the early years, the environmental and toxicological availability of Cd and Pb is likely to increase. Indeed, the mobile fraction of Cd and Pb extracted with EDTA increased from 52.5 to 71.8% and from 28.9 to 48.9%, respectively. Similarly, the bioaccessible percentage of Cd in the G phase increased from 50.2 to 68.5% but no significant difference was observed for Pb.

For Cd, there was a decrease in the proportions related to the F2, F3 and F4 fractions from 48.6 to 36.6%, from 10.3 to 3.6% and from 11.6 to 2.8%, respectively. On the contrary, the amount of Cd bound to the exchangeable fraction (F1) increased from 29.5 to 56.9%. These results were also observed by Piou *et al.* (2009) with an increase of the Cd concentrations in F1 from 10 to 70% during the first year of disposal. For Pb, there was a decrease in the proportions related to oxidable and residual fractions, from 7.2 to 3.6% and from 17 to 8.9%, respectively, and an increase in the reducible fraction from 75.1 to 86.5%. These changes in solid phase distribution

and element mobility may be due to the progressive oxidation of sulphides and organic matter mineralization (Stephens *et al.* 2001; Tack *et al.* 1996).

The results of the statistical analyses carried out on the physicochemical parameters of these two groups are presented in Table 3-6.

Table 3-6 : Physicochemical characteristic of the topsoils of the first two years

	Year 1	Year 2
<i>pH</i>	7.2 (a)	7.3 (a)
<i>Total CaCO₃ g kg⁻¹</i>	128.3 (a)	86.3 (a)
<i>TOC g kg⁻¹</i>	46.16 (a)	37.54 (a)
<i>Na g kg⁻¹</i>	0.09 (a)	0.09 (a)
<i>K g kg⁻¹</i>	1.95 (a)	2.38 (a)
<i>Mg g kg⁻¹</i>	4.04 (a)	5.41 (a)
<i>Free Mn-oxide g kg⁻¹</i>	0.21 (a)	0.27 (a)
<i>Free Fe-oxide g kg⁻¹</i>	10.70 (a)	13.46 (a)
<i>Free Al-oxide g kg⁻¹</i>	1.06 (a)	0.79 (a)
<i>Assimilable P₂O₅ g kg⁻¹</i>	0.84 (a)	0.61 (a)
<i>Cd mg kg⁻¹</i>	5.26 (a)	15.21 (a)
<i>Pb mg kg⁻¹</i>	301 (a)	249 (a)

No significant differences of physicochemical parameters were observed during the first two years. These results therefore suggest that the ageing of this matrix has an influence on the environmental but also toxicological availability of Cd and Pb.

Conclusion

An investigation was carried out in northern France on 67 topsoil samples from dredged river sediments in order to characterise and study the environmental and toxicological availability of Cd and Pb in this matrix. The results showed that this matrix had a large scale of contamination and high variability in terms of physicochemical parameters, particularly for the free Mn-, Fe- and Al-oxide concentrations and the contents of assimilated P₂O₅, CaCO₃ and TOC. From an environmental or toxicological point of view, the results showed:

- a greater mobility of Cd compared to Pb (on average, 61% and 37%, respectively, by using EDTA);
- high amounts of total concentrations for Cd and Pb, which has a positive influence on the mobility of Cd and a negative influence on the mobility of Pb;

- the importance of fixing phases such as oxides, TOC or P2O5 in the retention and immobilisation of these two elements;
- differences between the percentages of Cd and Pb extracted in the G phase (from 23 to 100% and from 33 to 100%, respectively) and the GI phase (from 12 to 68% and from <LD to 48%, respectively) related to the characteristics of the sediment matrix;
- an influence of the ageing of this matrix during the first years of disposal on the environmental but also the toxicological availability of Cd and Pb.

As part of the requalification of a sediment disposal site, it is necessary to assess the environmental and health risk in order to verify that the risk is compatible with the intended use. While many tools exist to study environmental risk through the availability of contaminants, from a health perspective, it is generally considered that 100% of the contaminants ingested pose a health risk. However, as shown in the present study, only a fraction of the metals were solubilised in the gastrointestinal tract (on average in the G and GI phases, $62.6 \pm 16.6\%$ and $39.0 \pm 13.5\%$ for Cd, and $59.3 \pm 15.7\%$ and $21.3 \pm 11.1\%$ for Pb, respectively) and would therefore be likely to have an impact on human health. Finally, as part of the management of dredged sediments, the hazardousness of the sediments is assessed before the dredging operation in order to orient the sediments towards a recovery route. As this study showed, the environmental as well as toxicological availability is likely to evolve over time after the water exit. In this sense, additional studies seem essential in order to study the evolution of this risk over time.

Acknowledgements

The authors are grateful to Voies Navigables de France for the provision of sediment disposal sites and the Haut-de-France region for the financial support of the PhD thesis of V.X. Nguyen.

Supplementary material

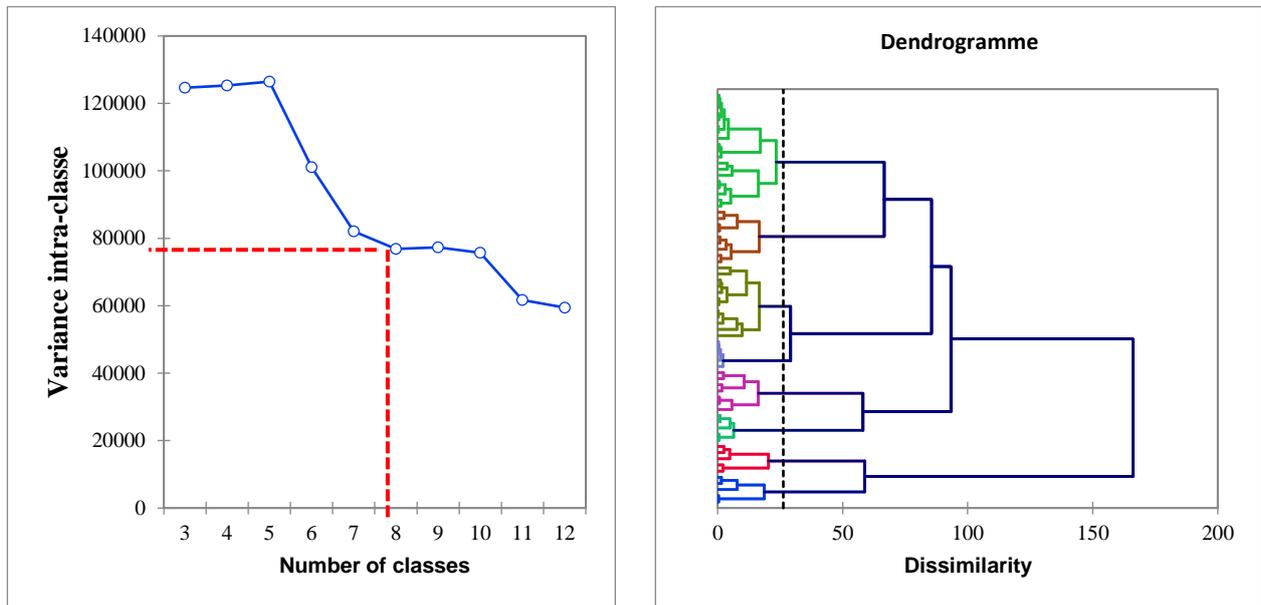
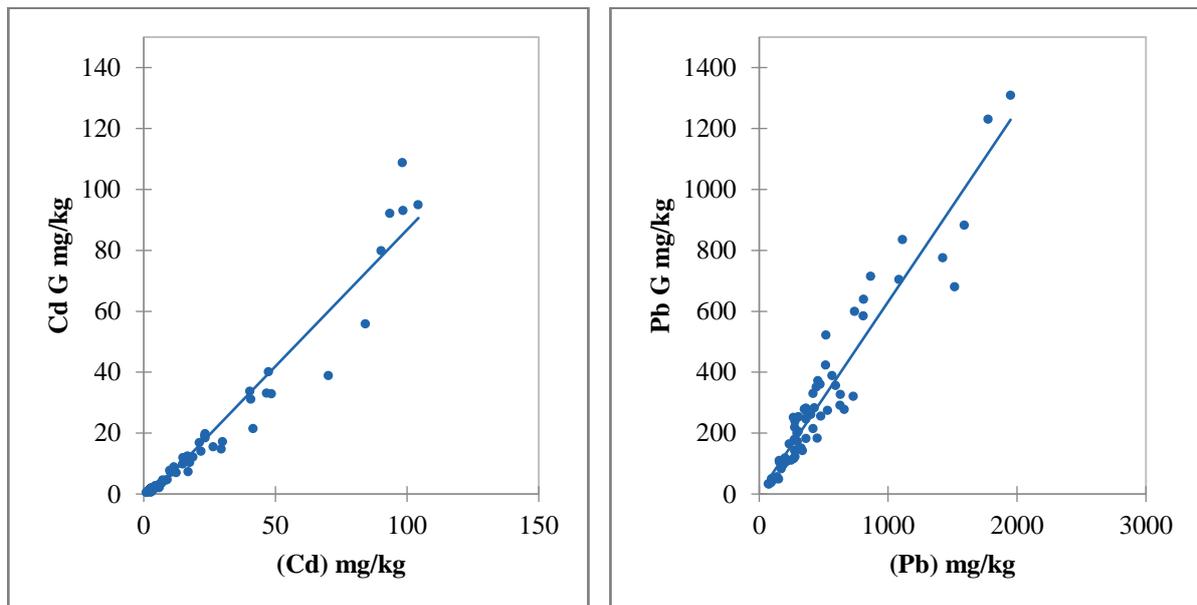


Figure S1: Results of ascending hierarchical clustering



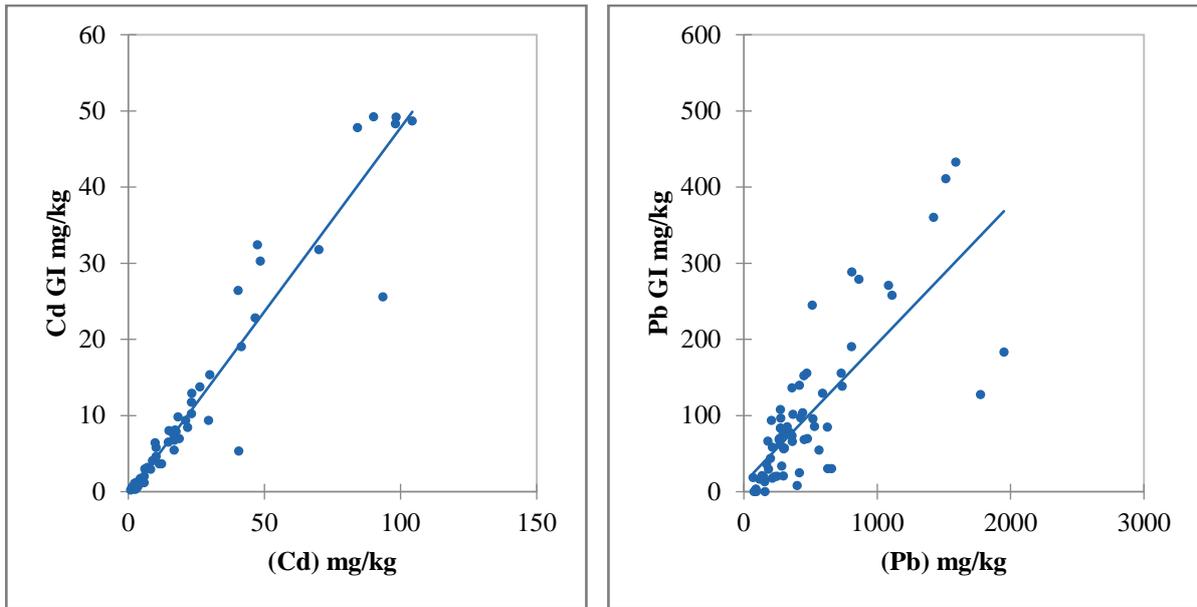


Figure S2: Correlation between the pseudototal concentrations of Cd and Pb and the respective concentrations in G and GI phases

Correlation matrix (Pearson):

Variables	Cd G mg/kg	(Cd) mg/kg sec	Cd GI mg/kg	Pb GI mg/kg	Pb G mg/kg	(Pb) mg/kg sec
Cd G mg/kg	1					
(Cd) mg/kg sec	0.975	1				
Cd GI mg/kg	0.928	0.961	1			
Pb GI mg/kg	0.180	0.252	0.343	1		
Pb G mg/kg	0.116	0.168	0.229	0.736	1	
(Pb) mg/kg sec	0.064	0.118	0.195	0.775	0.955	1

Values in bold are different from 0 with a significance level $\alpha=0,05$

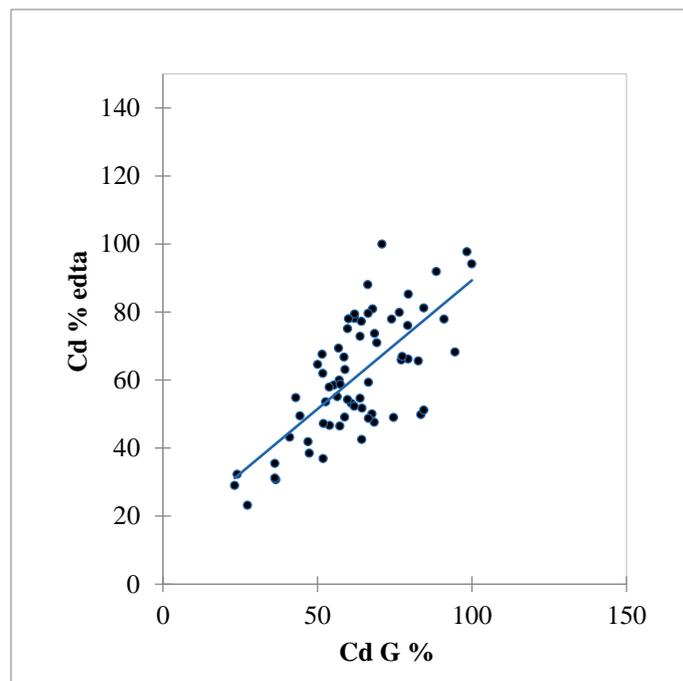


Figure S3: Correlation between the percentage of Cadmium extracted in the gastric phase and cadmium extracted with EDTA (Pearson coefficient= 0.710)

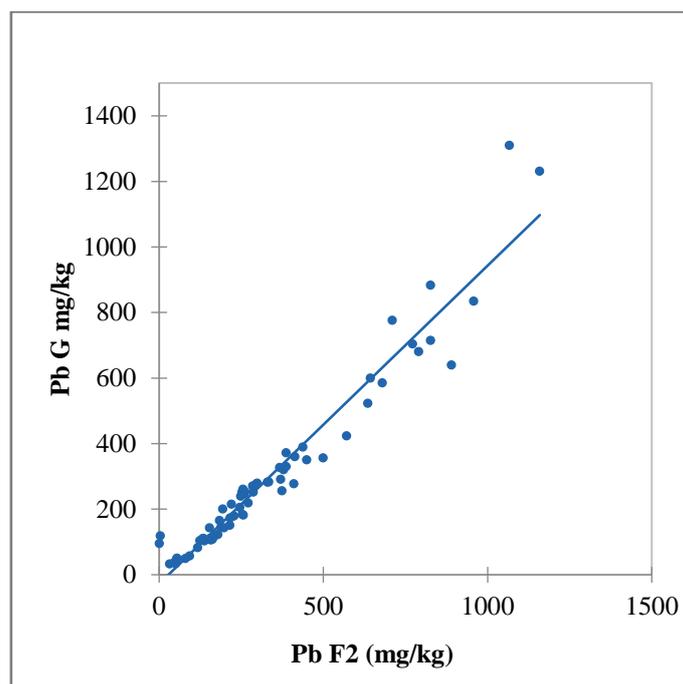
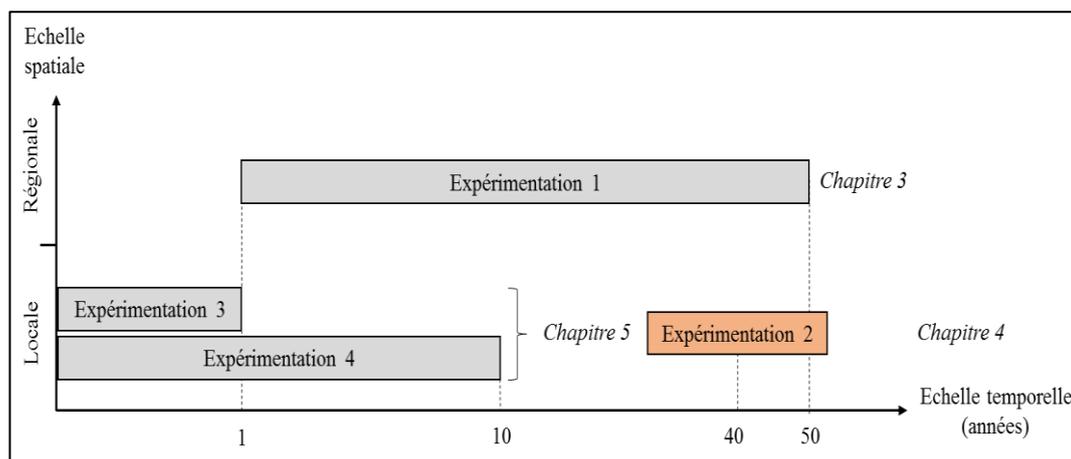


Figure S4: Correlation between lead concentration in F2 fraction and lead extracted in gastric phase (Pearson coefficient=0.969)

CHAPITRE 4 : DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD ET PB A L'ECHELLE D'UN SITE DE GESTION

INTRODUCTION	105
4.1 ELEMENTS DE CONTEXTES DU SITE DE FRESNES-SUR-ESCAUT	105
4.2 TOPOGRAPHIE ET OCCUPATION DU SOL	106
4.3 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLS DE SURFACE A L'ECHELLE DU SITE DE FRESNES-SUR-ESCAUT	108
4.4 DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES DE CD ET PB DANS LES SOLS	115
4.5 DISPONIBILITES TOXICOLOGIQUES DE CD ET PB DANS LES SOLS	122
BILAN	122



Chapitre 4 : Disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb à l'échelle d'un site de gestion

Introduction

Dans le chapitre précédent, une forte variabilité inter-sites des paramètres physico-chimiques et des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb a été observée dans les sites étudiés dans le Nord de la France. A ce jour, peu d'études se sont intéressées à la variabilité intra-site de ces paramètres et aucune, à notre connaissance, ne traite des disponibilités toxicologiques des ETM dans le cadre de l'ingestion de particules de terre pour les personnes susceptibles de fréquenter ces sites. Pourtant, ces sites de gestion sont susceptibles d'accueillir des sédiments provenant de différentes opérations de dragage pouvant posséder des paramètres physico-chimiques et des degrés de contaminations contrastés influençant les disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM.

Le présent chapitre vise à étudier la variabilité intra-site potentielle des paramètres physico-chimiques et des disponibilités environnementales et toxicologiques des ETM. Sur la base des études réalisées par VNF dans le cadre de leur Schéma Directeur Régional des Terrains de Dépôts (SDRTD), un ancien site de gestion (40 ans) aujourd'hui requalifié en espace naturel et ayant reçu deux opérations de dragage distinctes a été choisi pour mener cette étude (Cf. Chapitre 2). Pour cela, 32 échantillons de surface (0-20 cm) ont été prélevés de manière systématique selon un maillage de 75 × 75 m. La caractérisation physico-chimique des échantillons a consisté à mesurer le pH, le pourcentage de matière organique (MO), les teneurs en carbonate totaux, en oxydes de fer et de manganèse libres, et en phosphore assimilable, ainsi que les concentrations pseudo-totales de Cd et Pb. Les disponibilités environnementales de Cd et Pb ont été étudiées au moyen d'extractions simples (EDTA) et séquentielles et les disponibilités toxicologiques avec le test de bioaccessibilité orale UBM (Unified BARGE Method).

4.1 Eléments de contextes du site de Fresnes-sur-Escaut

Le site de gestion étudié est localisé sur le territoire de Fresnes-sur-Escaut entre Valenciennes et la frontière avec la Belgique (région Hauts-de-France ; Lambert II carto : X= 688850 m Y= 2604230 m). La figure 4-1 présente le contexte local du site. Situé dans le parc naturel régional Scarpe-Escaut, ce site est entouré d'une mosaïque d'habitat (artificialisé, cultivés, forestier) et

est classé en ZNIEFF 1 et 2. Situé à environ 4 km en amont, le long de l'Escaut, se trouve l'usine V&M aciérie, mise en service entre 1975 et 1978. En 1978 a également lieu l'élargissement de l'Escaut canalisée qui a donné lieu au premier dépôt de sédiment sur le site de gestion de Fresnes-sur-Escaut ($\approx 200\,000\text{ m}^3$ de limons et sables issus du curage). Le second dépôt a lieu 11 ans plus tard ($\approx 20\,000\text{ m}^3$ de vase issues de l'entretien de l'Escaut).

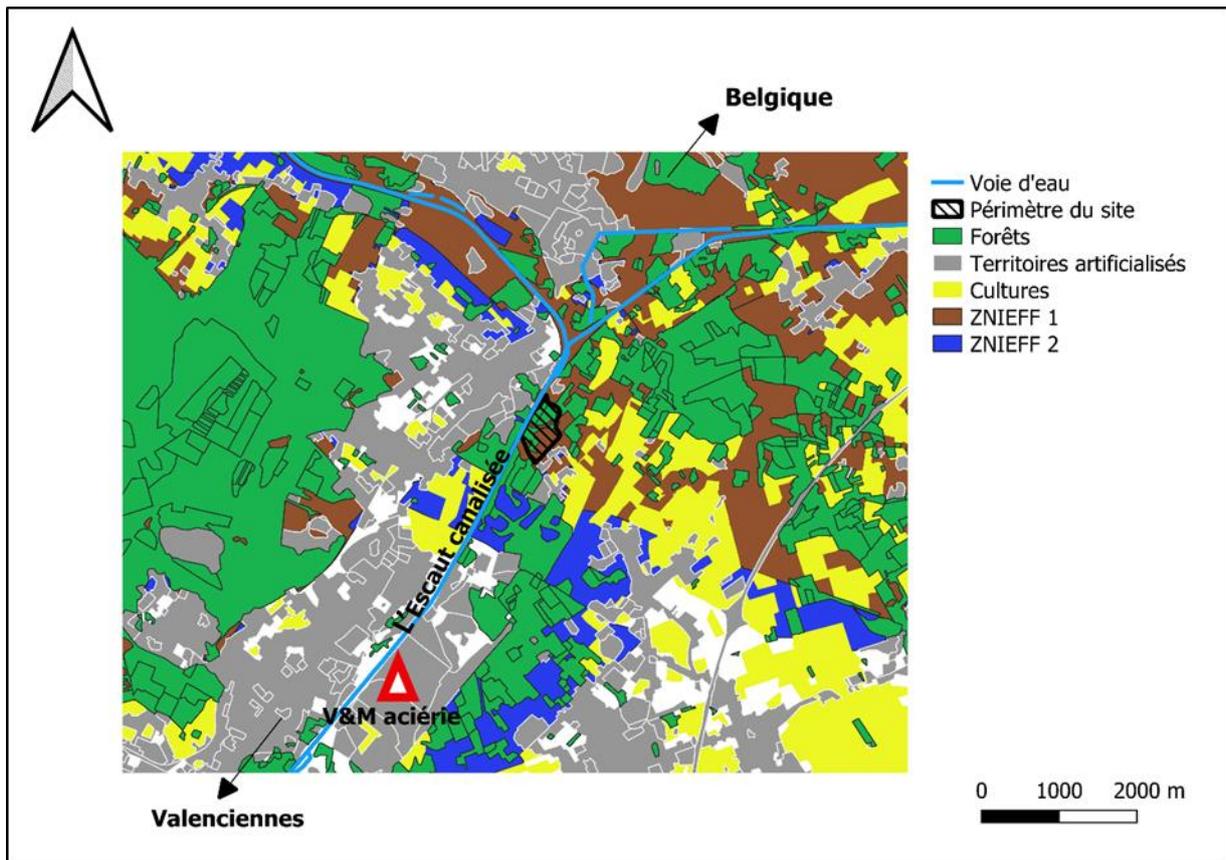


Figure 4-1 : Contexte local du site de Fresnes-sur-Escaut

4.2 Topographie et occupation du sol

Comme l'illustre la coupe topographique du site présentée sur la figure 4-2, il est possible de distinguer trois zones séparées par des fossés de drainage. D'ouest en est, se trouvent (i) une zone haute située au-dessus du niveau de l'eau du canal, (ii) une seconde zone située en contre bas avec la présence d'une zone humide et, (iii) une troisième zone légèrement plus haute que la précédente. Sur chacune de ces zones, une végétation spontanée s'est développée et plusieurs milieux caractérisés par des stades de développement de la végétation différents sont observables. D'ouest en est, le milieu se ferme progressivement et la strate arborée est

finalement dominante une fois rendue au premier fossé de drainage. De l'autre côté du premier fossé, le milieu est de nouveau ouvert du fait de la zone humide constamment immergée. Puis, une roselière s'étend sur quelques mètres, en zone inondable, avant que le milieu soit de nouveau boisé en arrivant au second fossé. Enfin, après ce second fossé le milieu est complètement ouvert à l'approche des habitations situées au sud-est du site. Un inventaire non exhaustif des espèces dominantes par milieu est présenté dans le tableau 4-1 sur la base des observations effectuées. La partie à l'est située après la zone humide étant inaccessible à la période où les investigations ont été effectuées, seules les espèces observées à l'ouest de cette zone sont présentées. A noter qu'au nord de la coupe précédemment décrite, le site présente une topographie plane dépourvue de fossé qui présente les mêmes stades de développement de végétation que la première zone (arbustif à l'ouest et arboré à l'est).

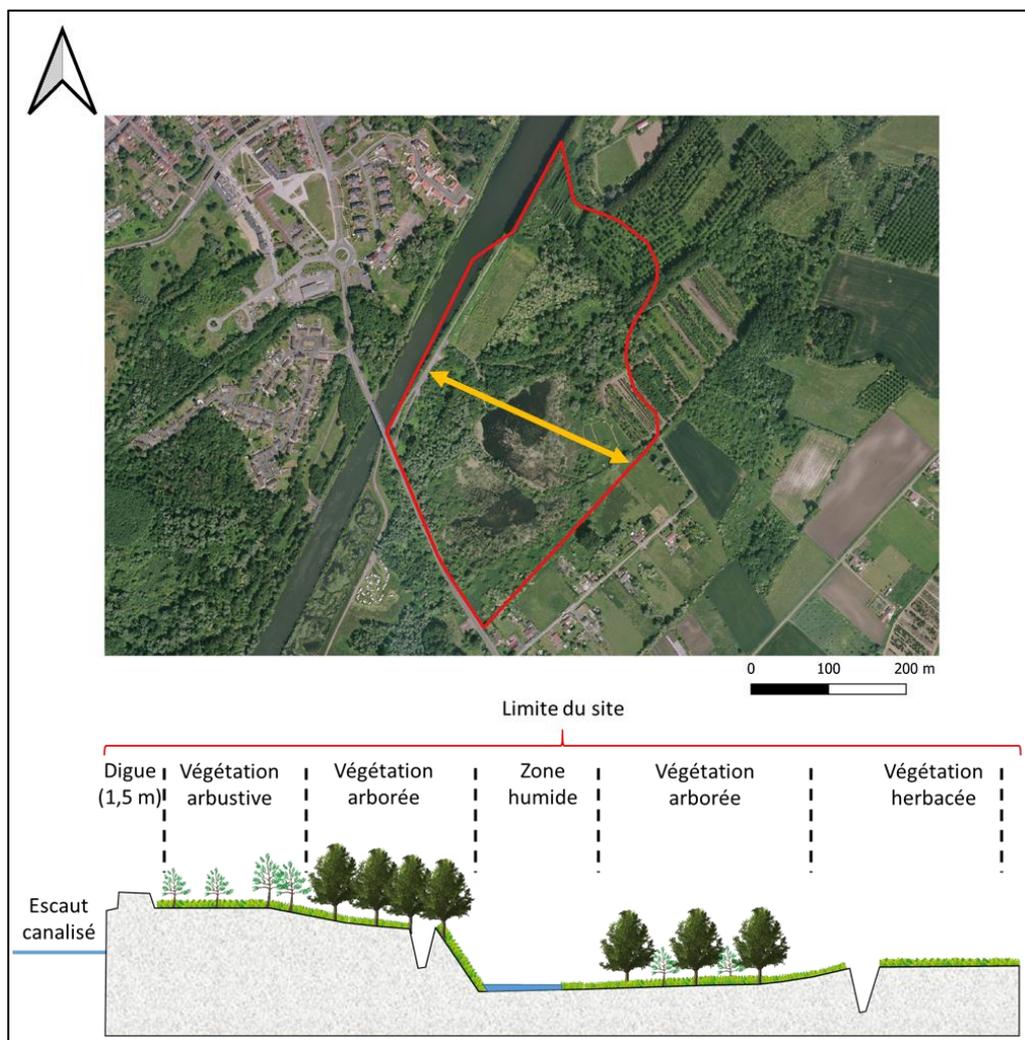


Figure 4-2 : Coupe topographique et stade de développement de la végétation spontanée du site de Fresnes-sur-Escaut (source : adapté et mis à jour suite à l'étude réalisée en 2007 par VNF)

Tableau 4-1 : Liste des espèces observées dans les différents milieux rencontrés d'ouest en Est le long de la coupe topographique sur le site de Fresnes-sur-Escaut

Zone	Nom Français	Nom Latin
arbustive en cours de boisement	Consoude officinale	<i>Symphytum officinale</i>
	Ronce	<i>Rubus sp.</i>
	Houblon	<i>Humulus lupulus</i>
	Gaillet gratteron	<i>Galium aparine</i>
	Sureau noir	<i>Sambucus nigra</i>
transition : boisement en éclaircie	Bouleau verruqueux	<i>Betula pendula</i>
	Aubépine	<i>Crataegus monogyna</i>
	Chêne pédonculé	<i>Quercus robur</i>
	Robinier faux-acacia	<i>Robinia pseudacacia</i>
	Ronce	<i>Rubus sp.</i>
	Erable sycomore	<i>Acer pseudoplatanus</i>
	Mousses	<i>Bryophytes</i>
	Faux fraisier	<i>Potentilla sterilis</i>
	Plantain lancéolé	<i>Plantago lanceolata</i>
Arborée	Chêne pédonculé	<i>Quercus robur</i>
	Erable sycomore	<i>Acer pseudoplatanus</i>
	Frêne élevé	<i>Fraxinus excelsior</i>
	Lierre terrestre	<i>Glechoma hederacea</i>
	Ortie dioïque	<i>Urtica dioïca</i>
	Sureau noir	<i>Sambucus nigra</i>
	Saule blanc	<i>Salix alba</i>
	Aubépine	<i>Crataegus monogyna</i>
zone humide	Ortie dioïque	<i>Urtica dioïca</i>
	Roseau	<i>Phragmites australis</i>
	Saule marsault	<i>Salix caprea</i>
	Sureau noir	<i>Sambucus nigra</i>
	phragmite	<i>Phragmites australis</i>
	Iris	<i>Iris pseudacorus</i>
	Saule blanc	<i>Salix alba</i>

4.3 Caractéristiques physico-chimiques des sols de surface à l'échelle du site de Fresnes-sur-Escaut

La localisation des prélèvements de sols effectués sur le site est présentée sur la Figure 4-3. Sur un total de 32 échantillons, 5 prélèvements ont été effectués dans la peupleraie implantée au nord du site, 21 dans le boisement nitrophile largement dominante dans la zone échantillonnée et 6 dans le boisement humide qui entoure la zone humide. Les paramètres physico-chimiques de chaque échantillon sont présentés dans le tableau 4-2 en fonction de l'occupation du sol.

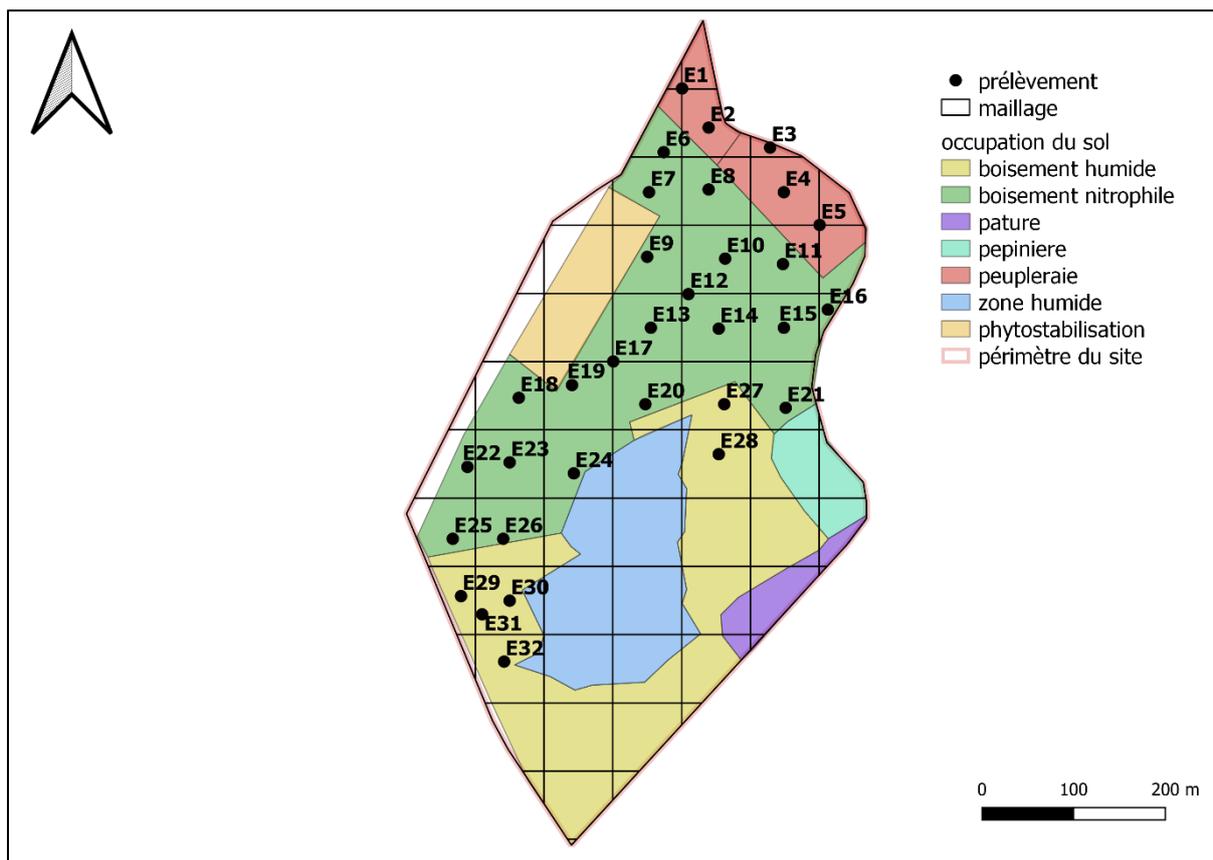


Figure 4-3 : Localisation des prélèvements de sol (0-20 cm) sur le site de dépôt de sédiments de curage de Fresnes-sur-Escaut

Sur la zone étudiée, les échantillons de sols présentent un pH moyen de 7,4 avec des valeurs qui varient de 6,2 à 7,8. Ces valeurs de pH sont du même ordre de grandeur que celles citées dans la littérature pour des sols issus de sédiments de dragage fluviaux dans le Nord de la France avec des pH compris entre 6,2 et 8,3 (Isaure *et al.* 2005; Huguet *et al.* 2015; Bataillard *et al.* 2008; Lions *et al.* 2010). La teneur en MO est en moyenne de 24 % avec un maximum de 87 % pour l'échantillon E18 situé dans le boisement nitrophile et un minimum de 8 % pour l'échantillon E32 situé au Sud dans le boisement humide. Une forte variabilité est observée au sein de chaque habitat. Les teneurs en MO varient de 7,6 à 30,7 %, de 9,3 à 87,4 % et de 8,3 à 21,6 % respectivement pour la peupleraie, le boisement nitrophile et le boisement humide. Les teneurs en carbonates varient de 2 à 153 g kg⁻¹, avec une moyenne de 47 g kg⁻¹. Ces teneurs sont également du même ordre de grandeur que celles mesurées sur les sites de dépôts étudiés dans le Nord de la France et en Belgique où les valeurs varient de 32 à 133 g kg⁻¹ (Tack *et al.* 2008; Huguet *et al.* 2015). Une forte variabilité est observée eu sein de chaque habitat, notamment pour le boisement humide et le boisement nitrophile avec des valeurs minimales et

maximales respectives de 11,1 à 145,5 g kg⁻¹ et 2,2 à 153,4 g kg⁻¹. Notons que pour le boisement humide, il est possible de distinguer une différence spatiale. Ainsi, les échantillons E29, E30, E31 et E32 sont tous localisés au sud de la zone humide et présentent les teneurs en carbonates les plus élevées (99,5, 145,5, 140,1 et 130,2 g kg⁻¹ respectivement) tandis que les échantillons E27 et E28 sont situés au nord de la zone humide et présentent des concentrations plus faibles (21,6 et 11,1 g kg⁻¹, respectivement). Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce constat : les deux dépôts de sédiments effectués sur ce site présentent des teneurs en carbonates différentes et/ou un tri granulométrique s'est opéré du sud vers le nord du site après le dépôt des sédiments (Capilla *et al.* 2006; Meers *et al.* 2005b). Les teneurs moyennes en oxydes de Fe et Mn libres sont respectivement de 16,9 ± 14 et 0,35 ± 0,2 g kg⁻¹. Les concentrations en oxydes de Fe présentent une forte variabilité principalement dans le boisement nitrophile (3 à 51,9 g kg⁻¹) et la peupleraie (6,2 à 36,3 g kg⁻¹) tandis que les teneurs en oxydes de Mn présente une variabilité importante uniquement dans le boisement nitrophile (0,15 à 0,73 g kg⁻¹) laissant supposer une origine différente des sédiments au sein du boisement nitrophile. Les teneurs en phosphore assimilable varient de 0,02 à 0,99 g kg⁻¹ avec une moyenne de 0,40 g kg⁻¹. Cette gamme de concentration est plus importante que les concentrations moyennes rencontrées sur les 10 sites de dépôt de sédiments étudiés en France par Capilla *et al.* (2005) où les valeurs variaient entre 0,029 et 0,45 g kg⁻¹. Concernant Pb, les concentrations sont comprises entre 44 et 1671 mg kg⁻¹, avec une moyenne de 440 mg kg⁻¹ tandis que pour Cd, elles varient de 0,3 à 18,5 mg kg⁻¹, avec une moyenne de 4,2 mg kg⁻¹. Pour les deux éléments, une forte variabilité est observée au sein du boisement nitrophile (0,3 à 18,5 mg kg⁻¹ pour Cd et 58 à 1671 mg kg⁻¹ pour Pb) et de la peupleraie (0,6 à 11,5 mg kg⁻¹ pour Cd et 44 à 729 mg kg⁻¹ pour Pb).

Les concentrations pseudo-totales en Cd et Pb des échantillons de surface sont spatialisés sur la Figure 4-4. Afin de juger leur degré de contamination, les concentrations observées sont comparées au seuil S1 fixé par l'arrêté du 9 août 2006 dans sa version consolidée du 11 juin 2015 (en mg kg⁻¹ de sédiment sec analysé sur la fraction inférieure à 2 mm). Pour Cd et Pb, les valeurs seuils sont fixées à 2 et 100 mg kg⁻¹. Les échantillons dont les concentrations sont inférieures à ces seuils sont jugés non dangereux.

Ces cartogrammes mettent en évidence l'existence d'une zone fortement contaminée à la fois en Cd et en Pb (échantillons E2, E7, E9, E10, E12, E13 et E14) située sur la partie Nord-Ouest du site dans le boisement nitrophile et une partie de la peupleraie tandis que le reste du site présente une contamination modérée. Afin d'identifier les corrélations et les variables qui

expliquent la variabilité du jeu de données, une analyse en composante principale réalisée à partir des paramètres physico-chimiques et des concentrations pseudo-totales de Cd et Pb est présentée figure 4-5 en intégrant l'occupation du sol comme variable qualitative supplémentaire afin d'identifier si certains paramètres sont spécifiques à un habitat.

Tableau 4-2 : Paramètres physico-chimiques et concentrations pseudo-totales en Cd et Pb des 32 échantillons (0-20 cm) de sols selon leur occupation (n = 32)

Occupation du sol	Ech.	pH	MO %	CaCO ₃ g kg ⁻¹	Oxydes-Fe libres g kg ⁻¹	Oxydes-Mn libres g kg ⁻¹	P ₂ O ₅ g kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	
peupleraie	E1	7,7	25,4	40,6	15,7	0,47	0,55	5,4	372	
	E2	7,6	30,7	51,5	36,3	0,49	0,41	11,5	729	
	E3	7,6	7,6	11,6	6,3	0,34	0,46	0,6	75	
	E4	7,1	9,1	6,4	6,2	0,40	0,47	0,6	44	
	E5	7,2	8,9	8,8	7,6	0,41	0,68	0,6	71	
	min	7,1	7,6	6,4	6,2	0,34	0,41	0,6	44	
	moy.	7,4	16,4	23,8	14,4	0,42	0,51	3,7	258	
	max	7,7	30,7	51,5	36,3	0,49	0,68	11,5	729	
boisement nitrophile	E6	7,5	27,7	34,7	10,4	0,23	0,73	4,6	337	
	E7	7,5	25,7	55,9	29,9	0,44	0,61	9,9	915	
	E8	7,5	37,7	21,9	9,1	0,35	0,47	4,0	232	
	E9	7,5	25,5	52,1	51,9	0,42	0,58	13,0	1243	
	E10	7,6	32,2	42,2	42,2	0,62	0,48	14,9	1573	
	E11	7,6	9,3	28,2	6,2	0,34	0,34	0,5	75	
	E12	7,4	40,6	26,0	38,3	0,73	0,99	18,5	1671	
	E13	7,8	17,5	53,3	29,4	0,42	0,52	7,2	1009	
	E14	7,6	25,7	63,5	41,2	0,55	0,52	10,3	1274	
	E15	7,7	11,7	24,2	12,3	0,24	0,07	0,5	94	
	E16	6,7	40,2	4,9	9,2	0,34	0,21	1,0	127	
	E17	7,4	35,2	31,1	28,0	0,45	0,53	9,5	980	
	E18	6,9	87,4	2,2	7,4	0,31	0,12	0,9	162	
	E19	7,4	15,4	62,4	20,2	0,34	0,27	3,3	476	
	E20	6,3	41,2	3,9	31,2	0,34	0,02	0,3	120	
	E21	7,2	12,8	32,7	6,7	0,34	0,15	0,8	58	
	E22	7,2	31,1	7,2	9,3	0,44	0,02	0,5	60	
	E23	7,7	14,3	153,4	3,0	0,15	0,32	0,3	71	
	E24	6,9	34,4	5,7	9,6	0,53	0,03	0,6	121	
	E25	7,6	16,1	63,7	4,0	0,24	0,39	1,0	83	
	E26	7,6	33,2	32,5	6,1	0,15	0,28	2,1	210	
	min	6,3	9,3	2,2	3,0	0,15	0,02	0,3	58	
	moy.	7,4	29,3	38,2	19,3	0,38	0,36	4,9	519	
	max	7,8	87,4	153,4	51,9	0,73	0,99	18,5	1671	
	boisement humide	E27	7,7	12,6	21,6	12,1	0,19	0,15	0,5	108
		E28	6,7	21,6	11,1	13,5	0,19	0,20	1,6	133
E29		7,8	21,5	99,5	10,1	0,21	0,30	1,1	158	
E30		7,6	11,9	140,1	10,5	0,20	0,70	1,2	102	
E31		7,6	10,5	145,5	8,1	0,18	0,69	1,2	109	
E32		7,8	8,3	130,2	7,4	0,16	0,77	0,8	172	
min		6,7	8,3	11,1	7,4	0,16	0,15	0,5	102	
moy.		7,5	14,4	91,3	10,3	0,19	0,47	1,1	130	
max	7,8	21,6	145,5	13,5	0,21	0,77	1,6	172		

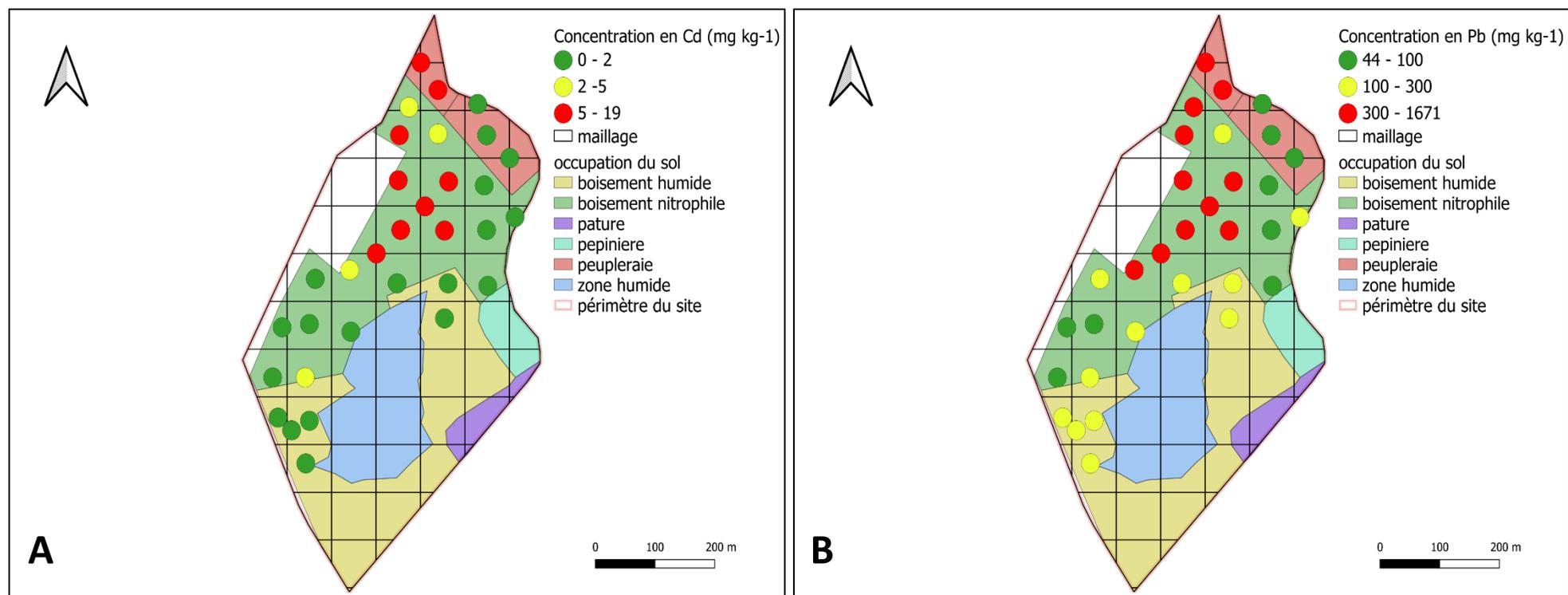


Figure 4-4 : Cartogrammes présentant les concentrations pseudo-totales en Cd (A) et Pb (B) des échantillons prélevés en surface des sols (0-20 cm) sur le site de Fresnes-sur-Escaut

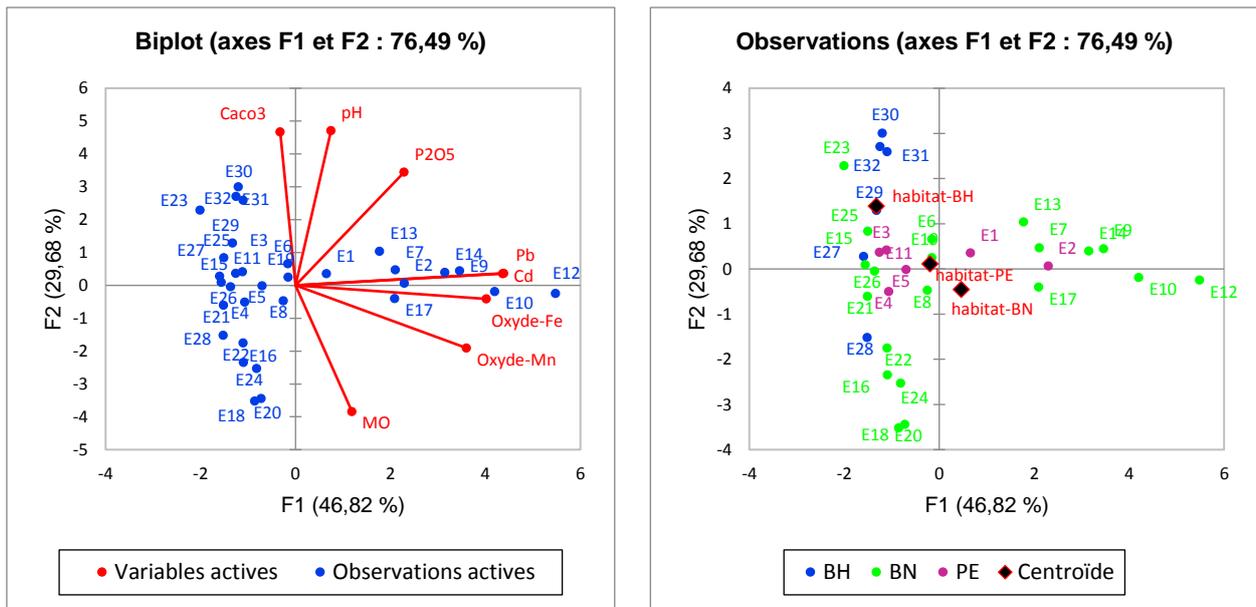


Figure 4-5 : Projection des variables et des observations sur le plan factoriel F1-F2 (A) et projection des observations et du barycentre de chaque habitat le même plan factoriel (B). BH : boisement humide, BN : boisement nitrophile, PE : peupleraie

La projection des variables sur le plan factoriel F1-F2 explique 76,5 % de la variabilité du jeu de données. Le premier axe de l'ACP explique à lui seul 46,8 % de la variabilité. Les variables qui contribuent à expliquer la variabilité selon l'axe F1 sont les concentrations en Cd, Pb, les teneurs en oxydes de Fe et Mn avec des contributions respectives de 25,7 %, 25,7 %, 21,9 % et 17,5 %. Comme le montre la matrice de corrélation de Pearson présentée dans le tableau 4-3, les variables Cd, Pb, Fe, et Mn dans une moindre mesure, sont fortement corrélées entre elles et sont positivement corrélées à l'axe F1. La corrélation entre ces variables a également été observée par Capilla *et al.* (2005) sur des sites de gestion de sédiments de dragage répartis sur le territoire français à proximité d'usines métallurgiques. Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer les corrélations observées entre ces quatre éléments sur le site de Fresnes sur Escaut : des sources communes en Cd, Pb, Fe et Mn et/ou une homogénéisation des contaminants dans la voie d'eau avec des zones d'accumulations préférentielles (Alary *et al.* 2001). En 2010, ATMO Nord-Pas-de-Calais a réalisé une étude de la qualité de l'air sur l'agglomération de Valenciennes. Cette étude rapporte qu'il existe trois sources d'émissions atmosphériques de Cd et Pb : les émissions liées au trafic routier, les émissions industrielles et les émissions domestiques. Parmi ces trois sources, le rapport souligne que les émissions industrielles sont prépondérantes et qu'elles proviennent principalement de trois établissements, dont deux qui étaient déjà en activité il y a 50 ans : LME situé sur la commune

de Trith-Saint-Léger, qui produit de l'acier brut, rejette 349 kg an⁻¹ de Pb et 8,7 kg an⁻¹ de Cd dans l'atmosphère (DREAL, IRE 2010) et V & M France Aciérie situé à Saint-Saulve, qui produit également de l'acier brut, rejette respectivement 299 et 14 kg an⁻¹ de Pb et Cd dans l'atmosphère (source DREAL, IRE 2010). Outre ces rejets de Cd et Pb, la production d'acier brut rejette également dans l'atmosphère des poussières essentiellement constituées d'oxydes métalliques (Fe, Mn, Cr, Ni et Ca) qui sont formés pendant les périodes de chargement et de soufflage d'oxygène dans le processus de fabrication, puis entraînés par les fumées (Masson, 2007). Une fois dans l'air, ces contaminants peuvent retomber sous formes de dépôts secs ou humides et ainsi, contaminer les sols, les eaux et les sédiments (Gombert *et al.* 2012).

Le second axe de cette projection explique quant à lui 28,97 % de la variabilité entre les échantillons. Les contributions respectives des 4 variables restantes sont de 30,3 %, 28,7 %, 21,7 % et 13,8 % respectivement pour la teneur en CaCO₃, en MO, le pH et la teneur en phosphore assimilable. Le pH et la teneur en CaCO₃ sont positivement corrélés entre eux à l'axe 2 et négativement corrélés à la variable MO. Cette relation entre le pH et les teneurs en CaCO₃ a été mise en évidence par plusieurs auteurs qui ont étudié la capacité du CaCO₃ à tamponner le pH au cours de l'oxydation des sédiments lorsqu'ils sont déposés à terre (Stephens *et al.* 2001 ; De Jonge *et al.* 2012).

Tableau 4-3 : Matrice de corrélation de Pearson. Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha = 0,05

Variables	pH	MO	CaCO ₃	Oxydes-Fe	Oxydes-Mn	P ₂ O ₅	Cd	Pb
pH	1	-0,468	0,577	0,045	-0,128	0,460	0,232	0,229
MO	-0,468	1	-0,393	0,218	0,295	-0,220	0,243	0,226
CaCO ₃	0,577	-0,393	1	-0,061	-0,407	0,406	-0,017	0,001
Oxydes-Fe	0,045	0,218	-0,061	1	0,658	0,277	0,871	0,894
Oxydes-Mn	-0,128	0,295	-0,407	0,658	1	0,221	0,729	0,723
P ₂ O ₅	0,460	-0,220	0,406	0,277	0,221	1	0,530	0,482
Cd	0,232	0,243	-0,017	0,871	0,729	0,530	1	0,968
Pb	0,229	0,226	0,001	0,894	0,723	0,482	0,968	1

La seconde projection permet ici d'illustrer la variabilité intra-habitat des paramètres physico-chimiques et des concentrations en Cd et Pb. La proximité des centroïdes de chaque habitat et la répartition des échantillons ne permet pas d'identifier des paramètres physico-chimiques qui sont spécifiques à un type d'occupation du sol.

4.4 Disponibilités environnementales de Cd et Pb dans les sols

Les disponibilités environnementales de Cd et Pb sont habituellement étudiées au moyen de deux approches. La première, correspond à une extraction simple à l'EDTA. Elle permet d'obtenir une estimation de la fraction potentiellement mobile en complexant les ETM adsorbés sur les complexes organiques, inorganiques, et associés aux carbonates (Manouchehri *et al.* 2014 ; Leleyter *et al.* 2012 ; Singh *et al.* 1996). La seconde approche correspond à des extractions séquentielles, lesquelles permettent d'étudier la répartition des ETM au sein des différentes phases fixatrices des sédiments en utilisant des réactifs chimiques de forces croissantes pour extraire successivement les ETM liés à la fraction échangeable et aux carbonates (fraction échangeable + acido-soluble A), aux oxydes et hydroxydes de Fe et Mn (fraction réductible B), aux matières organiques et aux sulfures (fraction oxydable D) et à la fraction minérale (fraction résiduelle R) (Quevauviller *et al.* 1994 ; Ure *et al.* 1995; Förstner *et al.* 1981).

Pour Cd, les concentrations extraites à l'EDTA varient entre 0,2 et 11,2 mg kg⁻¹, avec une moyenne de 2,5 mg kg⁻¹. Pour Pb, les concentrations varient entre 13 et 630 mg kg⁻¹, avec une moyenne de 166 mg kg⁻¹. Les concentrations extraites pour ces deux éléments présentent une forte variabilité et sont spatialisées figure 4-6. Les cartogrammes mettent en évidence une distribution spatiale des concentrations extraites à l'EDTA similaires à celles observées précédemment pour les concentrations pseudo-totales. Ainsi, les échantillons E2, E7, E9, E10, E12, E13 et E14 présentent les concentrations en Cd et Pb potentiellement les plus disponibles (tableau 4-1). Cela sous-entend que les disponibilités environnementales de ces deux éléments semblent fortement dépendantes des concentrations pseudo-totales de Cd et Pb dans le contexte étudié. Cela est confirmé par les régressions linéaires présentées figure 4-7. Pour Cd et Pb, plus les concentrations pseudo-totales sont élevées, plus les concentrations potentiellement mobiles sont importantes. Les concentrations pseudo-totales de Cd et Pb expliquent respectivement 97 et 93 % du résultat des extractions à l'EDTA.

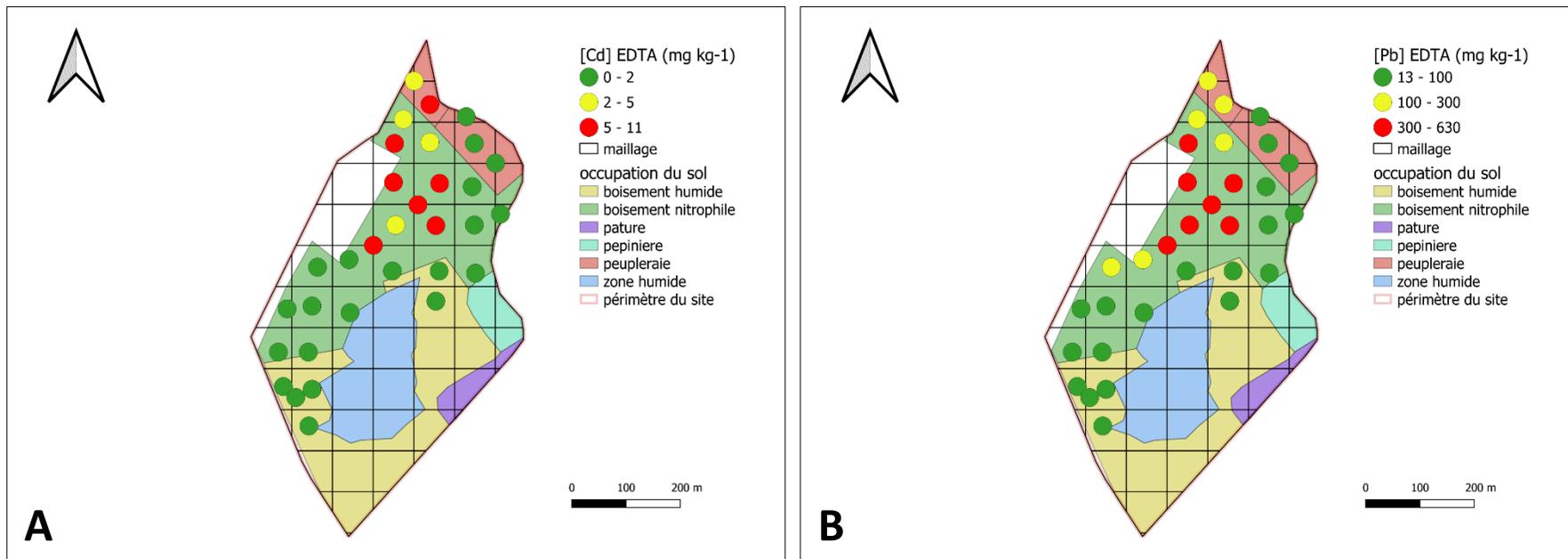


Figure 4-6 : Cartogrammes présentant les concentrations de Cd (A) et Pb (B) extraite à l'EDTA dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escout (n = 32)

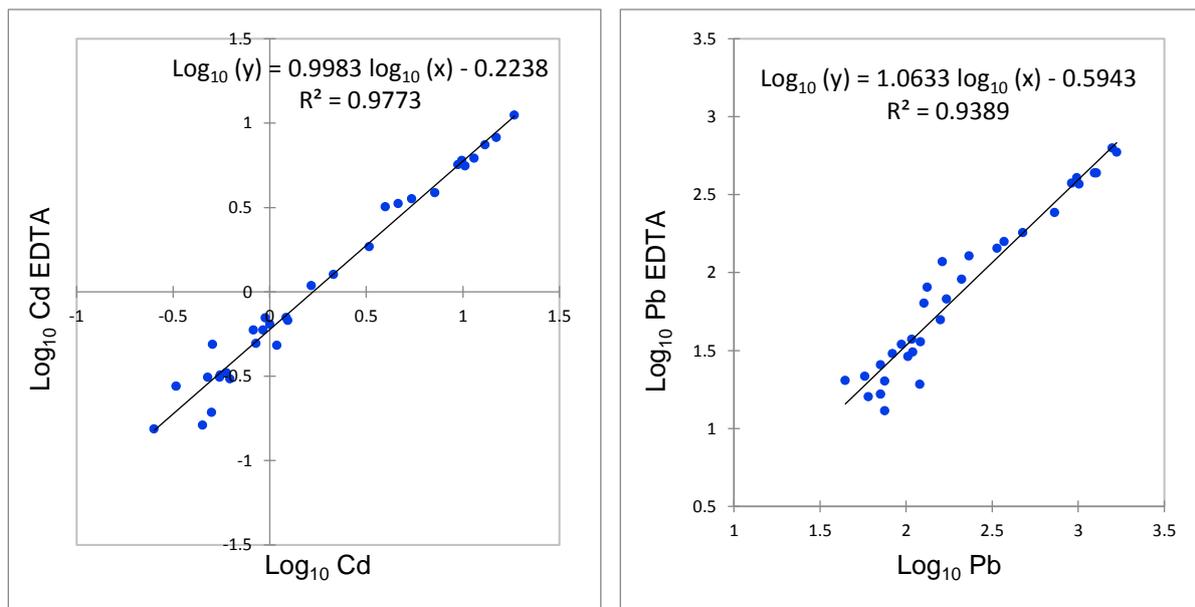


Figure 4-7 : Relations entre les concentrations en Cd et Pb extraits à l'EDTA dans les sols et leurs concentrations pseudo-totales

Les résultats exprimés en pourcentages des concentrations pseudo-totales sont présentés sur les figures 4-8 et 4-9. La fraction potentiellement mobile de Cd varie entre 36 et 96 % (60 % en moyenne) tandis que pour Pb, les pourcentages varient entre 16 et 73 % (37 % en moyenne). A l'exception de l'échantillon E18, la fraction potentiellement disponible de Pb est moins importante que Cd. Cette différence de mobilité entre Cd et Pb a été mise en évidence par plusieurs auteurs sur des sols issus de sédiments de dragage ou des sédiments. Suite à des extractions à l'EDTA sur des sols issus de sédiments dragués en Belgique, Singh *et al.* (1996) observent des pourcentages d'extraction moyens de 66 % et 50 % respectivement pour Cd et Pb. Pueyo *et al.* (2001) ont également observé une mobilité plus importante de Cd ($\approx 66\%$) que Pb ($\approx 23\%$) sur un sédiment certifié (CRM700).

Une importante variabilité de la fraction potentiellement mobile de Cd est observée. Les échantillons E15, E22 et E29 présentent des fractions potentiellement mobiles plus faibles (respectivement 38,7, 36,1 et 44,2 %) que les échantillons E8, E23 et E25 (respectivement 80,6, 84,1 et 73,8 %). Les carbonates, la MO, les (oxy)hydroxydes de Fe/ Mn et les phosphates sont reportés dans la littérature comme les principales phases de fixation des ETM (Honma *et al.* 2015; Liénard *et al.* 2014). Dans le cas des sols du site de Fresnes sur Escaut, les fractions potentiellement mobiles sont plus importantes pour les échantillons présentant des teneurs en ces différentes phases fixatrices les plus importantes (Cf. tableau 4-1). La principale différence observée entre ces deux groupes d'échantillons est la teneur en oxydes de Fe, en moyenne 5,4

g kg⁻¹ pour les échantillons qui présentent la plus forte mobilité potentielle de Cd (E8, E25 et E23) et 10,6 g kg⁻¹ pour ceux qui présentent la plus faible mobilité (E15, E22 et 29). L'EDTA n'étant pas un complexant spécifique, une compétition plus importante entre les oxydes de Fe et Cd dans les échantillons E15, E22 et E19 peut expliquer cette différence en terme de pourcentage d'extraction (Kim *et al.* 2003). Pour Pb, une forte variabilité est également observée notamment entre les échantillons E11 et E20, qui présentent des fractions potentiellement mobiles de 17,3 et 16,0 % et les échantillons E18 et E28 pour lesquels les pourcentages d'extractions sont de 72,6 et 60,9 %. Du point de vue des paramètres physico-chimiques mesurés, aucune différence ne permet de distinguer ces deux groupes d'échantillons étant donné qu'ils présentent des paramètres très différents au sein d'un même groupe (Cf. tableau 4-1). D'autres paramètres physico-chimiques, non mesurés dans le cadre de cette étude, pourraient expliquer cette différence de mobilité de Pb entre ces échantillons. Ainsi, une teneur plus importante en argile est susceptible d'augmenter la rétention de Pb (Adriano 2002; Dermatas *et al.* 2005.). Il en est de même en présence de minéraux très stables comme la pyromorphite (Serpaud *et al.* 1994), les goethites et hématites qui peuvent co-précipiter avec des ETM et les séquestrer dans leur réseaux cristallins (Mustafa *et al.* 2004 ; Otero *et al.* 2009).

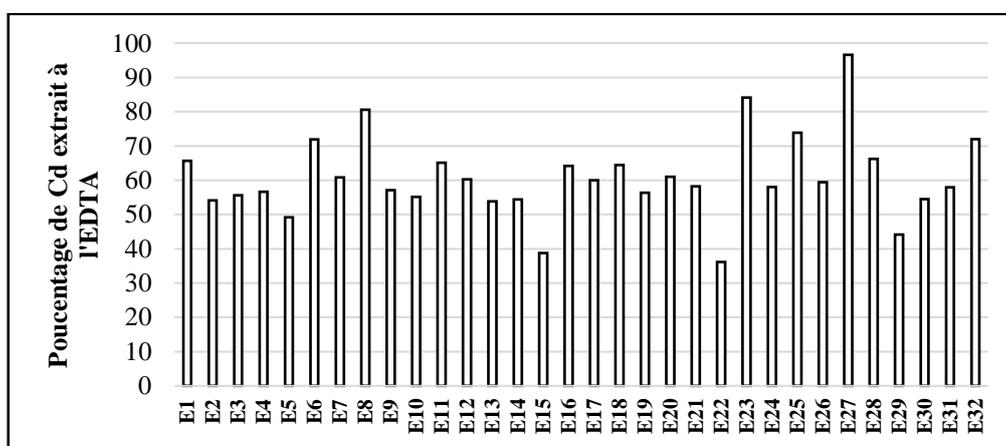


Figure 4-8 : Histogramme présentant les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Cd dans les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

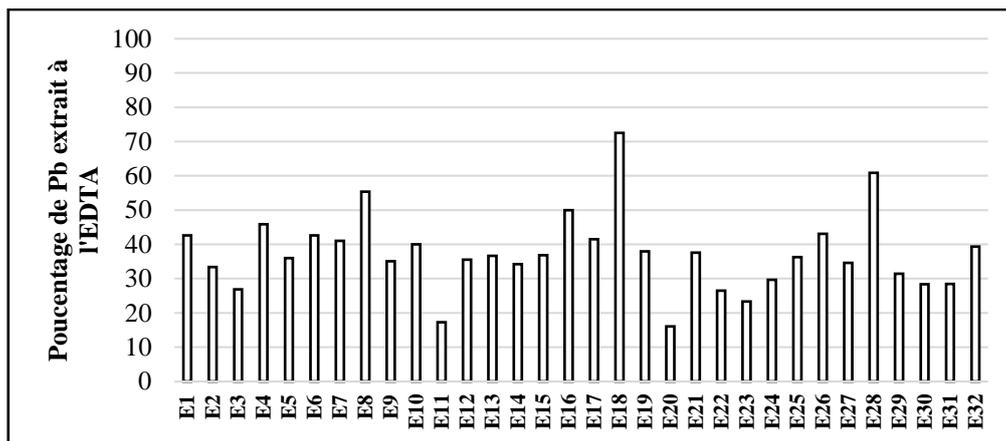


Figure 4-9 : Histogramme présentant les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Pb dans les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

Les figures 4-10 et 4-11 montrent les distributions des pourcentages d'extraction de Cd et Pb dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle et permet d'estimer à quelle fraction l'élément est préférentiellement lié.

Pour Pb, une forte variabilité est également observée notamment entre les échantillons E11 et E20, qui présentent des fractions potentiellement mobiles de 17,3 et 16,0 % et les échantillons E18 et E28 pour lesquels les pourcentages d'extractions sont de 72,6 et 60,9 %. Du point de vue des paramètres physico-chimiques mesurés, aucune différence ne permet de distinguer ces deux groupes d'échantillons étant donné qu'ils présentent des paramètres très différents au sein d'un même groupe (Cf. tableau 4-1). D'autres paramètres physico-chimiques, non mesurés dans le cadre de cette étude, pourraient expliquer cette différence de mobilité de Pb entre ces échantillons. Ainsi, une teneur plus importante en argile est susceptible d'augmenter la rétention de Pb (Adriano 2002; Dermatas *et al.* 2005.). Il en est de même en présence de minéraux très stables comme la pyromorphite (Serpaud *et al.* 1994), les goethites et hématites qui peuvent co-précipiter avec des ETM et les séquestrer dans leur réseaux cristallins (Mustafa *et al.* 2004 ; Otero *et al.* 2009).

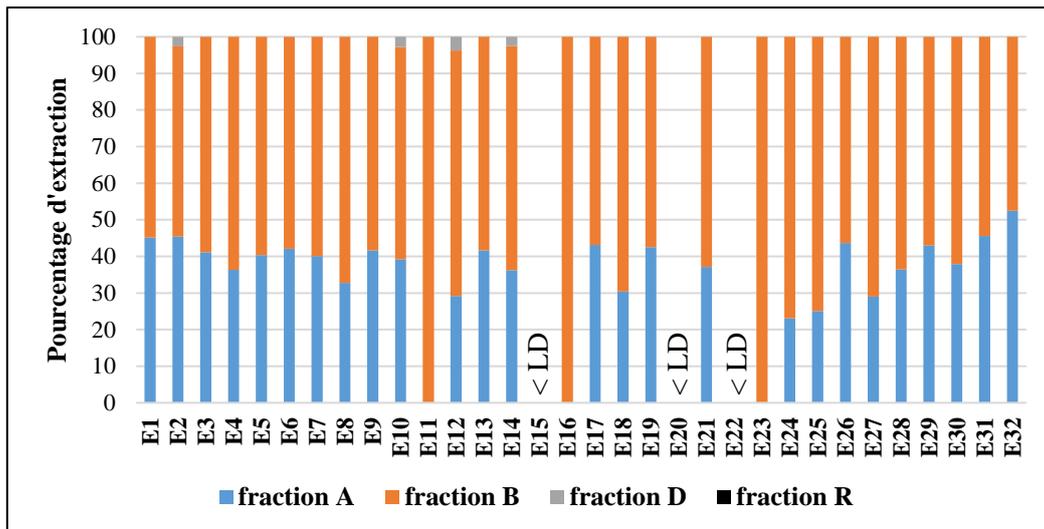


Figure 4-10 : Distribution de Cd dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escout (n = 32). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 % ; LD : limite de détection

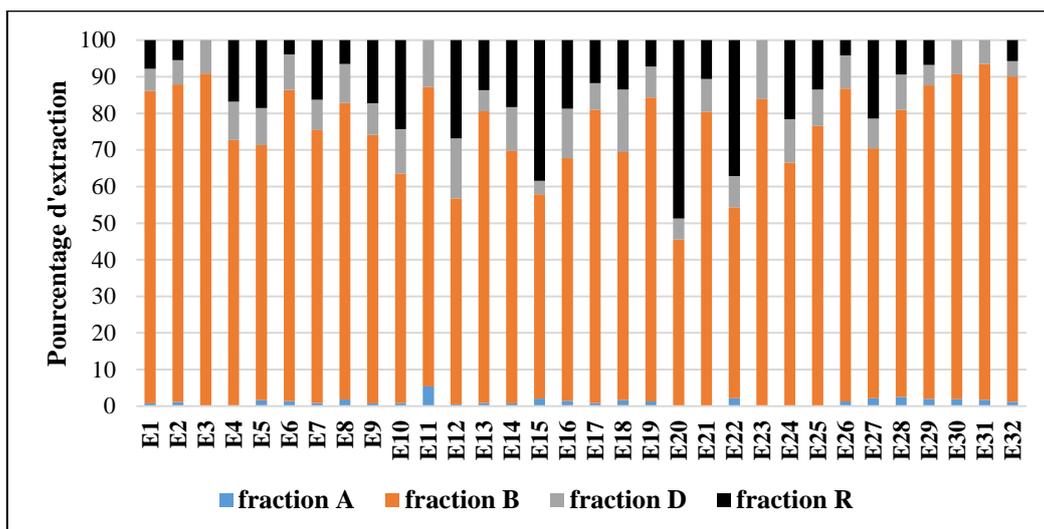


Figure 4-11 : Distribution de Pb dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escout (n = 32). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 %

Le plomb est majoritairement présent dans la fraction réductible (75 ± 11 %) et dans des proportions bien moindres dans les fractions oxydables et résiduelles, respectivement à 9 ± 3 % et 14 ± 12 %. Enfin, il n'est présent qu'à 1 ± 1 % dans la fraction A indiquant une faible disponibilité environnementale de cet élément. Des résultats similaires sont observés par Singh *et al.* (1996) dans des sols issus de sédiments de dragage en Belgique concernant la fraction échangeable/acido-soluble (< 3 %) mais Pb est présent dans des proportions plus importantes

sur les fractions oxydable (entre 40 et 60 %), réductible (entre 10 et 40%) et dans une moindre mesure, sur la fraction réductible (entre 20 et 40 %). Comme pour Cd, le vieillissement sur le long terme des sédiments déposés à terre semble avoir une influence sur la répartition des éléments.

Pour les deux éléments, une forte variabilité est observée concernant la répartition sur les différentes phases fixatrices. Dans les échantillons E11, E16 et E23, Cd est exclusivement présent dans la fraction réductible car les concentrations dans les autres fractions étaient en dessous des limites de détection du SAA en flamme. Cependant, ces échantillons possèdent des concentrations pseudo-totales faibles (0,5, 0,3 et 1 mg kg⁻¹) et l'absence de détection ne signifie pas que Cd est absent des autres fractions rendant l'interprétation de ces données exprimées en pourcentage par rapport à la somme des quatre fractions délicate. Les échantillons E24 et E32 présentent des pourcentages de Cd fixés aux fractions A et B respectivement de 23,1 et 52,5 % et 76,9 et 47,5 %. Cette différence de répartition peut s'expliquer par leurs paramètres physico-chimiques. Ainsi, l'échantillon E24 présente des teneurs en carbonates bien plus faibles qu'E32 (5,7 contre 130,2 g kg⁻¹) et des teneurs en oxydes de Fe et Mn plus élevées (9,6 et 0,53 g kg⁻¹ contre 7,4 et 0,16 g kg⁻¹). Concernant Pb, la principale différence est observée entre les échantillons E15, E20 et E22 qui présentent des fractions résiduelles respectives de 38,5, 48,7 et 37,1 % et les échantillons E3 E11 E23 E30 et E31 pour lesquels Pb n'est pas détecté dans cette fraction. Aucun des paramètres physico-chimiques mesurés ne permet de distinguer ces deux groupes d'échantillons afin d'expliquer cette différence de répartition de Pb. Comme pour Cd, cela peut s'expliquer par une limite analytique provenant du dosage sur de faibles concentrations pseudo-totales ou la présence de Pb sous des formes minérales dans les échantillons E3 E11 E23 E30 et E31 qui serait absentes dans les échantillons E15, E20 et E22.

La fraction résiduelle comprend le réseau cristallin de certains silicates et des oxydes fortement cristallisés. Les ETM liés à cette fraction ne sont mobilisables qu'après une destruction ou une dissolution de la matrice (Tessier *et al.* 1979). Les ETM liés aux trois autres fractions (A, B et D) sont considérés comme potentiellement mobiles étant donné que les variations d'humidité, du pH, du potentiel d'oxydo-réduction ou d'évolution des matières organiques peuvent entraîner leur dissolution (Zhang *et al.* 2014). Pour Cd et Pb, la somme de ces trois fractions représente respectivement 83 % et 78 %. Des valeurs similaires sont observées dans la littérature sur des sols issus de sédiments dragués : 80 % pour Cd et 91 % pour Pb (Velimirović *et al.* 2011), 90 % pour le Cd et 60 % pour Pb (Tack *et al.* 2008). En considérant la somme de ces trois fractions, la fraction potentiellement mobile de Cd et Pb est bien plus importante que

celles observées avec l'EDTA (60 % et 37 % respectivement). Ces deux approches sont toutefois complémentaires et permettent d'obtenir un niveau d'information différent. En effet, l'EDTA extrait les métaux faiblement adsorbés aux molécules organiques et inorganiques tandis que l'extraction séquentielle extrait la totalité des ETM fixés aux différentes fractions du sol (Manouchehri *et al.* 2014).

4.5 Disponibilités toxicologiques de Cd et Pb dans les sols

Les disponibilités toxicologiques de Cd et Pb ont été étudiées au moyen du test UBM. Ce test physiologique de bioaccessibilité orale a pour objectif de quantifier la fraction des ETM solubilisés dans le tractus gastro-intestinal à la suite d'une ingestion de particules de sol. Celui-ci simule à la fois la phase gastrique (phase G) et la phase gastro-intestinale (phase GI).

Les concentrations bioaccessibles de Cd varient de 0,2 à 12,7 mg kg⁻¹ dans la phase G et de 0,1 à 8,7 mg kg⁻¹ dans la phase GI avec des moyennes respectives de 3,1 et 2,0 mg kg⁻¹. Concernant Pb, les concentrations bioaccessibles dans la phase G varient entre 15 et 820 mg kg⁻¹, avec une moyenne égale à 233 mg kg⁻¹. Dans la phase GI, les concentrations sont plus faibles et varient entre 3 et 256 mg kg⁻¹, avec une moyenne de 79 mg kg⁻¹. Une forte variabilité des concentrations bioaccessibles de Cd et Pb dans les deux phases et une diminution systématique dans la phase GI est observée.

Les distributions des fractions bioaccessibles des ETM dans les phases G et GI, exprimées en pourcentages des concentrations pseudo-totales, sont représentées sur les figures 4-12 et 4-13 respectivement pour Cd et Pb. Pour Cd, les fractions bioaccessibles dans la phase G varient entre 51 et 100 % et dans la phase GI, entre 19 et 95 % avec des moyennes respectives de 75 et 47 %. Pour Pb, dans la phase G la fraction bioaccessible varie entre 15 et 69 % et dans la phase GI entre 3 et 36 % avec des moyennes respectives de 46 et 17 %. La bioaccessibilité de Cd est donc plus importante que celle de Pb.

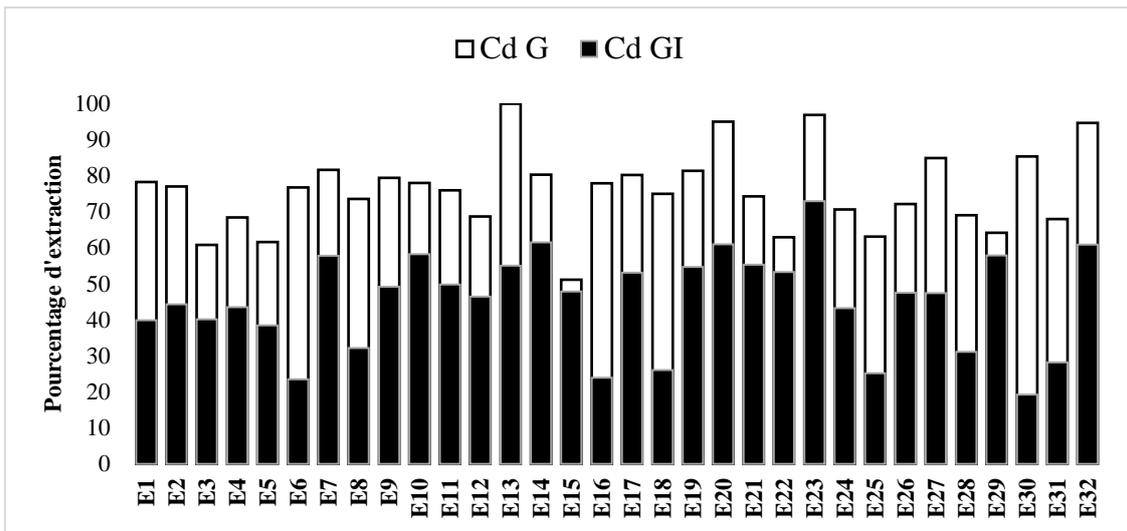


Figure 4-12 : Histogramme présentant la fraction bioaccessible de Cd dans la phase gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

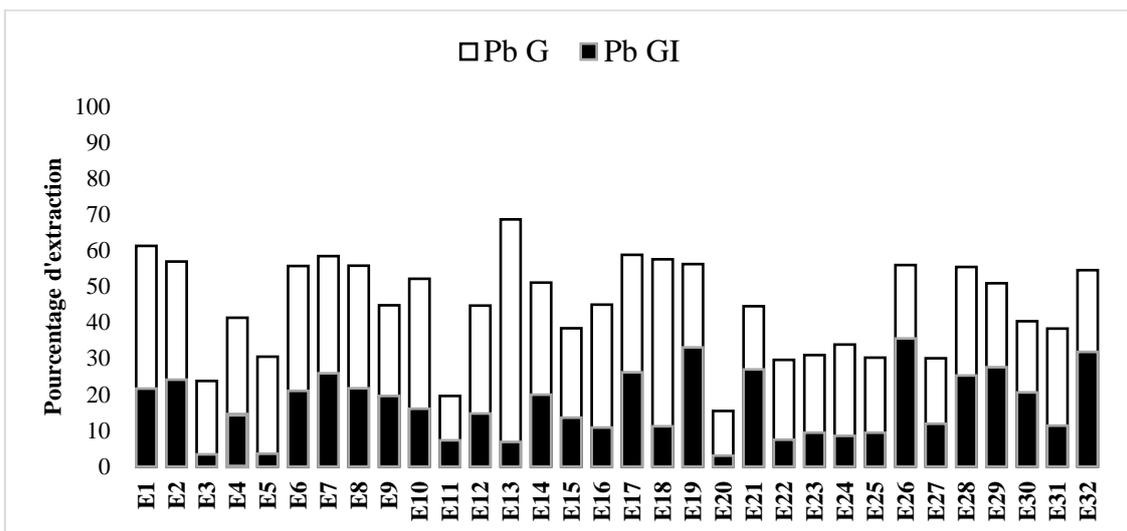


Figure 4-13 : Histogramme présentant la fraction bioaccessible de Pb dans la phase gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) pour les échantillons de surface étudiés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

Pour les deux éléments, la fraction bioaccessible est plus élevée dans la phase gastrique par rapport à la phase gastro-intestinale. C'est un phénomène déjà largement observé sur des sols contaminés (Roussel *et al.* 2010 ; Pelfrène *et al.* 2012 ; Waterlot *et al.* 2017). Roussel *et al.* (2010) ont ainsi mesuré pour Cd et Pb une bioaccessibilité respectivement de 68 et 62% dans la phase G et de 31 et 32% dans la phase GI. Cette différence de fraction bioaccessible entre les deux phases s'explique par l'augmentation du pH dans la phase GI, entraînant ainsi la stabilisation des éléments dissous par des processus de complexation, de réabsorption et/ou de précipitation (Basta *et al.* 2000 Roussel *et al.* 2010; Pelfrène *et al.* 2012). Quelle que soit la

phase considérée, la bioaccessibilité de Cd est supérieure à celle de Pb. La bioaccessibilité plus élevée de Cd est également observée par Roussel *et al.* (2010) dans des sols urbains contaminés par des retombées atmosphériques de deux anciennes usines de plomb et de zinc (Metaleurop et Nyrstar). Ces auteurs expliquent cette variabilité d'extraction aux différences de comportement et à la spéciation des deux éléments. Les résultats des extractions séquentielles présentés précédemment ont montré un pourcentage de Pb dans la fraction échangeable plus faible ($\approx 1\%$) que Cd ($\approx 31\%$), et inversement, plus importante dans la fraction résiduelle ($\approx 14\%$) que Cd (inférieure à la limite de détection), ce qui pourrait expliquer cette différence de fraction bioaccessible.

Afin d'identifier les variables expliquant la variabilité intra-site des concentrations bioaccessibles de Cd et Pb dans les phases G et GI, des matrices de corrélations entre les concentrations bioaccessibles de ces deux éléments, leurs concentrations pseudo-totales respectives et leurs concentrations dans les différentes fractions des extractions séquentielles sont présentées dans les tableaux 4-4 et 4-5. Pour Cd, les concentrations dans les fractions D et R étant inférieures aux seuils de détection du spectromètre, elles n'ont donc pas été prises en compte. De fortes corrélations entre les concentrations bioaccessibles, les concentrations pseudo-totales et celles des différentes fractions de l'extraction séquentielle sont observées. La bioaccessibilité de Cd dans la phase G est corrélée positivement avec les fractions A et B indiquant que ces deux fractions sont solubilisées dans cette phase. La meilleure corrélation est observée entre la phase G et la concentration pseudo-totale de Cd (coefficient de Pearson = 0,994). Le même constat est observé pour la phase GI. Pour Pb dans la phase G, les concentrations bioaccessibles sont également positivement corrélées avec la concentration pseudo-totale de Pb et celles dans les fractions acido-soluble et réductible. Plusieurs auteurs ont mis en évidence sur des sols contaminés des corrélations positives entre les concentrations bioaccessibles de Cd et Pb et les concentrations dans les fractions A et B et négatives avec la fraction R des extractions séquentielles (Reis *et al.* 2014 ; Pelfrène *et al.* 2011 ; Caboche. 2009). Au regard des fortes corrélations observées, aucune corrélation n'est mise en évidence entre les concentrations bioaccessibles de Cd et Pb et les paramètres physico-chimiques.

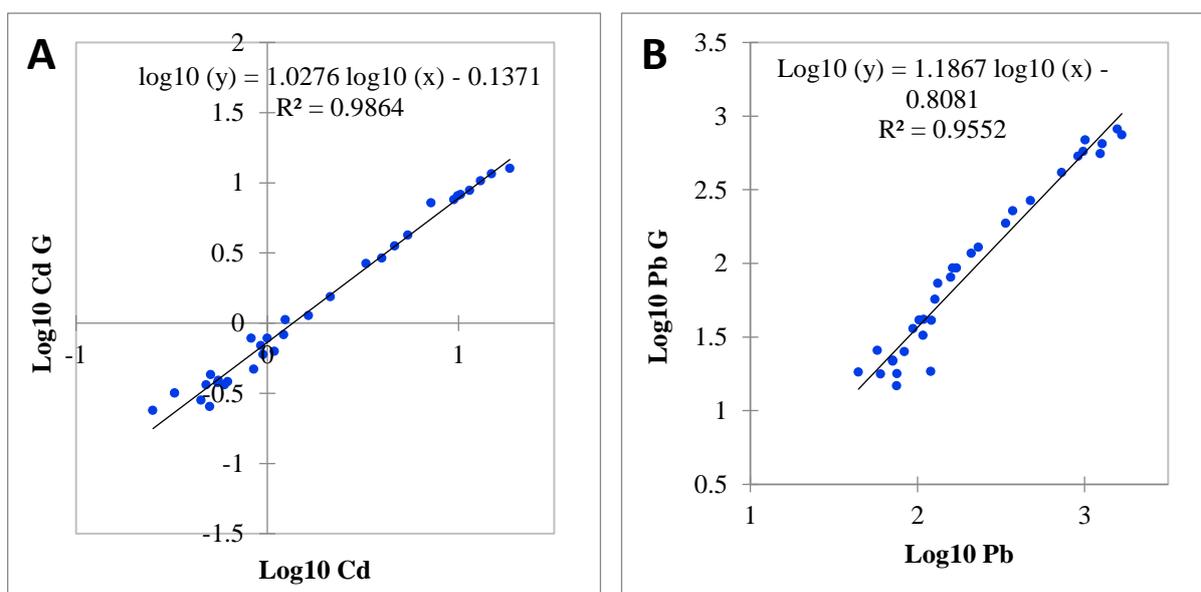
Tableau 4-4 : Matrice de corrélation de Pearson entre les concentrations pseudo-totales, bioaccessibles et des différentes fractions de l'extraction séquentielle pour Cd dans les sols

Variables	Cd pseudo-total	Cd G	Cd GI	Cd A	Cd B
Cd pseudo-total	1	0,994	0,984	0,980	0,992
Cd G	0,994	1	0,986	0,991	0,981
Cd GI	0,984	0,986	1	0,969	0,972
Cd A	0,980	0,991	0,969	1	0,955
Cd B	0,992	0,981	0,972	0,955	1

Tableau 4-5 : Matrice de corrélation de Pearson entre les concentrations pseudo-totales, bioaccessibles et des différentes fractions de l'extraction séquentielle pour Pb dans les sols

Variables	Pb pseudo-total	Pb G	Pb GI	Pb A	Pb B	Pb D	Pb R
Pb pseudo-total	1	0,983	0,924	0,937	0,981	0,938	0,936
Pb G	0,983	1	0,911	0,956	0,992	0,878	0,881
Pb GI	0,924	0,911	1	0,919	0,934	0,828	0,794
Pb A	0,937	0,956	0,919	1	0,962	0,816	0,807
Pb B	0,981	0,992	0,934	0,962	1	0,859	0,854
Pb D	0,938	0,878	0,828	0,816	0,859	1	0,978
Pb R	0,936	0,881	0,794	0,807	0,854	0,978	1

L'analyse des corrélations montre que les concentrations bioaccessibles sont fortement dépendantes des concentrations pseudo-totales. Afin de vérifier la qualité des corrélations observées des régressions linéaires sont présentées figure 4-14 afin d'observer les nuages de points. Ces quatre régressions confirment les corrélations observées principalement pour la phase G pour laquelle les données sont distribuées de manière linéaire avec des coefficients de détermination respectifs de 0,984 et 0,965 pour Cd et Pb. Dans la phase GI, les données sont légèrement plus dispersées mais les régressions présentent toutefois des coefficients de détermination de 0,967 pour Cd et 0,737 pour Pb.



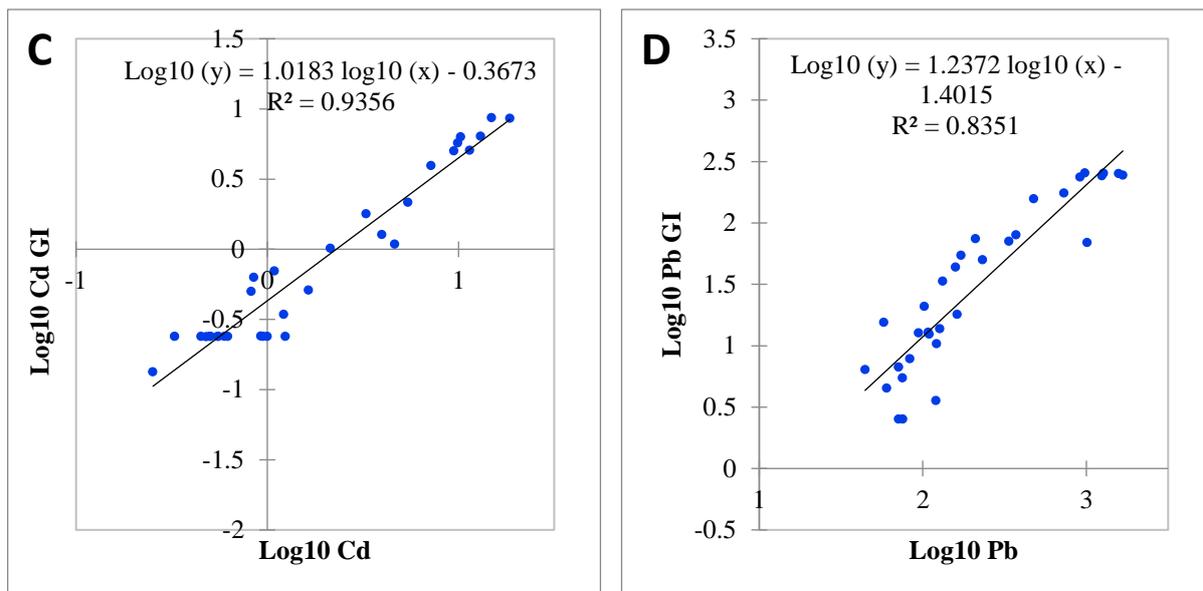


Figure 4-14 : Relations entre les concentrations en Cd et Pb dans les phases gastrique (A et B) et gastro-intestinale (C et D) et leurs concentrations pseudo-totales dans les sols

Bilan

La présente démarche avait pour objectif d'étudier plus spécifiquement un ancien site de gestion de sédiments de dragage (40 ans) aujourd'hui requalifié en espace naturel, et ce, au regard des paramètres physico-chimiques, du degré de contamination en Cd et Pb et des disponibilités environnementales et toxicologiques de ces éléments. La démarche a porté sur 32 échantillons de prélevés dans la couche de surface des sols (0-20 cm).

Les résultats ont mis en évidence qu'au sein d'un même site, les échantillons de surface peuvent présenter des paramètres physico-chimiques et des concentrations en Cd et Pb très variables. Ceci peut s'expliquer par une origine des sédiments différente, mais aussi par un potentiel tri granulométrique au cours du dépôt des sédiments. Au droit du site de Fresnes-sur-Escaut, il est possible d'identifier deux zones distinctes en fonction des concentrations pseudo-totales en Cd et Pb, et des teneurs en oxydes de Fe et Mn. La première, correspond à la partie Nord-Ouest du site (une partie du boisement nitrophile et de la peupleraie). Elle présente une forte contamination en Cd et Pb des sols et les teneurs en oxydes de Fe et Mn les plus élevées. La seconde zone, qui s'étend sur le reste du site, présente des concentrations en Cd et Pb moins importantes et des paramètres physico-chimiques (teneurs en MO, carbonates, oxydes de Fe/Mn et phosphore assimilable) présentant une variabilité spatiale importante.

Concernant les disponibilités environnementales, les concentrations Cd et Pb extraits à l'ETDA et considérés comme potentiellement disponibles varient respectivement de 0,2 à 11,2 mg kg⁻¹ et de 13 à 629 mg kg⁻¹. Elles sont fortement dépendantes des concentrations pseudo-totales. Il a été montré que Cd est plus mobile que Pb (60 ± 11 % et 37 ± 11 %, respectivement). Les extractions séquentielles montrent que Cd est principalement lié aux fractions échangeable/acido-soluble (≈ 30 %) et réductible (≈ 53 %) tandis que Pb est lié à la fraction réductible (≈ 60 %), à la fraction oxydable (≈ 7 %) et à la fraction résiduelle (≈ 11%). Il est quasiment absent dans la fraction échangeable/acido-soluble (≈ 1 %), ce qui explique la plus faible mobilité de cet élément.

Pour ce qui est des disponibilités toxicologiques, les concentrations en Cd et Pb dans les phases G et GI sont respectivement de 3,1 ± 3,8 mg kg⁻¹ et 1,9 ± 2,6 mg kg⁻¹ pour Cd et de 209 ± 254 mg kg⁻¹ et 77 ± 92 mg kg⁻¹ pour Pb. Comme l'illustrent les cartogrammes présentés sur les figures 4-15 et 4-16, il existe une forte variabilité à l'échelle du site et, comme l'ont montré les analyses de corrélation et les régressions linéaires, la variabilité observée sur les concentrations bioaccessibles sont fortement dépendantes des concentrations pseudo-totales en métaux. Exprimées en pourcentage des concentrations pseudo-totales, les fractions bioaccessibles moyennes respectives pour Cd et Pb dans les phases G et GI sont de 74 ± 11 % et 47 ± 16 % pour Cd et de 44 ± 13 % et 17 ± 9 % pour Pb. Au regard des fractions bioaccessibles de Cd et Pb, notamment dans la phase GI, l'intégration des notions de bioaccessibilité orale permettrait de mieux évaluer le risque lié à l'ingestion de particules de sols afin de ne pas surestimer le risque.

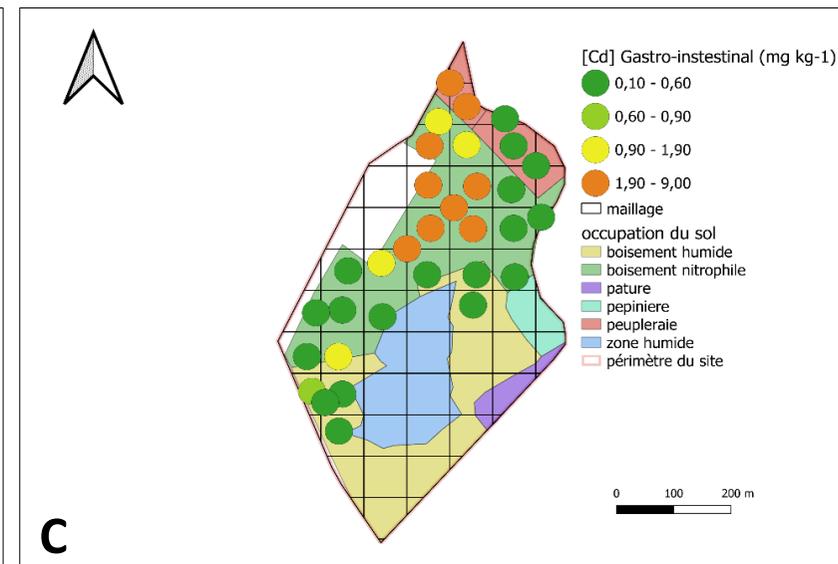
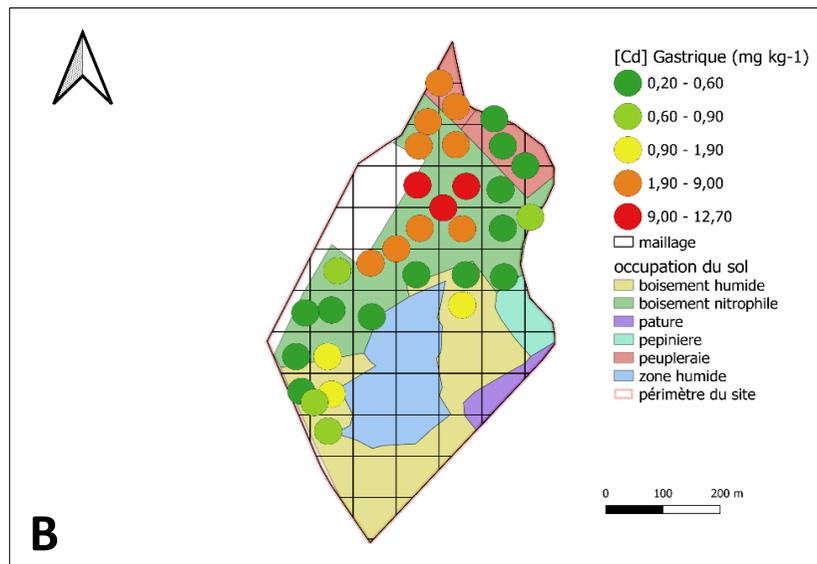
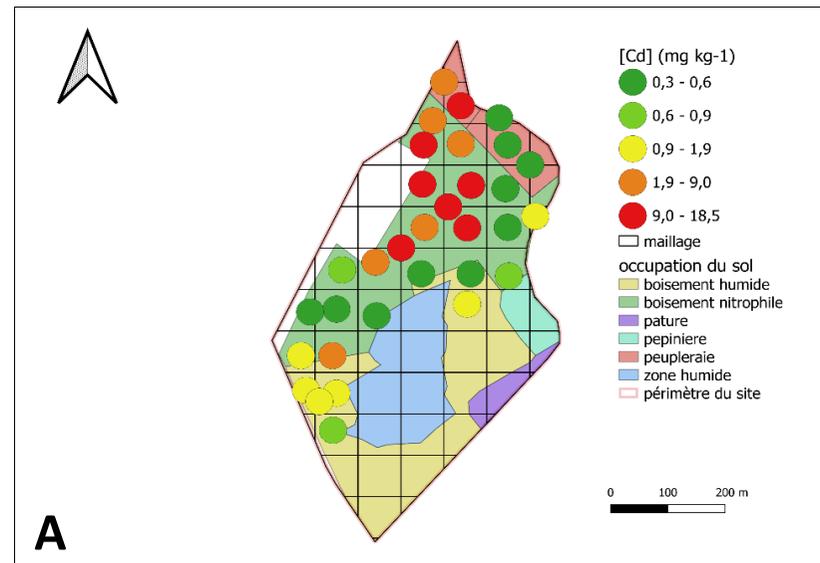


Figure 4-15 : Cartogramme présentant les concentrations pseudo-totales (A) et bioaccessibles dans la phase gastrique (B) et gastro-intestinale (C) de Cd dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

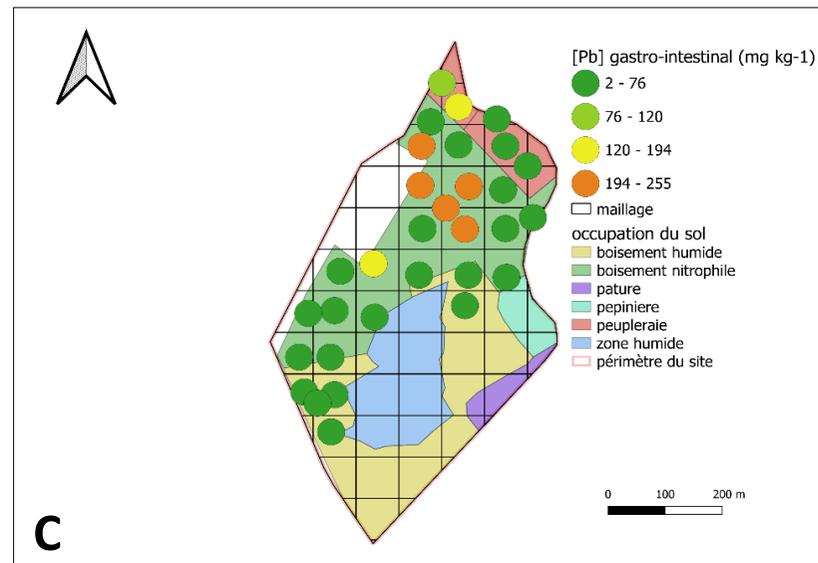
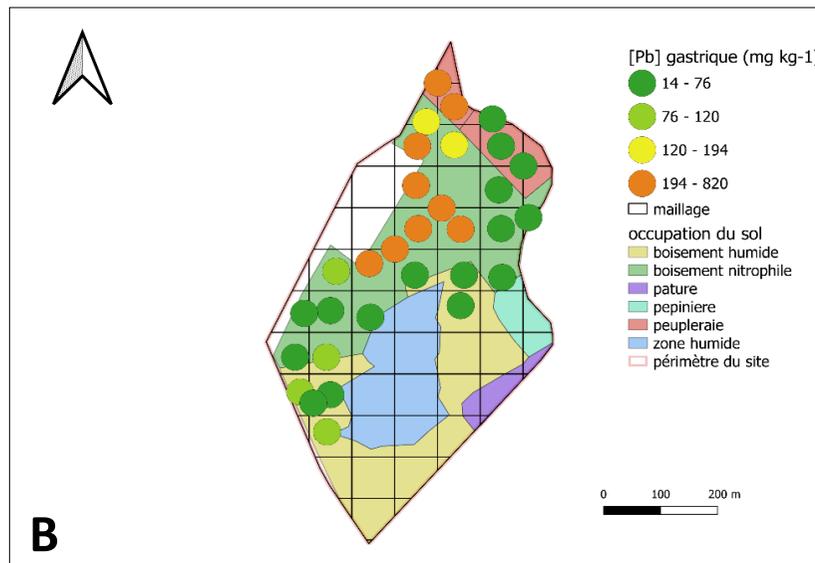
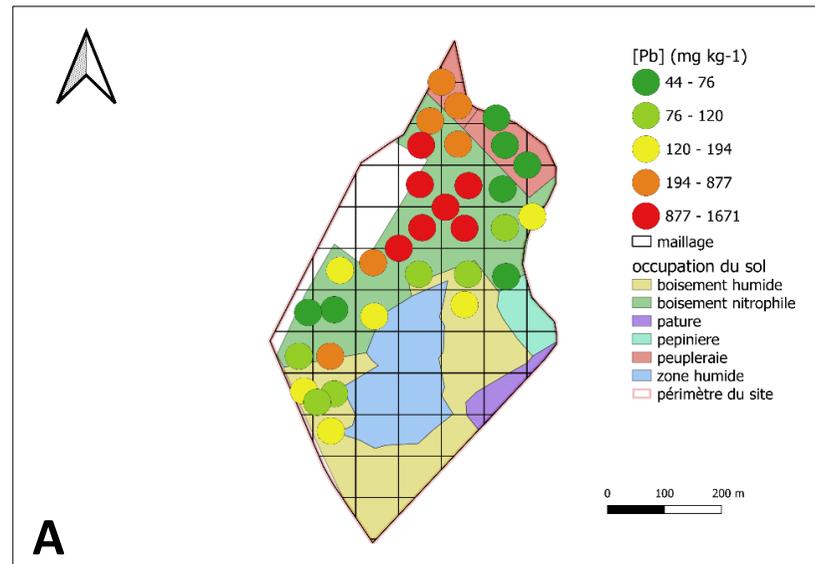
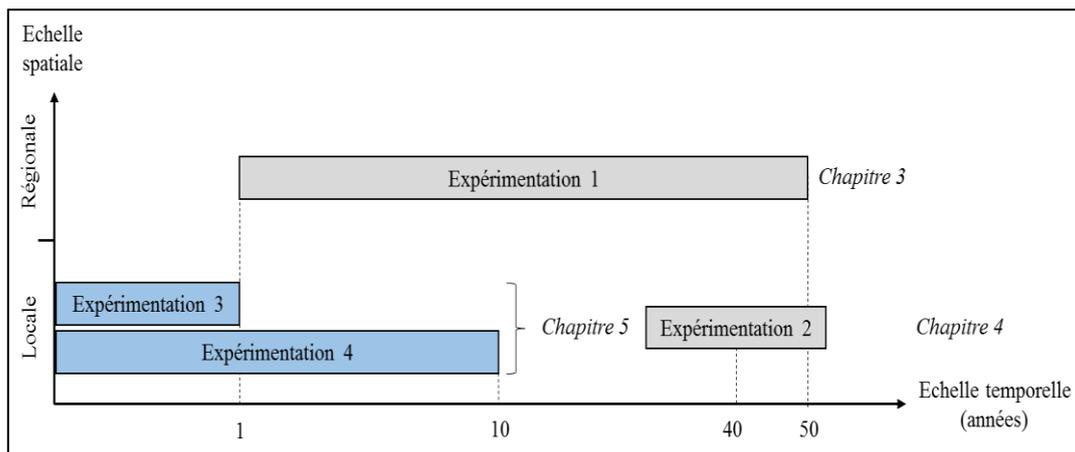


Figure 4-16 : Cartogramme présentant les concentrations pseudo-totales (A) et bioaccessibles dans la phase gastrique (B) et gastro-intestinale (C) de Pb dans les échantillons de surface prélevés sur le site de Fresnes-sur-Escaut (n = 32)

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE SEDIMENTS GERES A TERRE SUR LES DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES ET TOXICOLOGIQUES DE CD, PB ET ZN

INTRODUCTION	133
PARTIE 1. EVOLUTION AU COURS DES 17 PREMIERS MOIS DE DEPOT	135
5.1.1 EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET DE L'ACTIVITE MICROBIENNE	135
5.1.2 EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DE CD, PB ET ZN SUR LES DIFFERENTES PHASES FIXATRICES DU SEDIMENT	141
5.1.3 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS POTENTIELLEMENT DISPONIBLES DE CD, PB ET ZN	148
5.1.4 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CD, PB ET ZN DANS LA SOLUTION DU SOL	151
5.1.5 EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN CD, PB, ET ZN DES PARTIES AERIENNES DES VEGETAUX	153
5.1.6 EVOLUTION DES DISPONIBILITES TOXICOLOGIQUES DE CD, PB ET ZN	158
PARTIE 2. SIMULATION DU VIEILLISSEMENT D'UN SEDIMENT AU LABORATOIRE	165
5.2.1 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET L'ACTIVITE MICROBIOLOGIQUE	165
5.2.2 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DE CD, PB ET ZN DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS DU SEDIMENT	173
5.2.3 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR LES DISPONIBILITES ENVIRONNEMENTALES DE CD, PB ET ZN	178
5.2.4 INFLUENCE DU TEMPS ET DES CONDITIONS DE VIEILLISSEMENT SUR L'EVOLUTION DE LA BIOACCESSIBILITE DE CD, PB ET ZN	182
BILAN	187



Chapitre 5 : Influence du vieillissement de sédiments gérés à terre sur les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn

Introduction

Les chapitres précédents ont mis en évidence que les sols issus de sédiments dragués sont des matrices complexes possédant des paramètres physico-chimiques contrastés (pH, carbonates, MO, oxydes de Fe et Mn et phosphore assimilable) et des degrés de contamination en Cd et Pb très variables, lesquels influent sur les disponibilités environnementales et toxicologiques de ces éléments que ce soit à l'échelle régionale (inter-sites) ou à l'échelle d'un site de gestion de sédiments (intra-site). De plus, en considérant l'âge des dépôts de sédiments (Cf. Chapitre 3), il apparaît que ces disponibilités s'accroissent au cours des premières années qui suivent la mise en dépôt des sédiments et ceci, du fait de l'oxydation des matériaux. Cette hypothèse a déjà été vérifiée par plusieurs auteurs au travers du suivi des concentrations en ETM dans la solution du sol et dans les eaux de percolations (Lions *et al.* 2010 ; 2007 ; Isaure *et al.* 2005 ; 2002). Cependant, comme le soulignent ces études, ces concentrations sont susceptibles d'évoluer rapidement en fonction des modifications physico-chimiques du milieu (humidité, pH, capacité d'échange cationique, potentiel redox). Les recherches portant sur les concentrations en ETM potentiellement mobilisables sur le long terme et leurs évolutions en termes de distribution sur les différentes phases fixatrices du sol sont plus rares (Piou *et al.* 2009).

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- la première porte sur les résultats obtenus dans le cadre de l'expérimentation 3 en mésocosme dans des conditions drainantes et en présence ou non d'un couvert végétal (Cf. chapitre 2). Des prélèvements de sédiments à la surface des bacs (0-5 cm) et de solutions de sol sont réalisés à l'état initial puis au bout de 2 semaines, 2 mois, 3 mois, 5 mois, 7 mois, 12 mois et 17 mois. Cette expérimentation a pour objectif d'étudier l'influence de (i) l'oxydation des sédiments au cours des premières années de dépôt à terre et (ii) l'installation d'un couvert végétal sur les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn. Dans le cadre de cette expérimentation, sont suivis, l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, teneurs en oxydes de Fe/Mn, en phosphore assimilable, évolution du statut des MOD), l'activité microbienne totale, des concentrations en ETM dans la solution du sol et les végétaux, des concentrations en ETM potentiellement disponibles au travers d'extractions chimiques simples (EDTA

0,05 M) et séquentielles (BCR), et des disponibilités toxicologiques des ETM au moyen du test de bioaccessibilité orale UBM.

- la seconde partie porte sur les résultats obtenus au cours de l'expérimentation 4 (Cf. chapitre 2) qui consiste à étudier le vieillissement de sédiments déposés à terre dans des conditions contrôlées au laboratoire en comparant trois conditions différentes : deux conditions maintenues à 100 % de la capacité au champ à des températures différentes, respectivement 18 et 28°C et une troisième condition consistant à simuler les successions d'évènements climatiques extrêmes auxquels peuvent être sujets les sols (gels/dégels, humectations/dessiccations et hautes températures). L'objectif est d'étudier l'évolution temporelle de ces paramètres et son influence sur les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn. Les mêmes paramètres que dans la partie 1 sont suivis à des fins de comparaison. A ce titre, une comparaison de ces deux expérimentations sera faite à la fin du chapitre afin de déterminer si les méthodes de vieillissement accéléré au laboratoire permettent de simuler l'évolution des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn.

Ces deux expérimentations sont réalisées sur le sédiment prélevé dans le bassin de virement de Flers-en-Escrebieux (Cf. chapitre 2). Pour rappel, ce sédiment a été choisi car il fait l'objet d'un projet de dragage en 2021 et qu'il présente une forte contamination comparée au seuil S1 en Cd et Pb ($28,8 \pm 3,3$ et 864 ± 24 mg kg⁻¹ respectivement), mais aussi en Zn (6365 ± 491 mg kg⁻¹), qui sera également étudié dans ce chapitre (S1 : 2, 100, 300 mg kg⁻¹ respectivement pour Cd, Pb et Zn). D'autre part, plusieurs études ont été réalisées dans le même secteur qui permettent de confronter les résultats observés dans le cadre des expérimentations (Roosa *et al.* 2016 ; Huguet *et al.* 2015 ; Lesven *et al.* 2010 ; Piou *et al.* 2009, Lors *et al.* 2004 ; Isaure *et al.* 2002). Les fortes contaminations des sédiments de ce secteur sont à mettre en relation avec les activités minières et métallurgiques anciennes (Bassin minier, Metaleurop Nord) ou encore en activité (raffinerie de zinc et d'indium Nyrstar) de ce secteur. Dans notre cas, les sédiments proviennent du bassin de revirement situé sur la berge opposée de la raffinerie de Nyrstar expliquant notamment les fortes concentrations en Zn observées.

Partie 1. Evolution au cours des 17 premiers mois de dépôt

5.1.1 Evolution des paramètres physico-chimiques et de l'activité microbienne

L'évolution des paramètres physico-chimiques au cours de l'expérimentation sont présentés dans le tableau 5-1. Au début de l'expérimentation (T0), le pH du sédiment est de $8,2 \pm 0,1$. Ce pH est du même ordre de grandeur que celui observé par Lesven *et al.* (2010) dans le canal de la Deûle qui est de 8,1 à la surface des sédiments, quelques kilomètres en aval de notre point de prélèvement. En amont, sur le canal de la Sensée et de la Scarpe, les pH à la surface des sédiments semblent légèrement moins alcalins, avec des valeurs moyennes respectives de 7,3 et 8,0 (Roosa *et al.* 2016). Au cours de l'expérimentation, le pH diminue significativement d'une unité dès le premier mois de dépôt du sédiment. Il continue de décroître progressivement pour atteindre la neutralité au bout de deux mois de dépôt du sédiment, puis se stabilise autour de $7,2 \pm 0,1$. La diminution du pH lors du dépôt des sédiments est un phénomène bien connu qui résulte de l'élévation du potentiel d'oxydoréduction lequel entraîne l'oxydation des composés inorganiques et organiques soufrés, azotés et ferreux principalement, réactions productrices de protons (De Jonge *et al.* 2012 ; Calmano *et al.* 1993 ; Förstner *et al.* 1983). L'intensité de l'acidification est cependant très variable et dépend de la capacité de neutralisation des acides, mécanisme dans lequel les carbonates jouent un rôle important (King *et al.* 2006 ; Lors *et al.* 2004 ; Calmano *et al.* 1993). Ainsi, King *et al.* (2006) et Calmano *et al.* (1993), qui ont étudié des sédiments dépourvus de carbonates, observent des diminutions de 4 unités-pH après 48 et 5 jours d'oxydation. Concernant les teneurs en carbonates, initialement de $211 \pm 11 \text{ g kg}^{-1}$, une légère diminution est observée au bout d'un mois ($195 \pm 10 \text{ g kg}^{-1}$) qui peut s'expliquer par la dissolution des carbonates du fait de l'acidification (Tack *et al.* 1996), puis la teneur reste constante (entre 195 et 200 g kg^{-1}) tout au long de l'expérimentation. Dans notre cas, les teneurs en carbonates sont très élevées comparées aux teneurs en carbonates rencontrées dans la littérature. Effectivement, sur un sédiment provenant du canal de la Scarpe, Huguet *et al.* (2015) rapportent des valeurs moyennes de 72 g kg^{-1} et Tack *et al.* (2008) sur plus de 400 observations réalisées sur des sédiments dragués en Belgique trouvent des teneurs entre 33 et 133 g kg^{-1} . Sur des sédiments riches en carbonates provenant du canal de la Scarpe (valeurs non communiquées), Lors *et al.* (2004) observent, comme dans la présente étude, une diminution de 1 unité-pH au bout de 60 jours d'aération.

Les teneurs de Fe et Mn liées aux oxydes sont de $4,89 \pm 0,1$ et $0,10 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$ à l'état initial. Pour les deux éléments, une légère augmentation est constatée à T1 puis, de légères variations

sont observées au cours du temps. Une différence significative des teneurs de Fe liées aux oxydes est observée à la fin de l'expérimentation où elles sont plus importantes ($5,71 \pm 0,6 \text{ g kg}^{-1}$). Le même phénomène est observé pour Mn entre T6 et T7. Du fait de la diagénèse sédimentaire, dans des conditions réductrices, Fe et Mn sont principalement présents sous forme de sulfures FeS et MnS (Ramírez-Pérez *et al.* 2017). L'apport d'oxygène provoqué par la sortie d'eau du sédiment entraîne l'oxydation de Fe et Mn et favorise la formation d'oxydes et d'hydroxydes qui peut expliquer l'augmentation des teneurs observées (Simpson *et al.* 2004). Cependant, en suivant les teneurs de Mn et Fe dissous dans les eaux de percolation, Tack *et al.* (1998) observent que les modifications de saturation en eaux des sédiments déposés à terre, au travers du changement de potentiel d'oxydoréduction, sont susceptibles de dissoudre facilement les oxydes ainsi formés. Du Laing *et al.* (2007) observent également que lorsque les sédiments sont inondés, la réduction des oxydes de Fe et de Mn par les micro-organismes entraîne leur dissolution. Cela pourrait expliquer les variations observées au cours du temps du fait des modifications saisonnières d'humidité des sédiments.

Pour le phosphore assimilable, les teneurs initiales sont de $0,4 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$. Une légère augmentation est également observée au cours du temps avec des teneurs les plus importantes à T6 ($0,5 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$). Cette évolution pourrait s'expliquer par la dégradation/minéralisation de la matière organique et par l'augmentation des acides organiques de faibles poids moléculaires capables d'augmenter la disponibilité du phosphore (Adeleke *et al.* 2017 ; Bolan *et al.* 1994).

Les concentrations pseudo-totales de Cd, Pb et Zn à l'état initial sont respectivement de $28,8 \pm 3,3$, 864 ± 24 et $6365 \pm 491 \text{ mg kg}^{-1}$. Au cours de l'expérimentation, une augmentation est observée pour les trois éléments au cours des deux premiers mois. Deux hypothèses peuvent être formulées : (i) ces variations proviennent de la forte hétérogénéité des sédiments et/ou (ii) les particules fines sont plus contaminées et ont décanté moins rapidement que les particules grossières, concentrant les contaminants à la surface. Pour Zn compte tenu des écartypes observés, parfois supérieurs à 1000 mg kg^{-1} , une forte hétérogénéité est à privilégier. Concernant Cd, une diminution constante des concentrations pseudo-totales est observée à partir du temps T3. Cette diminution peut s'expliquer par le départ de cet élément dans les eaux de percolations comme cela est observé par Isaure (2001) sur un site de dépôt où les concentrations augmentent de 5 à $90 \mu\text{g L}^{-1}$ suite aux premières précipitations ayant lieu après une période sèche, mais aussi par le prélèvement de Cd par *Lolium perenne* L semé à partir de T4. Comme le montre le tableau 5-1, aucune différence significative est observée entre les bacs

végétalisés (V+) et les bacs non végétalisés (V-). De ce fait, la diminution des concentrations pseudo-totales de Cd provient probablement ? de la percolation de ce dernier ou comme pour Zn, de l'hétérogénéité du sédiment. D'autre part, mis à part une différence significative observée pour les teneurs en carbonates au moment du semis (T4) aucune différence significative n'est mise en évidence sur les autres paramètres physico-chimiques mesurés. Au regard de ces résultats, la présence ou non du *Lolium perenne* L. sur les 17 premiers mois de dépôt de ces sédiments ne semble pas influencer sur les paramètres physico-chimiques ou sur les concentrations pseudo-totales de Cd, Pb et Zn.

Les résultats de la caractérisation des matières organiques dissoutes, réalisée au moyen de l'exploitation bi-longueur du spectre UV-Visible des extraits à la soude (0,1 M) sont présentés sur la figure 5-1. Cette caractérisation a été effectuée uniquement aux temps T0, T4, T5, T6 et T7. Le rapport d'absorbance A250/A365 (figure 5-1 A) est couramment utilisé pour étudier le poids moléculaire et l'aromaticité des molécules organiques dissoutes (Guo *et al.* 2003 ; Santos *et al.* 2016 ; Rodriguez *et al.* 2016). Des valeurs élevées indiquent un faible poids moléculaire et des molécules moins aromatiques. De T0 à T5, le ratio augmente de $4,5 \pm 0,2$ à $9,9 \pm 2,1$, puis il commence à décroître au temps T6 ($8,8 \pm 2,7$) et diminue de manière significative à T7 avec une valeur de $5,1 \pm 0,4$. Ces résultats indiquent que dans un premier temps (T0 à T5), les molécules organiques de poids moléculaire élevé, comme les protéines, se dégradent et génèrent des molécules de faible poids moléculaire avec un maximum atteint en été (T5) puis dans un second temps, des molécules plus aromatiques et de poids moléculaire plus importants se forment. La diminution du poids moléculaire observée peut s'expliquer par l'action des microorganismes qui fragmentent et minéralisent la matière organique (Wang *et al.* 2013; Andersson *et al.* 2001) mais aussi, par l'exposition prolongée aux radiations solaires au printemps et en été laquelle entraîne, au travers de réactions photochimiques, une altération des molécules organiques (Santos *et al.* 2014 ; Lou *et al.* 2006). L'augmentation du poids moléculaire constatée après la période estivale peut quant à elle s'expliquer par la formation d'acides humiques également provoquée par l'action des micro-organismes. En présence d'oxygène, les microbes et les champignons attaquent la lignine ou les substances organiques qui lient les cellules et les fibres et se transforment en substances humiques. Les matières riches en oxygène, comme la cellulose et l'hémicellulose, sont facilement décomposées par les microbes, ce qui entraîne un enrichissement en acides humiques (Zeng, 2005). Cela peut également provenir de la lixiviation des molécules de faible poids moléculaire. Concernant l'indice d'humification (A300/A400), aucune différence significative n'est observée au cours

du temps mais les mêmes tendances sont observables. La première phase d'augmentation ne signifie pas que l'humification diminue mais est directement liée à l'augmentation des molécules de faible poids moléculaires qui font décroître le ratio.

L'activité microbiologique globale est estimée au moyen de la quantité de fluorescéine produite en 3 h du fait de l'hydrolyse de la fluorescéine di-acétate (FDA) provoquée par l'activité enzymatique des micro-organismes (Green *et al.* 2006). Les résultats sont présentés sur la figure 5-2. Au début de l'expérimentation, la quantité de fluorescéine produite est de $0,26 \pm 0,5$ mg g 3 h^{-1} . L'activité microbiologique globale s'accroît de manière significative au cours de la première année jusqu'en automne (T6) où la quantité de fluorescéine produite en 3 h atteint $0,63 \pm 0,1$ mg g⁻¹. Ceci est en accord avec les observations réalisées par Lors *et al.* (2004). Dans le cadre d'une expérimentation en batch sur des sédiments du canal de la Scarpe, ces auteurs mettent en évidence que l'installation de condition aérobie provoque un changement drastique des communautés microbiennes avec un accroissement des bactéries sulfo-oxydantes acidophiles. Puis, en hiver, celles-ci cessent de s'accroître. Cela peut s'expliquer par la diminution de la température qui est un facteur déterminant pour l'activité des micro-organismes (Zaidi *et al.* 2008). Le tableau 5-2 présente les résultats des comparaisons entre les conditions « V+ » et « V- ». Aucune différence significative n'est observée. Cependant, en présence de *ray-grass*, le poids moléculaire des matières organiques dissoutes est systématiquement plus faible (ratio A250/A365 plus élevé). Cela peut s'expliquer par les exsudations racinaires d'acides organiques de faible poids moléculaire. D'autre part, alors que l'activité microbienne totale cesse de s'accroître en hiver sur les bacs non végétalisés, en présence de *ray-grass* celle-ci continue d'augmenter en passant de $0,49 \pm 0,1$ à $0,74 \pm 0,1$ mg kg de fluorescéine produit en 3 h entre T6 et T7. Cela peut s'expliquer d'une part, par la présence de végétation qui tamponne la diminution de la température à la surface du sol et d'autre part, au travers de la stimulation des communautés bactériennes au sein de la rhizosphère du fait des excréments racinaires qui sont sources de carbone et d'énergie pour les micro-organismes (Grayston *et al.* 1997).

Tableau 5-1 : Evolution des paramètres physico-chimiques du sédiment de Flers-en-Escrebieux au cours de la première année de dépôt en mésocome. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les bacs non végétalisés «V-» au cours du temps (n = 3) et les « * » indiquent une différence significative entre les conditions V+ et V- au seuil alpha = 0,05 (T-test de Student)

		pH	CaCO ₃ g kg ⁻¹	Oxydes-Fe g kg ⁻¹	Oxydes-Mn g kg ⁻¹	P ₂ O ₅ g kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
T0 21/11/2017	V-	8,2 ± 0,1 a	211 ± 11 a	4,89 ± 0,1 ab	0,10 ± 0,01 ab	0,4 ± 0,01 a	28,8 ± 3,3 ab	864 ± 24 a	6365 ± 491 a
T1 05/12/2017	V-	7,2 ± 0,1 b	195 ± 10 a	5,07 ± 0,2 ab	0,11 ± 0,01 ab	0,47 ± 0,03 ab	32 ± 1,0 a	929 ± 37 a	7056 ± 323 a
T2 11/01/2018	V-	7,0 ± 0,1 bc	195 ± 5 a	4,72 ± 0,1 a	0,10 ± 0,01 ab	0,43 ± 0,03 a	33,4 ± 2,3 ab	957 ± 27 a	8278 ± 1121 a
T3 08/02/2018	V-	7,0 ± 0,1 c	200 ± 8 a	4,41 ± 0,3 a	0,10 ± 0,01 ab	0,41 ± 0,08 ab	30,1 ± 3,3 ab	913 ± 103 a	7114 ± 116 a
T4 11/04/2018	V-	7,0 ± 0,1 bc	196 ± 1 a	4,78 ± 0,2 a	0,11 ± 0,01 ab	0,47 ± 0,01 ab	30,1 ± 1,6 ab	916 ± 81 a	8026 ± 1082 a
	V+	7,0 ± 0,1	204 ± 2 *	4,69 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,46 ± 0,02	32,3 ± 1,76	937 ± 60	7536 ± 176
T5 30/07/2018	V-	7,0 ± 0,1 c	196 ± 4 a	4,87 ± 0,5 ab	0,10 ± 0,01 ab	0,49 ± 0,01 ab	30,9 ± 3,6 ab	948 ± 34 a	8163 ± 840 a
	V+	7,0 ± 0,1	191 ± 6	5,45 ± 0,7	0,11 ± 0,01	0,51 ± 0,02	32,3 ± 3,56	965 ± 12	9310 ± 1147
T6 16/10/2018	V-	7,1 ± 0,1 bc	195 ± 3 a	5,02 ± 0,3 ab	0,10 ± 0,01 a	0,51 ± 0,01 b	29,7 ± 1 ab	915 ± 46 a	7783 ± 657 a
	V+	7,3 ± 0,1	198 ± 4	4,72 ± 0,2	0,10 ± 0,01	0,51 ± 0,02	29,9 ± 0,3	935 ± 7	8650 ± 859
T7 20/03/2019	V-	7,2 ± 0,1 bc	196 ± 9 a	5,71 ± 0,6 b	0,12 ± 0,01 b	0,49 ± 0,01 ab	26 ± 1,2 b	918 ± 61 a	7794 ± 1010 a
	V+	7,3 ± 0,2	199 ± 9	5,73 ± 0,7	0,12 ± 0,01	0,53 ± 0,07	26,8 ± 1,3	932 ± 56	8134 ± 799

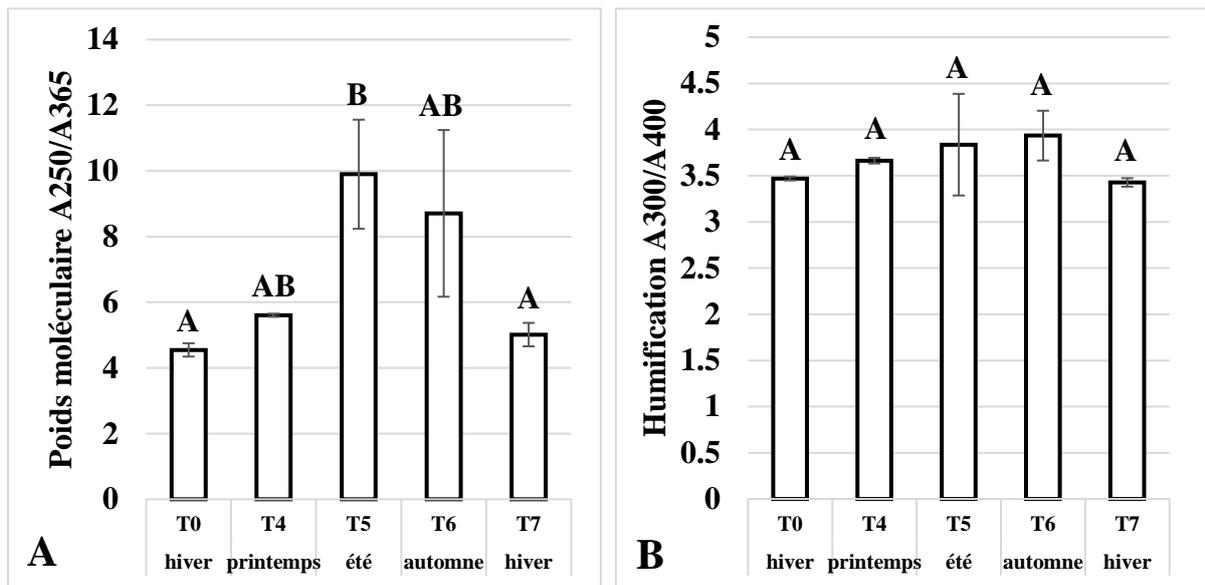


Figure 5-1 : Evolution du poids moléculaire (A) et de l'humification (B) des substances organiques dissoute à la soude (0,1 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

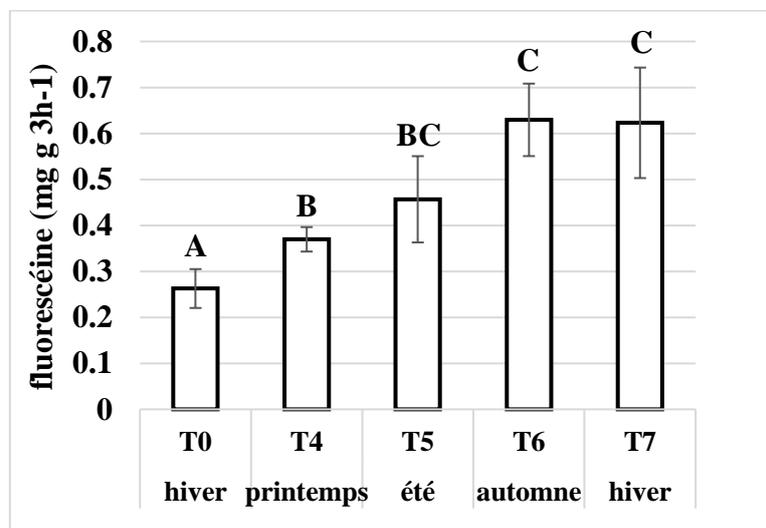


Figure 5-2 : Evolution de la quantité de fluorescéine produite en mg g 3h-1 suite à l'hydrolyse de la FDA liée à l'activité enzymatique des micro-organismes au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps sur les bacs non végétalisés (n = 3)

Tableau 5-2 : Influence de la végétation sur la quantité de fluorescéine produite en mg kg 3h⁻¹ suite à l'hydrolyse de la FDA liée à l'activité enzymatique des micro-organismes et sur le poids moléculaire et l'humification des substances organiques dissoutes extraites à la soude (NaOH 0,1 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. Les « * » indiquent une différence significative au seuil alpha = 0,05 entre V+ et V-

		Flu mg g 3h⁻¹	A250/A365 Poids mol.	A300/A400 Humification
T4 printemps	V-	0,37 ± 0,03	5,6 ± 0,1	3,66 ± 0,03
	V+	0,38 ± 0,03	5,9 ± 0,2*	3,66 ± 0,02
T5 été	V-	0,48 ± 0,09	9,9 ± 2	3,84 ± 0,55
	V+	0,46 ± 0,03	7,1 ± 2,5	3,85 ± 0,25
T6 automne	V-	0,63 ± 0,08	8,7 ± 3,1	3,93 ± 0,27
	V+	0,49 ± 0,09	6,7 ± 2,8	3,74 ± 0,24
T7 hiver	V-	0,62 ± 0,12	5 ± 0,4	3,43 ± 0,04
	V+	0,74 ± 0,11	4,6 ± 1,3	3,45 ± 0,05

5.1.2 Evolution des distributions de Cd, Pb et Zn sur les différentes phases fixatrices du sédiment

Au regard de la variabilité temporelle des concentrations pseudo-totales de Cd, Pb et Zn des sédiments, les résultats des extractions séquentielles sont exprimés en pourcentage dans chacune des fractions (A, B, D et R) par rapport à la somme des concentrations des quatre fractions de chacun des échantillons. L'évolution des distributions dans les différentes phases fixatrices du sol est présentée sur les figures 5-3, 5-4 et 5-5 respectivement pour Cd, Pb et Zn.

Au début de l'expérimentation, Cd est présent à 0,6 ± 0,0 %, 15,3 ± 0,3 %, 67,3 ± 1,0 % et 16,7 ± 1,3 % respectivement dans les fractions A, B, D et R indiquant que cet élément est principalement lié aux sulfures et aux matières organiques (fraction D). La répartition de Cd sur les différentes phases fixatrices des sédiments de la région est présentée dans la littérature comme étant très variable. Ainsi, sur un sédiment du canal de la Scarpe, Piou *et al.* (2009) montre que Cd est présent en moyenne à 13 % dans la fraction A et 87 % dans la fraction B tandis que Lesven *et al.* (2010) observent une répartition semblable à celle observée dans notre cas sur des sédiments prélevés dans le canal de la Deûle au droit de Metaleurop où la distribution est en moyenne de 27 % dans la fraction B et de 70 % dans la fraction D. La comparaison de ces distributions est complexe étant donné que la distribution des ETM est dépendante de nombreux facteurs dont notamment le potentiel d'oxydoréduction qui évolue rapidement du fait de la bioturbation (Eggleton *et al.* 2004) et de la profondeur des sédiments (Roosa *et al.* 2016).

Au cours des 17 premiers mois de dépôt, une augmentation progressive de Cd est observée sur la fraction A, qui atteint $13,7 \pm 0,4$ % au bout de 17 mois de dépôt du sédiment. Cette augmentation de Cd sur la fraction A se fait principalement au détriment de la fraction B qui passe de $15,3 \pm 0,3$ % (T0) à $9,07 \pm 0,8$ % (T7). Ceci est en accord avec les observations réalisées par Piou *et al.* (2009) au bout d'un an et demi de dépôt sur des sédiments de la Scarpe où les auteurs observent une diminution, cependant beaucoup plus drastique, de la fraction B (de 87 à 25 %) vers la fraction A (de 13 à 70 %).

De légères variations sont observées au cours du temps concernant les fractions oxydables et réductibles. Celles-ci peuvent s'expliquer par les variations du potentiel d'oxydoréduction liés aux changements de saturation en eau des sédiments au cours des saisons (Tack *et al.* 1998).

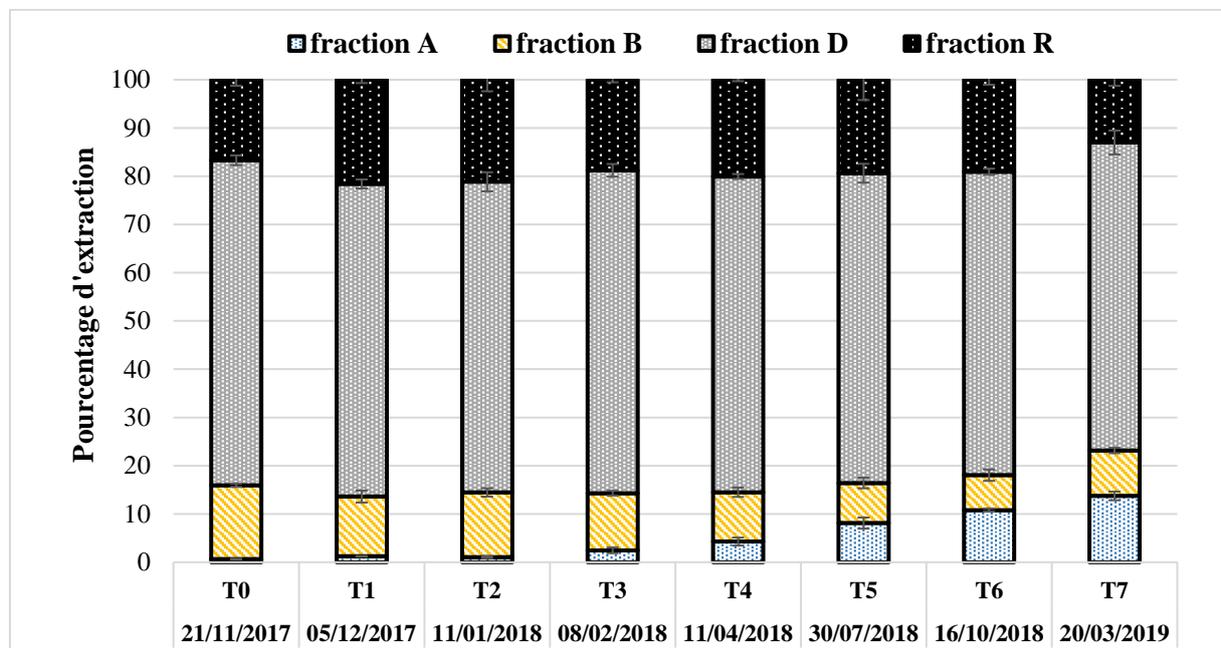


Figure 5-3 : Evolution de la distribution de Cd dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 %

A l'état initial de l'expérimentation, Pb est présent à $1,3 \pm 0,2$ %, $35,8 \pm 1,9$ %, $13,1 \pm 0,2$ % et $49,7 \pm 2$ % respectivement sur les fractions A, B, D et R indiquant ainsi qu'il est principalement inclus dans le réseau cristallin des silicates (fraction R) et secondairement lié aux oxyhydroxydes de Fe et Mn (fraction B). Sur des sédiments de surface du canal de la Deûle, Roosa *et al.* (2016) observent également que Pb est majoritairement présent sur la fraction B (≈ 62 %) et sur la fraction R (≈ 25 %). Comme pour Cd, une différence importante existe avec d'autres

études réalisées sur des sédiments régionaux. Par exemple, Lesven *et al.* (2009) trouve que Pb est présent à hauteur de 80 % dans la fraction B sur un sédiment prélevé dans la Deûle.

Au cours de l'expérimentation, entre T0 et T2, peu de modifications de la distribution de Pb dans les différentes fractions du sédiment sont observées. Puis, entre T3 et T7, une augmentation importante est constatée dans la fraction B (de $48,2 \pm 0,2$ à $75,9 \pm 0,1$ %) au détriment des fractions D ($10,9 \pm 0,1$ à $2,1 \pm 0,1$ %) et R ($42,3 \pm 0,1$ % à $17,7 \pm 0,1$ %), tandis qu'une légère augmentation est également constatée dans la fraction A (de $1,6 \pm 0,1$ à $4,2 \pm 0,1$ %). Dans une expérience réalisée sur un sédiment frais provenant du canal de Milton Keynes au Royaume-Uni, Stephens *et al.* (2001) observent les mêmes modifications au bout de 12 semaines de séchage du sédiment où le pourcentage de Pb dans la fraction R diminue de 50 à 18 % et augmente de 40 à 80 % dans la fraction B. Malgré cette similitude, ces résultats posent questions. L'augmentation de Pb lié aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn n'est pas surprenante étant donné la forte affinité de cet élément pour les oxydes de Fe comme les ferrihydrites, les hématites et les goethites (Alloway, 1995). Au contraire, la forte diminution de la fraction résiduelle, considérée comme la plus stable et qui nécessite l'utilisation d'acides forts pour extraire les métaux de cette fraction est plus discutable. Cela peut s'expliquer par différents mécanismes, liés à la procédure d'extraction séquentielle elle-même, soulevés par différents auteurs. Après une attaque au peroxyde d'hydrogène pour détruire les matières organiques, l'extraction de la fraction oxydable consiste à évaporer la suspension avant d'ajouter de l'acétate d'ammonium pour fixer les ETM extraits. Au cours de l'extraction au peroxyde d'hydrogène, les oxydes de Fe et Mn dissous peuvent précipiter, Pb peut alors co-précipiter ou s'adsorber sur les oxydes de Fe ou Mn formés ; une partie de Pb ne serait donc pas estimée dans la fraction oxydable, provoquant ainsi une surestimation de la part de Pb dans la fraction résiduelle (Singh *et al.* 1996 ; Kinniburgh *et al.* 1976). Un autre mécanisme pourrait être la non destruction de la totalité des matières organiques qui seraient susceptibles de complexer Pb. Ainsi, après une procédure d'extraction séquentielle, Singh *et al.* (1996) constatent par perte au feu qu'il reste entre 4 et 5 % de la matière organique initiale présente dans des sédiments. Si tel est le cas, ces résultats signifieraient qu'au cours de l'oxydation du sédiment pendant les 17 premiers mois du dépôt, l'augmentation de Pb dans la fraction B se ferait principalement au détriment de la fraction oxydable du fait de l'oxydation des sulfures et des matières organiques.

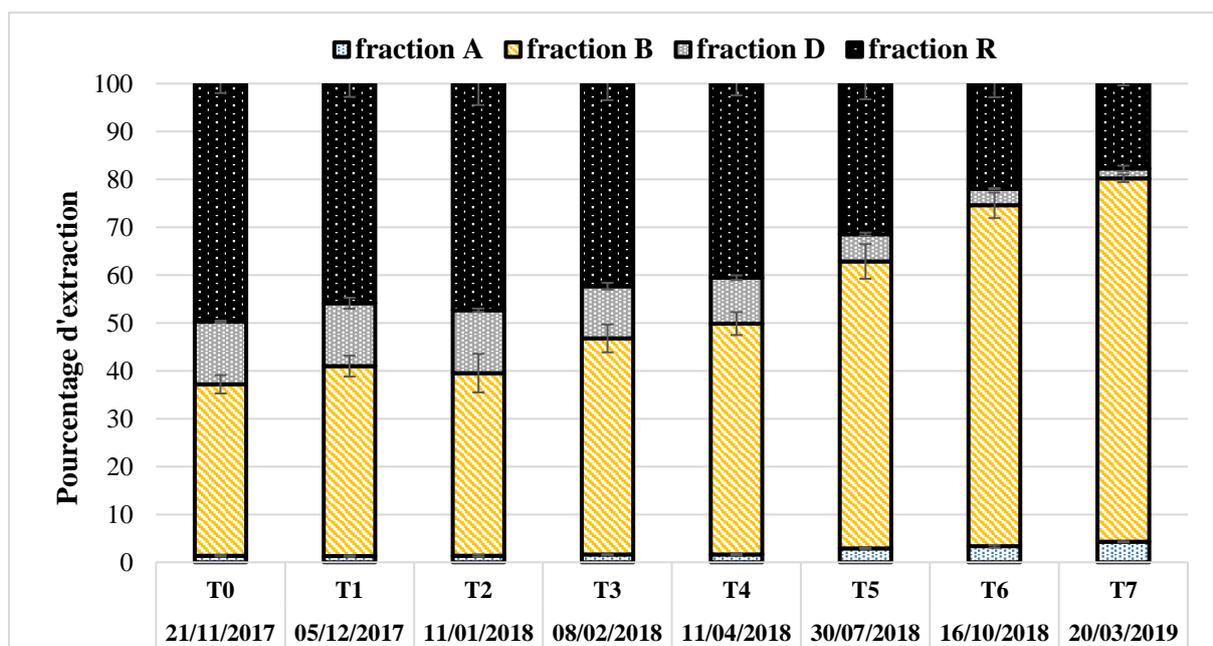


Figure 5-4 : Evolution de la distribution de Pb dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100 %

A l'état initial, Zn est présent à $6,0 \pm 0,5$ %, $9,4 \pm 1,1$ %, $67,3 \pm 2,9$ % et $17,2 \pm 2,3$ % respectivement dans les fractions A, B, D et R indiquant qu'il est majoritairement lié à la fraction oxydable (sulfures et matières organiques ; fraction D). La distribution de Zn au sein des différentes phases fixatrices du sédiment est semblable à celle observée par Roosa *et al.* (2016) sur les sédiments provenant des canaux de la Deûle et de la Sensée dans lesquels Zn est présent dans la fraction D à hauteur de 50 %. La répartition de Zn est également similaire à celle observée pour Cd dans la présente étude. Au cours des deux premières semaines (T0 et T1), une légère diminution de la fraction B (de $9,4 \pm 1,1$ à $5,5 \pm 0,4$ %) au détriment de la fraction R (de $17,2 \pm 2,3$ à $22,5 \pm 2,8$ %) est observée puis, la distribution n'évolue pas jusqu'à T3. Au regard de l'écartype concernant Zn dans la fraction R, cette augmentation peut être attribuée à la variabilité déjà observée pour Zn concernant les concentrations pseudo-totales. Entre T3 et T7, une augmentation est constatée dans les fractions A (de $6,8 \pm 0,6$ à $14,1 \pm 2,2$ %) et B (de $5,9 \pm 0,4$ à $8,6 \pm 0,8$ %) au détriment des fractions D (de $67,1 \pm 1,8$ à $63,8 \pm 5,2$ %) et R (de $20,1 \pm 1,1$ à $13,5 \pm 3,9$ %).

Le tableau 5-3 présente les résultats des comparaisons des distributions de Cd, Pb et Zn entre les conditions « V+ » et « V- » de T4 à T7. Des différences significatives sont observées à T4 pour les fractions D (V- = $65,4 \pm 0,5$ % et V+ = $63,8 \pm 0,3$ %) et R (V- = $20,1 \pm 0,3$ % et V+ =

21,7 ± 1 %) de Cd et la fraction R de Zn ($V^- = 20,9 \pm 1,3 \%$ et $V^+ = 25,8 \pm 2,8 \%$). Cependant T4 correspond à la date de semis du *Lolium perenne* L. ; ces différences proviennent donc de l'hétérogénéité de la matrice et non de l'influence de la végétation.

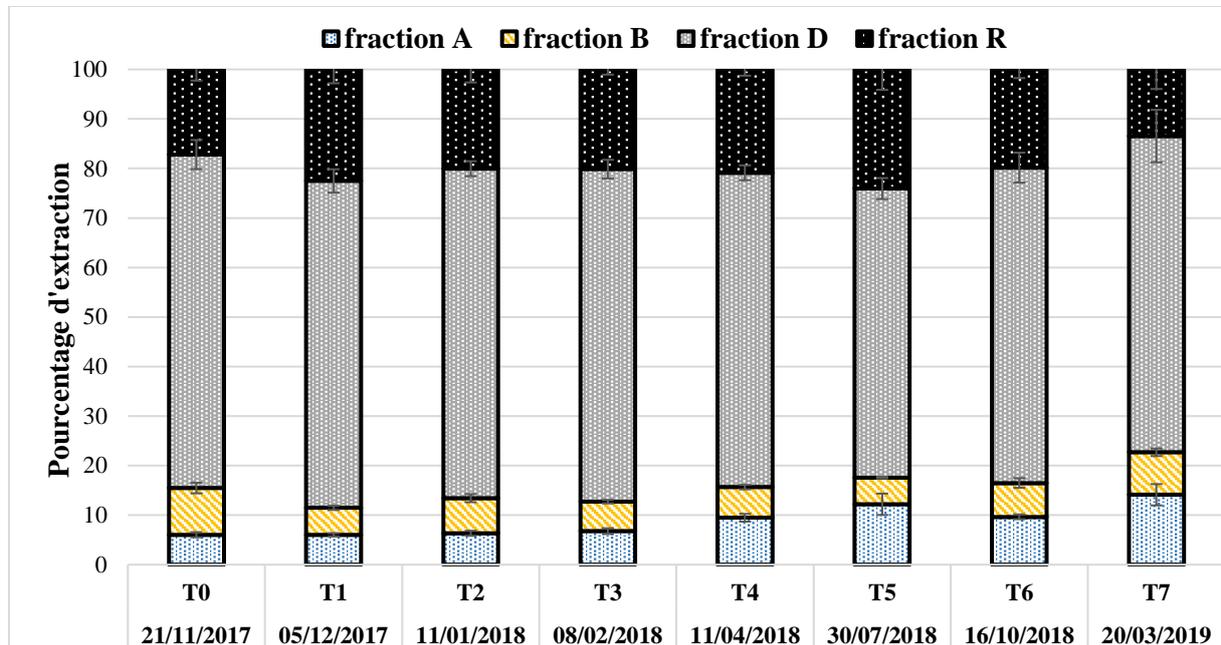


Figure 5-5 : Evolution de la distribution de Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; $A+B+D+R = 100 \%$

Au cours des 17 premiers mois qui ont suivi le dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux, pour les trois éléments, une augmentation de la fraction échangeable/acido-soluble est observé indiquant que la mobilité des ETM augmente du fait de l'oxydation des sédiments. Alors que les distributions de Cd et Zn évoluent peu, de profondes modifications sont observées pour Pb. Sur les sédiments du canal de la Deûle, prélevés à proximité de l'ancienne usine Metaleurop, Lesven *et al.* (2010) ont mis en évidence que Cd, Pb et Zn sont présents sous formes de greenockite (CdS), de galène (PbS) et de sphalérite (ZnS) ou encore de sulfure mixte. D'autre part, Isaure *et al.* (2001) ont mis en évidence la présence de scories contenant du zinc et du cadmium dans un sédiment prélevé dans le canal de la Scarpe à proximité de l'usine Nyrstar. Comme l'ont montré les extractions séquentielles, dans notre cas, les fractions oxydables de Cd et Zn sont plus stables que celle de Pb. Cette différence peut s'expliquer de différentes manières. Effectivement, l'oxydation des sulfures métalliques est un processus complexe qui peut avoir une origine tant chimique que biologique. D'un point de vue chimique, cette différence de comportement géochimique peut provenir d'une oxydation plus rapide de la galène (PbS) à l'air

libre que la sphalérite (ZnS) (Steger *et al.* 1980). D'autre part, l'oxydation des sulfures peut être catalysée par les bactéries sulfo-oxydantes (Lors *et al.* 2004). Une autre explication possible serait que ces bactéries soient absentes et que Pb soit principalement lié aux matières organiques contrairement à Cd et Zn qui sont présents sous formes de sulfure. En conséquence, au cours de l'oxydation des sédiments, Pb serait plus apte à être disponible que Cd et Zn du fait de la dégradation des matières organiques.

Tableau 5-3 : Influence de la végétation sur la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions de l'extraction séquentielle au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R = 100%. * : différence significative au seuil $\alpha = 0,05$ (T-test de Student)

	T4 11/04/2018		T5 3 0/07/2018		T6 1 6/10/2018		T7 20/03/2019	
	V-	V+	V-	V+	V-	V+	V-	V+
Cd A%	4,3 ± 0,8	4,4 ± 0,1	8,1 ± 1,2	9,6 ± 1,8	10,8 ± 0,3	10,6 ± 0,4	13,7 ± 0,9	13,8 ± 0,4
Cd B%	10,2 ± 1	10,1 ± 1	8,3 ± 1,1	9,9 ± 1,5	7,2 ± 1,2	7,1 ± 0,4	9,4 ± 0,6	9,6 ± 0,8
Cd D%	65,4 ± 0,5	63,8 ± 0,3*	64,2 ± 2	63,6 ± 1,2	62,9 ± 0,6	64,2 ± 1,7	63,8 ± 2,5	64 ± 2,6
Cd R%	20,1 ± 0,3	21,7 ± 1*	19,4 ± 4,2	16,9 ± 2,8	19,1 ± 1	18,1 ± 1,1	13 ± 1,3	12,7 ± 3
Pb A%	1,7 ± 0,2	2 ± 0,1	2,9 ± 0,1	2,9 ± 0,4	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,3	4,3 ± 0,1	4,2 ± 0,8
Pb B%	48,2 ± 2,4	48,3 ± 3,4	59,9 ± 3,6	63,8 ± 4,8	71,2 ± 2,7	74 ± 3,8	75,9 ± 0,8	77,4 ± 4,6
Pb D%	9,6 ± 0,5	9,9 ± 1,3	5,7 ± 0,3	5,7 ± 1,8	3,5 ± 0,1	2,5 ± 1	2,1 ± 0,6	1,6 ± 0,6
Pb R%	40,5 ± 2,5	39,8 ± 2,8	31,4 ± 3,3	27,5 ± 3,5	22 ± 2,8	20,2 ± 3,2	17,7 ± 0,3	16,8 ± 4,6
Zn A%	9,5 ± 0,8	8,2 ± 0,5	12,2 ± 2,2	13,8 ± 1	9,7 ± 0,5	10 ± 0,7	14,1 ± 2,2	13,6 ± 0,4
Zn B%	6,2 ± 0,5	5,8 ± 1,1	5,4 ± 0,2	6,5 ± 1,5	6,8 ± 1	6,8 ± 0,4	8,6 ± 0,8	8,6 ± 2
Zn D%	63,5 ± 1,5	60,2 ± 2,8	58,4 ± 2,1	57,8 ± 1,7	63,7 ± 3	62,7 ± 2,3	63,8 ± 5,3	61,5 ± 1,8
Zn R%	20,9 ± 1,3	25,8 ± 2,8*	24,1 ± 4,1	21,9 ± 3,9	19,8 ± 1,8	20,5 ± 1,9	13,5 ± 4	16,4 ± 4,1

5.1.3 Evolution des concentrations potentiellement disponibles de Cd, Pb et Zn

Les figures 5-6, 5-7 et 5-8 présentent l'évolution au cours des 17 premiers mois de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux des concentrations potentiellement disponibles extraites à l'EDTA, exprimées en pourcentage des concentrations pseudo-totales, respectivement pour Cd, Pb et Zn. Au début de l'expérimentation, les parts potentiellement disponibles sont de $0,6 \pm 0,0$ % pour Cd, de $1,3 \pm 0,2$ % pour Pb et de $6,0 \pm 0,0$ % pour Zn. Comparé aux sédiments mis en dépôt étudiés par Singh *et al.* (1996) en Belgique qui observent des pourcentages d'extraction à l'EDTA en moyenne de 75 % pour Cd et de 50 % pour Pb et Zn, les trois éléments présentent une faible disponibilité environnementale. Au cours de l'expérimentation, la part d'ETM extraits à l'EDTA évolue peu entre T0 et T2. A partir de T3, une augmentation constante et significative (Tuckey HSD $< 0,05$) est observée, et ceci pour les trois éléments. Au bout de 17 mois, les fractions extraites à l'EDTA sont de $13,7 \pm 1,1$ % pour Cd, $49,4 \pm 1,5$ % pour Pb et $8,8 \pm 1,5$ % pour Zn. De nouveau, Cd et Zn présentent le même comportement et sont moins mobiles que Pb.

Comme le montrent les matrices de corrélation présentées sur le tableau 5-4, les fractions potentiellement mobiles des trois éléments sont étroitement liées à la répartition des éléments dans les différentes fractions des extractions séquentielles. Pour Cd et Zn, les parts potentiellement mobiles extraites à l'EDTA sont positivement corrélées aux fractions échangeables/acido-solubles (coefficients de Pearson = 0,983 et 0,791 respectivement pour Cd et Zn). Pour Pb, la fraction potentiellement mobile est corrélée positivement aux fractions échangeable/acido-soluble (A ; coefficients de Pearson = 0,945) et oxy-hydroxydes de Fe et Mn (B ; coefficients de Pearson = 0,979) et négativement corrélée aux deux autres fractions (coefficients de Pearson = -0,967 et -0,971 respectivement pour les fractions D et R). Ces corrélations mettent en évidence que pour Cd et Zn, seuls les éléments liés à la fraction échangeable/acido-soluble sont potentiellement disponibles tandis que pour Pb, une grande partie liée aux oxy-hydroxydes de Fe et Mn est également potentiellement mobile.

Entre T0 et T7, les concentrations potentiellement disponibles passent respectivement de $0,7 \pm 0,1$ mg kg⁻¹ à $3,6 \pm 0,3$, de 174 ± 13 à 453 ± 16 mg kg⁻¹ et de 150 ± 38 à 677 ± 60 mg kg⁻¹ respectivement pour Cd, Pb et Zn.

Le tableau 5-5 présente les comparaisons entre les fractions potentiellement mobiles des conditions V+ et V- au temps T4, T5, T6 et T7. Aucune différence significative n'est observée indiquant que la présence ou non de *Lolium perenne* L. au cours des 17 premiers mois de dépôt

n'influence pas de manière significative les concentrations potentiellement disponibles de Cd, Pb et Zn.

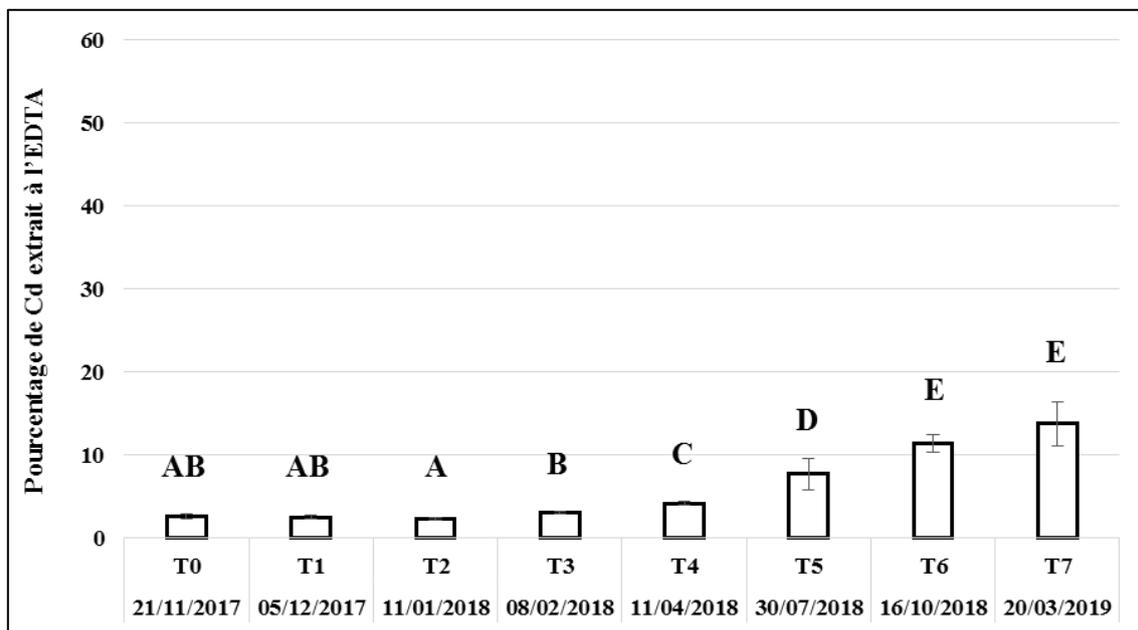


Figure 5-6 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Cd extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

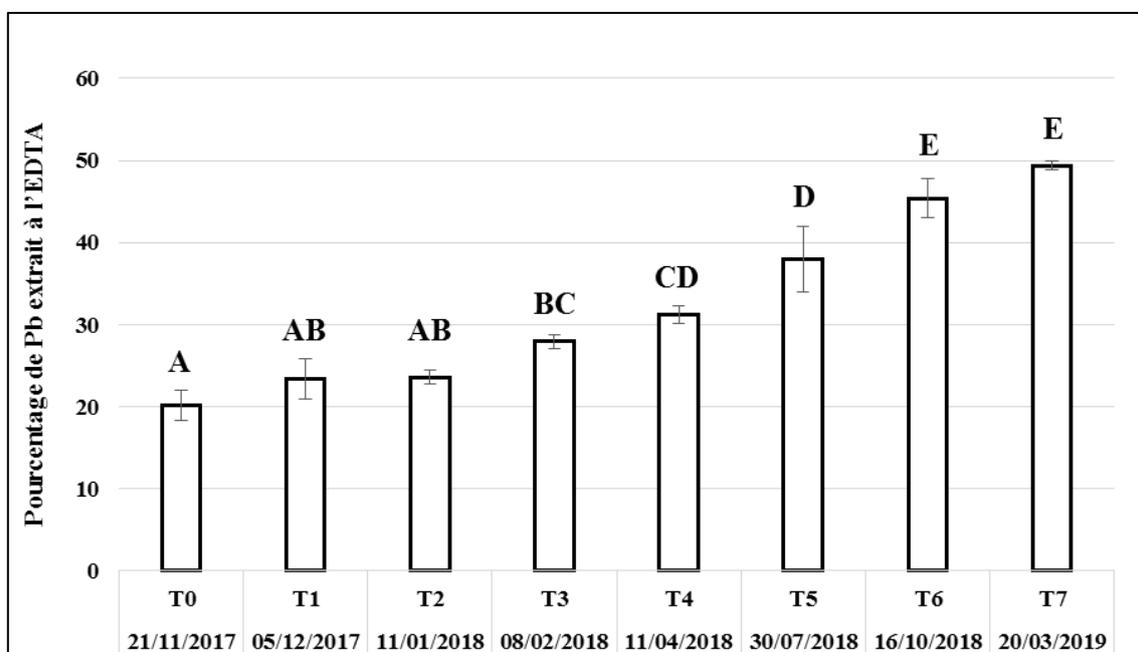


Figure 5-7 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Pb extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

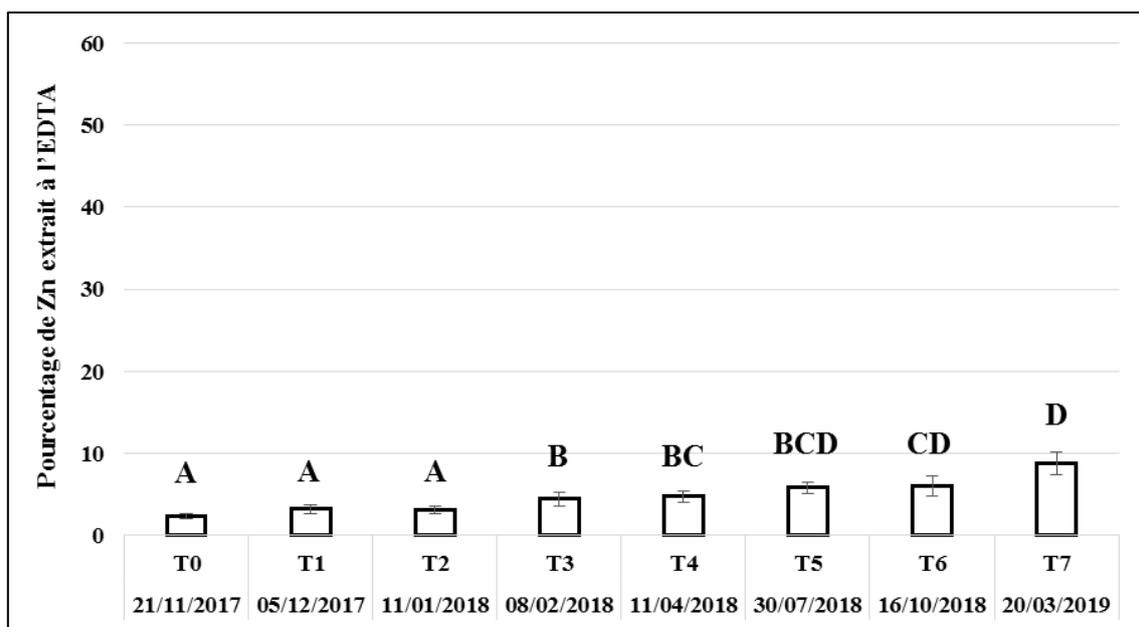


Figure 5-8 : Histogramme présentant l'évolution de la fraction potentiellement disponible de Zn extraite à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

Tableau 5-4 : Matrice de corrélation de Pearson entre les pourcentages d'extraction à l'EDTA de Cd, Pb et Zn et les différentes fractions de l'extraction séquentielle. Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha = 0,05

Cd	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
EDTA	1	0,983	-0,729	-0,491	-0,590
Fraction A	0,983	1	-0,786	-0,526	-0,545
Fraction B	-0,729	-0,786	1	0,526	0,021
Fraction D	-0,491	-0,526	0,526	1	-0,266
Fraction R	-0,590	-0,545	0,021	-0,266	1

Pb	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
EDTA	1	0,945	0,979	-0,967	-0,971
Fraction A	0,945	1	0,963	-0,958	-0,959
Fraction B	0,979	0,963	1	-0,974	-0,997
Fraction D	-0,967	-0,958	-0,974	1	0,954
Fraction R	-0,971	-0,959	-0,997	0,954	1

Zn	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
EDTA	1	0,791	0,089	-0,330	-0,358
Fraction A	0,791	1	0,037	-0,228	-0,621
Fraction B	0,089	0,037	1	0,274	-0,688
Fraction D	-0,330	-0,228	0,274	1	-0,566
Fraction R	-0,358	-0,621	-0,688	-0,566	1

Tableau 5-5 : Influence de la végétation sur la fraction potentiellement disponible de Cd, Pb et Zn extraient à l'EDTA (0,05 M) au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. * : différence significative au seuil alpha = 0,05 (T-test de Student)

		Cd EDTA %	Pb EDTA %	Zn EDTA %
T4 11/04/2018	V-	4,2 ± 0,1	31,2 ± 1,7	4,8 ± 0,6
	V+	4 ± 0,2	31,6 ± 1	4,7 ± 0,7
T5 30/07/2018	V-	7,7 ± 1	38 ± 1,7	5,8 ± 1
	V+	8,3 ± 1,9	40,7 ± 4	4,5 ± 0,6
T6 16/10/2018	V-	11,4 ± 0,8	45,4 ± 1,8	6 ± 0,3
	V+	11 ± 1,1	46,1 ± 2,3	5,7 ± 1,2
T7 20/03/2019	V-	13,8 ± 1,1	49,4 ± 1,5	8,8 ± 1,5
	V+	16 ± 2,7	51,4 ± 0,6	8,7 ± 1,4

5.1.4 Evolution des concentrations en Cd, Pb et Zn dans la solution du sol

Les Figures 5-9, 5-10 et 5-11 présentent les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les eaux interstitielles du sédiments prélevées au moyen de bougies poreuses (Rhizons). A T0, l'insuffisance de solution a conduit à effectuer un échantillon composite à partir des trois réplicats (n = 3) tandis que pour T6, les conditions d'humidité des sédiments n'ont pas permis de prélever de solutions.

A l'état initial, les concentrations sont de 0,111, 1,7 et 231 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivement pour Cd, Pb et Zn. Pour Cd et Zn, aucune différence significative n'est observée de T0 à T3. Comme l'ont montré les extractions séquentielles (notamment la fraction échangeable/acido-soluble) et les extractions à l'EDTA, les concentrations potentiellement disponibles de Cd et Pb évoluent très peu entre T0 et T3. Cela peut s'expliquer par le fait que les sédiments ont été placés dans les bacs au début de l'hiver. Le système est donc resté saturé en eau entraînant une faible oxydation des sédiments au cours de cette période (Du Laing *et al.* 2007 ; Tack *et al.* 1998). A T4 et T5, les concentrations de Cd et Zn augmentent de manière significative pour atteindre $4,73 \pm 1,51$ et $3523 \pm 679 \mu\text{g L}^{-1}$ à T4 et $16,15 \pm 3,75$ et $5990 \pm 990 \mu\text{g L}^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec les observations de Cappuyns *et al.* (2005) au cours d'une simulation de dépôt au laboratoire sur des sédiments du Nord de la Belgique. Ces auteurs observent, après 4 et 7 jours de séchage des sédiments respectivement pour Cd et Zn, une augmentation des concentrations dans les eaux interstitielles qui passent respectivement de 0 à 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ et de 0 à 2500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Puis, à T7, les concentrations diminuent de manière significative pour atteindre $3,25 \pm 0,55$ et $760 \pm 199 \mu\text{g L}^{-1}$. Cette diminution pourrait s'expliquer par des conditions plus réductrices au cours de la période hivernale entre T6 et T7, qui favorisent la réadsorption des ETM sur les

phases solides. Effectivement, Du Laing *et al.* (2007) ont mis en évidence que les concentrations de Cd et Zn dans les eaux interstitielles varient de façon cyclique en fonction de l'alternance des périodes d'humidification et de séchage des sédiments. Les périodes sèches favorisent le passage en solution tandis que les périodes de saturation entraînent la réadsorption des éléments sur les phases solides. Ces auteurs soulignent cependant l'importance de la durée de ces périodes d'humectations/dessiccations (H/D) afin d'observer des modifications des concentrations dans les eaux interstitielles. D'autre part, dans une moindre mesure, la légère augmentation du pH observée entre T5 (7,0) et T7 (7,2) pourrait également contribuer à expliquer cette différence de concentrations dans les eaux interstitielles. En effet, plus le pH est élevé, plus les ions comme Cd et Zn précipitent sous forme de carbonates et d'hydroxydes (Adriano 2002). Concernant Pb, aucune différence significative n'est observée au cours du temps du fait de la forte variabilité des concentrations dans les eaux interstitielles rendant l'exploitation de ces résultats compliquée.

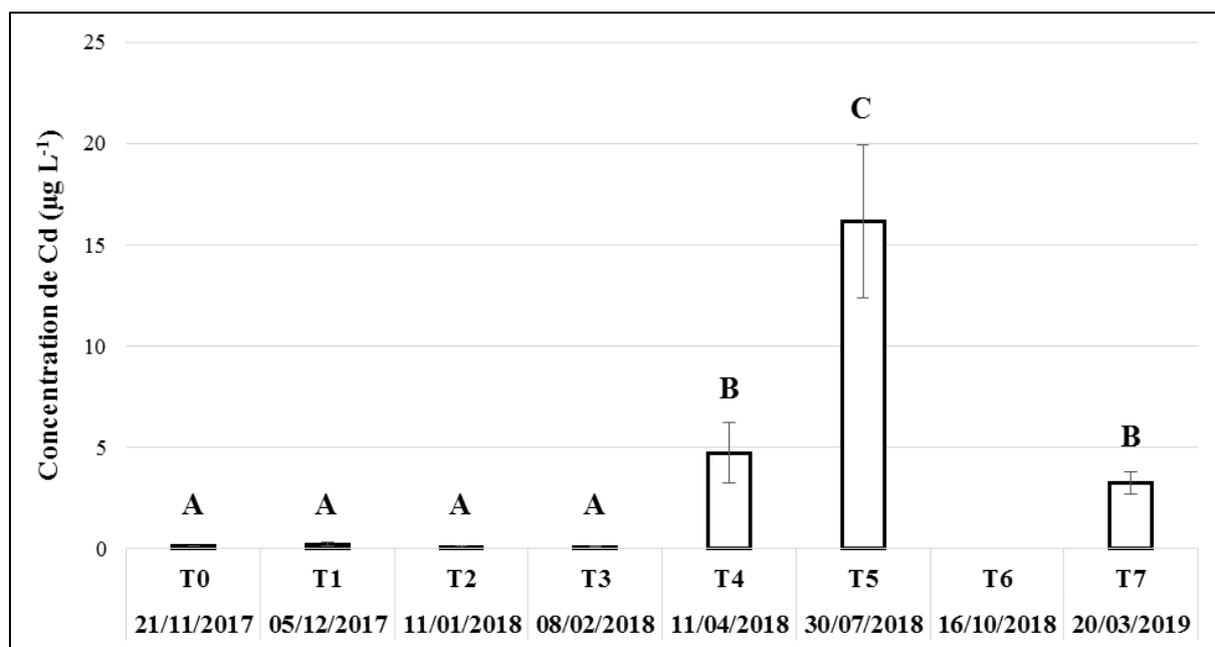


Figure 5-9 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Cd dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n =3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

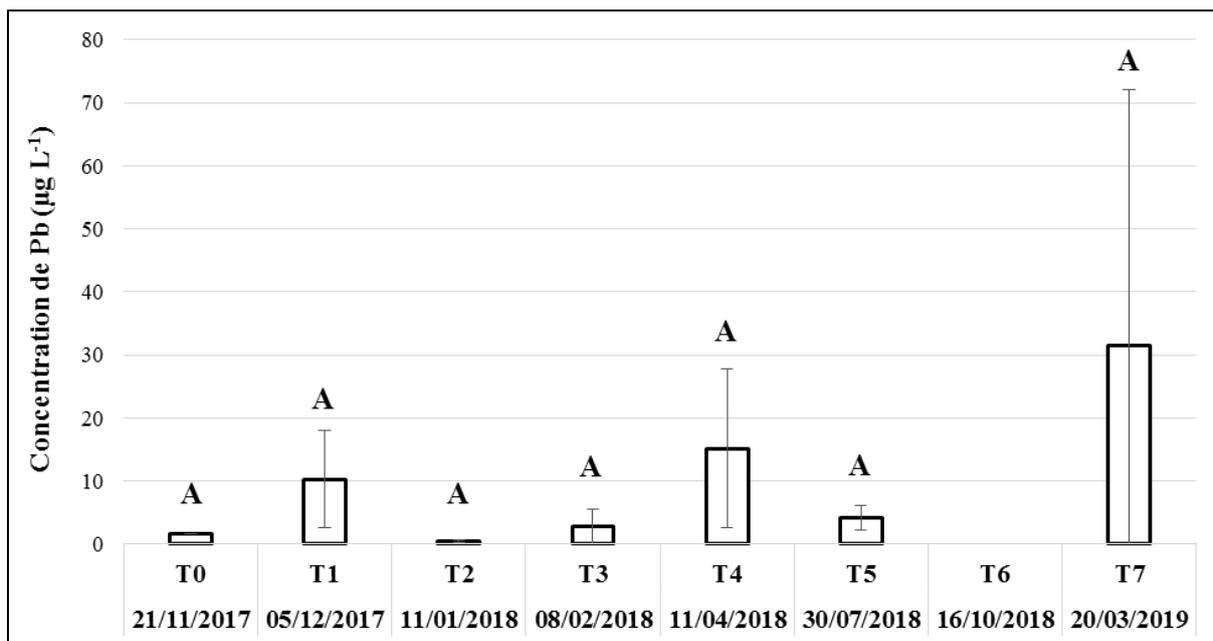


Figure 5-10 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Pb dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n =3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

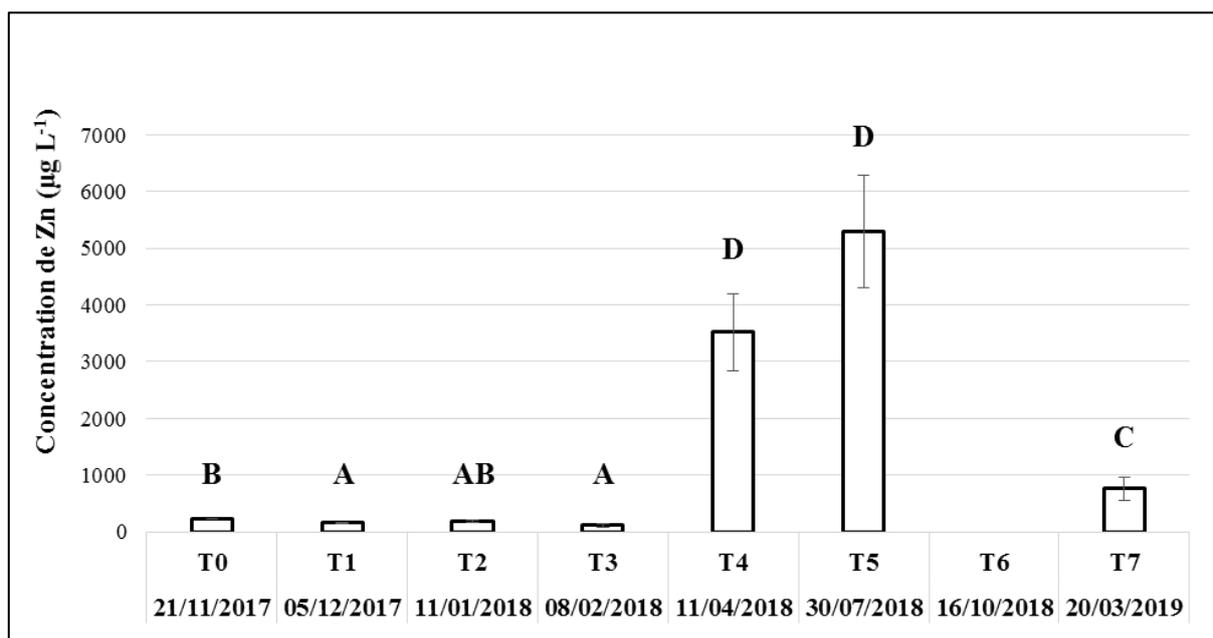


Figure 5-11 : Histogramme présentant l'évolution des concentrations de Zn dans la solution du sol au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux sur les bacs non végétalisés (n =3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

5.1.5 Evolution des concentrations en Cd, Pb, et Zn des parties aériennes des végétaux

Les figures 5-12, 5-13 et 5-14 présentent les concentrations en Cd, Pb et Zn des parties aériennes de *Lolium perenne* L. (exprimées en mg kg⁻¹ de MS) et les quantités exportées (exprimées en mg) pour les trois coupes (C1, C2 et C3) réalisées à T5, T6 et T7.

Les concentrations des parties aériennes du *Lolium perenne* L. à la première coupe sont de 0,54 ± 0,08, 8 ± 2 et 440 ± 57 mg kg⁻¹ respectivement pour Cd, Pb et Zn. Les teneurs de ces trois éléments dans des cultures de *Lolium perenne* L. sur des sédiments citées dans la littérature sont très variables. Lors d'une culture de *Lolium perenne* L. en pot sur des sédiments provenant de deux sites de gestion contaminés en Cd (7 et 3,7 mg kg⁻¹) et Zn (1753 et 1137 mg kg⁻¹), respectivement pour les sites de Courrière et Flers-en-Escrebieux, Capilla *et al.* (2005) ont mesuré des teneurs de 0,5 et 0,2 mg kg⁻¹ pour Cd et de 215 et 198 mg kg⁻¹ pour Zn. Comparées à cette étude, les concentrations en Cd dans les parties aériennes de *Lolium perenne* L. sont similaires malgré des concentrations pseudo-totales plus importante indiquant une plus faible phytodisponibilité. Pour Zn, les concentrations sont plus élevées que celles observées par Capilla *et al.* (2005) et peuvent s'expliquer par des concentrations pseudo-totales nettement plus importantes. Dans une autre étude réalisée par Marseille *et al.* (2000) également au cours d'une culture en pot de *Lolium perenne* L. sur des sédiments contaminés en Cd, Pb et Zn (270, 700 et 5500 mg kg⁻¹) provenant du canal de la Scarpe après un mois d'aération, les concentrations des parties aériennes étaient de 12 ± 5, 17 ± 8 et 1100 ± 200 mg kg⁻¹ pour Cd, Pb et Zn. Comparées à ces valeurs, les concentrations en Cd et Zn sont nettement moins élevées tandis que celles en Pb sont du même ordre de grandeur.

Entre les différentes coupes réalisées, les concentrations sont passées de 0,54 ± 0,08 à 0,85 ± 0,13 puis 0,96 ± 0,11 mg kg⁻¹ pour Cd, de 8 ± 2 à 5 ± 1 puis 13 ± 3 mg kg⁻¹ pour Pb et de 440 ± 57 à 339 ± 50 puis 482 ± 47 mg kg⁻¹ pour Zn respectivement pour C1, C2 et C3. Pour Cd, une augmentation significative (Tuckey HSD < 0,05) est observée pour C2 et C3 par rapport à C1. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration en Cd dans la fraction échangeable/acido-soluble (4,4 ± 0,1 %, 9,6 ± 1,8 %, 10,6 ± 0,4 % et 13,7 ± 0,4 % respectivement pour T4, T5, T6 et T7) mais aussi par une croissance plus importante au printemps (C1) qui peut avoir un effet de « dilution » des concentrations en ETM. Notons que les extractions séquentielles rendent compte de la distribution des ETM étudiés sur les phases fixatrices du sédiment à un instant donné tandis que le prélèvement des ETM par la plante est un processus dynamique influencé par la phytodisponibilité des ETM, le stade de développement de la plante mais aussi par les conditions environnementales (température, humidité du sol...). De ce fait, de nombreux facteurs sont susceptibles d'influencer le

prélèvement de Cd. Concernant Pb, malgré une légère augmentation de la concentration dans la fraction échangeable/acido-soluble entre C1 et C2 (de $T5 = 2,9 \pm 0,3 \%$ à $T6 = 3,3 \pm 0,3 \%$), une diminution significative (Tuckey HSD $< 0,05$) est constatée entre ces deux coupes. Il est possible que Pb ait précipité sous forme de carbonates non disponibles pour le prélèvement par les racines ou que la croissance de *Lolium perenne* L. ait été ralenti pendant la période estivale (C2) du fait des hautes températures. Puis, une augmentation significative (Tuckey HSD $< 0,05$) est constatée entre C2 et C3 pouvant s'expliquer par un retour à des températures plus clémentes pour le développement de *Lolium perenne* L. Pour Zn, une diminution significative (Tuckey HSD $< 0,05$) est constatée entre C1 et C2 tandis qu'à C3, les concentrations mesurées sont significativement (Tuckey HSD $< 0,05$) plus élevées qu'à C2. Comme pour Cd, ces changements peuvent s'expliquer par les modifications de distribution de Zn sur la fraction échangeable/acido-soluble. Effectivement, pendant la croissance de C1, les pourcentages de Zn dans cette fraction passent de $8,2 \pm 0,5 \%$ (T4) à $13,8 \pm 1,0 \%$ (T5), puis une diminution est observée entre la fin de la croissance de C1 (T5) et la récolte de C2 (T6) où le pourcentage est de $10,0 \pm 0,7 \%$. Sur la dernière période de croissance, le pourcentage de Zn lié à la fraction échangeable/acido-soluble augmente de nouveau pour atteindre $14 \pm 2,1 \%$.

Les quantités de Cd, Pb et Zn exportés dans les coupes C1, C2 et C3 sont respectivement de $0,48 \pm 0,10$, $0,69 \pm 0,05$ et $0,82 \pm 0,12$ mg de Cd, de 8 ± 3 , 4 ± 1 et 11 ± 3 mg de Pb et de 397 ± 104 , 275 ± 19 et 412 ± 51 mg de Zn. Le tableau 5-6 présente les facteurs de bioconcentration (BCF) des métaux étudiés pour *Lolium perenne* L. et ceci, pour les trois coupes réalisées. Pour Cd, Pb et Zn, les facteurs de bioconcentration respectifs sont de 0,017, 0,0005 et 0,0009 pour la coupe 1, de 0,029, 0,0007 et 0,0006 pour C2 et 0,035, 0,0008 et 0,0016 pour C3. A l'exception de Zn pour la coupe 2, les BCF des trois éléments augmentent au cours du temps indiquant un transfert des ETM plus important au cours du temps. Cela peut être relié à une plus grande disponibilité environnementale des trois ETM au cours du vieillissement des sédiments : augmentation de leurs concentrations mesurées lors des extractions à l'EDTA et de leurs parts liées à la fraction échangeable/acido-soluble mises en évidence au moyen des extractions séquentielles. Singh *et al.* (1996) ont réalisé des cultures de *Lolium perenne* L. en pot sur trois sédiments provenant de différents sites de dépôts belges. Les trois sédiments utilisés dans cette étude ont des concentrations pseudo-totales moyennes de 13, 250 et 1250 mg kg⁻¹ respectivement pour Cd, Pb et Zn (pour mémoire, dans la présente étude, elles sont de $28,8 \pm 3,3$, 864 ± 24 et 6365 ± 491 mg kg⁻¹). Singh *et al.* (1996) ont effectué deux coupes successives de *Lolium perenne* L. et les concentrations en Cd, Pb et Zn dans les parties aériennes reportées

variaient, respectivement, entre 1,2 et 1,6, 6 et 8,9, 120 et 160 mg kg⁻¹ pour la première coupe et entre 2,7 et 3,5, 11 et 18 et 190 et 270 mg kg⁻¹ de MS pour la seconde coupe.

Sur la base de ces données (Singh *et al.* 1996), les BCF de Cd, Pb et Zn dans *Lolium perenne* L. sont respectivement de 0,1, 0,03 et 0,1 pour la coupe 1 et 0,2, 0,05 et 0,2 pour la coupe 2. Comme dans la présente étude, les BCF augmentent entre les deux coupes indiquant un transfert plus important des éléments lors de la seconde coupe. Cependant, Singh *et al.* (1996) observent des BCF nettement plus élevés. Pour Cd et Zn, cela peut s'expliquer par une différence de distribution en phase solide des éléments. Effectivement, les auteurs observent des pourcentages d'ETM sur la fraction échangeable/acido-soluble en moyenne de 45 % pour Cd et Zn tandis que dans le cas présent ils sont en moyenne de 10,6 et 10,04 % pour Cd et Zn. Les BCF dans *Lolium perenne* L. sont également plus faibles que dans les travaux de Capilla *et al.* (2005) sur des sédiments provenant de 2 sites de dépôt de la région (l'un sur la commune de Courrière et le second sur Flers-en-Escrebieux) qui sont respectivement de 0,1 pour Cd sur les deux sites et de 0,1 et 0,2 pour Zn respectivement sur les sédiments du site de Courrière et de Flers-en-Escrebieux. Comparé à l'étude de Marseille *et al.* (2000) sur les sédiments frais du canal de la Scarpe qui observent des BCF dans *Lolium perenne* L. de 0,04 pour Cd, de 0,02 pour Pb et 0,2 pour Zn, le BCF de Cd à la 3^{ème} coupe est semblable tandis que les BCF de Zn et Pb sont nettement plus faibles quelle que soit la coupe considérée indiquant une faible phytodisponibilité des ETM sur le sédiment étudié.

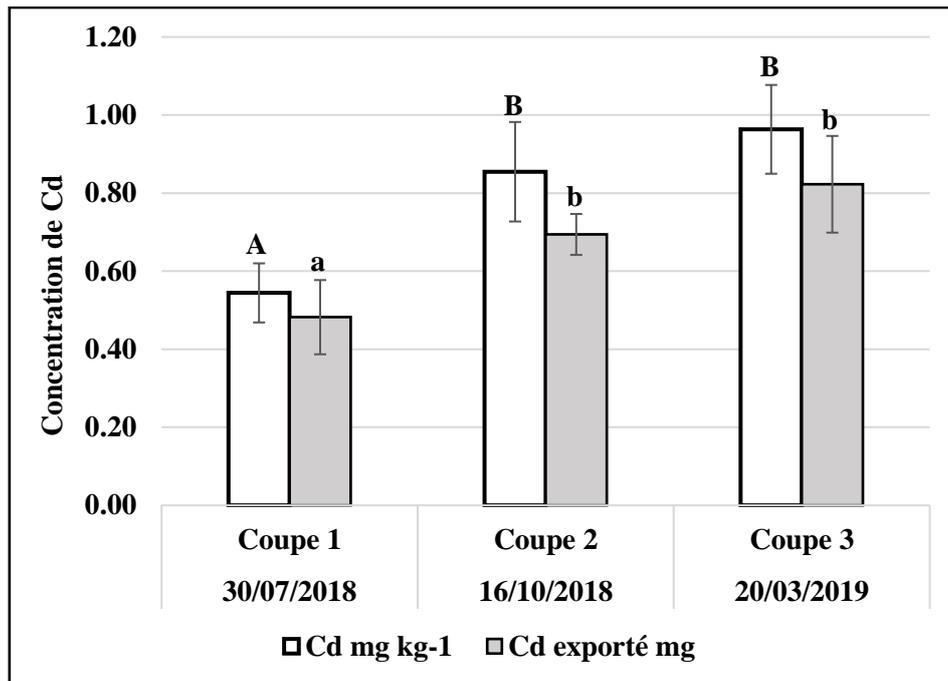


Figure 5-12 : Histogramme présentant les concentrations en Cd des parties aériennes de Lolium perenne L. aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

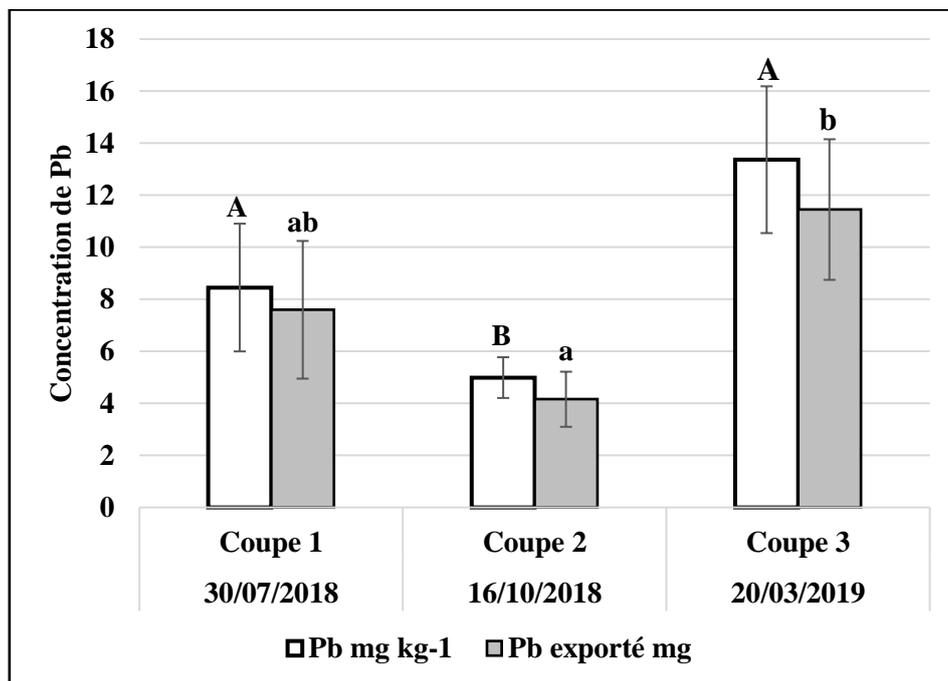


Figure 5-13 : Histogramme présentant les concentrations en Pb des parties aériennes de Lolium perenne L. aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

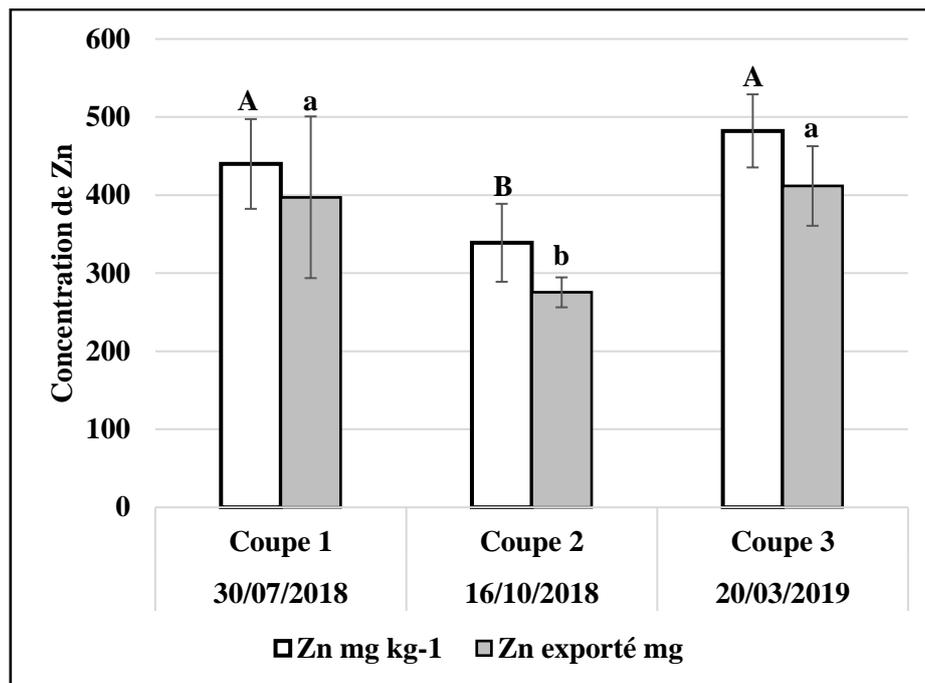


Figure 5-14 : Histogramme présentant les concentrations en Zn des parties aériennes de *Lolium perenne* L. aux différentes coupes réalisées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux et les concentrations exportées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD)

Tableau 5-6 : Facteurs de bioconcentration (BCF) de Cd, Pb et Zn pour *Lolium perenne* L. pour les trois coupes réalisées au cours des 17 premiers mois de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux

BCF	Cd	Pb	Zn
Coupe 1	0,017	0,0005	0,0009
Coupe 2	0,029	0,0007	0,0006
Coupe 3	0,035	0,0008	0,0016

5.1.6 Evolution des disponibilités toxicologiques de Cd, Pb et Zn

Les figures 5-15, 5-16 et 5-17 présentent les résultats des concentrations bioaccessibles de Cd, Pb et Zn dans les phases gastrique (G) et gastro-intestinale (GI) exprimées en pourcentages par rapport aux concentrations pseudo-totales. Au début de l'expérimentation, les fractions bioaccessibles de Cd, Pb et Zn sont de $12,6 \pm 0,6$, $32,9 \pm 1,4$ et $10,7 \pm 0,9$ % dans la phase G et de $5,9 \pm 1,0$, $3,4 \pm 0,7$ et $2,7 \pm 0,9$ % dans la phase GI. En comparaison des résultats obtenus dans le chapitre 3, où les valeurs moyennes obtenus pour les fractions bioaccessibles dans les phases G et GI étaient de 62,6 et 39 % pour Cd et 61,6 et 20 % pour Pb, ce sédiment présente une disponibilité toxicologique nettement plus faible notamment dans la phase G. Cela peut

s'expliquer par la différence de distribution des éléments dans les différentes fractions mise en évidence au moyen des extractions séquentielles. Effectivement, sur les sites de dépôt étudiés au chapitre 3, Cd était, en moyenne, principalement lié à la fraction échangeable/acido-soluble (39,7 %) et aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn (47,3 %) tandis que 73% de Pb était lié aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn indiquant ainsi une plus grande mobilité de ces deux éléments que dans le cas présent. Les valeurs obtenues pour Cd sont également inférieures à celles observées par Keshavarzifard *et al.* (2019) sur des sédiments provenant du golf persan en Iran pour lesquels la fraction bioaccessible moyenne est de 52 % pour la phase G (la phase GI n'ayant pas été étudiée dans cette étude), tandis que pour Zn, la fraction bioaccessible moyenne est semblable (14 %). Kadhum *et al.* (2017) observent quant à eux une variabilité importante des fractions bioaccessibles de Cd dans la phase G (de 2 à 39,9 %) dans les sédiments d'une rivière en Malaisie en lien avec la distribution de ce dernier sur les différentes fractions des extractions séquentielles. Plus les pourcentages de Cd sur la fraction résiduelle sont importants, moins Cd est bioaccessible.

Quel que soit l'élément, la phase (G ou GI) ou le temps considéré, la fraction bioaccessible est plus importante dans la phase G que la phase GI. Cela est en accord avec les nombreuses études réalisées sur les sols contaminés en Cd, Pb et Zn (Roussel *et al.* 2010; Pelfrêne *et al.* 2012; Pelfrêne *et al.* 2013; Reis *et al.* 2014; Denys *et al.* 2009) et, comme cela a déjà été expliqué, provient du changement de pH entre les deux phases (Basta *et al.* 2000).

De T0 à T4, la fraction bioaccessible de Cd et Zn dans les phases G et GI reste constante ($\approx 11,1$ et $5,6$ % pour Cd et $\approx 10,2$ et $1,9$ % pour Zn). Une augmentation significative (Tuckey HSD $< 0,05$) est observée dans les phases G et GI pour Cd à T7 ($16,1 \pm 0,9$ et $8,9 \pm 0,6$ % pour G et GI) et dans la phase G pour Zn à partir de T6 ($14,5 \pm 1,1$ %) puis à T7 ($15,4 \pm 0,8$ %). Concernant Pb, la fraction bioaccessible dans la phase G augmente significativement à partir de T4 ($47,2 \pm 2,4$ %), continue à croître significativement aux temps T5 et T6 (respectivement $52,9 \pm 1,2$ % et $59,6 \pm 1,8$ %) et semble se stabiliser à T7 ($62,0 \pm 1,4$ %). Pour la phase GI, les valeurs restent constantes jusqu'à T4 (\approx), puis des fluctuations sont observées ne permettant de faire émerger une tendance générale. Pour Pb, les valeurs observées à T7 dans la phase G sont plus proches de celles observées sur les sites de dépôt de sédiments étudiés au chapitre 3 ($\approx 61,6$ %) contrairement à Cd et Zn.

Comme montré dans les chapitres précédents, et en accord avec la littérature (Keshavarzifard *et al.* 2019; Unda-Calvo *et al.* 2017; Kadhum *et al.* 2017; Ren *et al.* 2015), les fractions bioaccessibles des ETM dépendent de leur distribution sur les différentes fractions différenciées

par les extractions séquentielles. A ce titre, le tableau 5-7 présente les matrices de corrélation entre les fractions bioaccessibles de Cd, Pb et Zn dans les phases G et GI, les fractions potentiellement disponibles (EDTA) et les différentes fractions des extractions séquentielles.

Pour Cd, les fractions bioaccessibles dans les deux phases sont positivement corrélées à la fraction A ($r = 0,858$ pour G et $0,783$ pour GI) et à la fraction potentiellement disponible ($r = 0,882$ pour G et $0,798$ pour GI) et négativement corrélées aux fractions B ($r = -0,460$ pour G et $-0,549$ pour GI) et R ($r = -0,814$ pour G et $-0,529$ pour GI). Pour Pb, la fraction bioaccessible dans les deux phases sont positivement corrélées aux fractions A ($r = 0,917$ pour G et $0,616$ pour GI), B ($r = 0,960$ pour G et $0,626$ pour GI) et potentiellement disponibles à l'EDTA ($r = 0,975$ et $0,612$ respectivement pour G et GI) et négativement corrélées aux fractions D ($r = -0,953$ et $-0,626$ respectivement pour G et GI) et R ($r = -0,950$ pour G et $-0,619$ pour GI). Enfin, pour Zn, la fraction bioaccessible dans la phase G est corrélée positivement avec la fraction A ($r = 0,642$) et la fraction potentiellement disponible à l'EDTA ($r = 0,802$) et négativement corrélée à la fraction R ($r = -0,491$). Pour la phase GI, des corrélations positives sont observées avec les fractions A ($r = 0,412$) et B ($r = 0,436$) et négative avec la fraction R ($r = -0,503$).

Quel que soit l'élément ou la phase considérée, la fraction bioaccessible est positivement corrélée à la fraction A et négativement corrélée à la fraction R. Ces observations sont en accord avec l'étude de Pelfrène *et al.* (2010) réalisée sur des sols contaminés en Cd, Pb et Zn autour de Metaleurop. D'autre part, Caboche (2009) a montré que pour Cd et Pb, les fractions bioaccessibles sont négativement corrélées aux sulfures en réalisant des extractions séquentielles en 8 étapes. Dans la présente étude, Cd et Zn sont principalement liés à la fraction oxydable (MO/Sulfures). Si ces deux éléments sont principalement liés aux sulfures, cela pourrait expliquer la faible fraction bioaccessible observée. Dans le cas de Pb, l'accroissement de la bioaccessibilité est à mettre en relation avec son accroissement sur la fraction liée aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn qui, dans l'environnement acide de l'estomac ($\text{pH} \approx 1,2$) sont chargés positivement (Girard *et al.* 2005) entraînant la mise en solution de Pb lié à cette fraction.

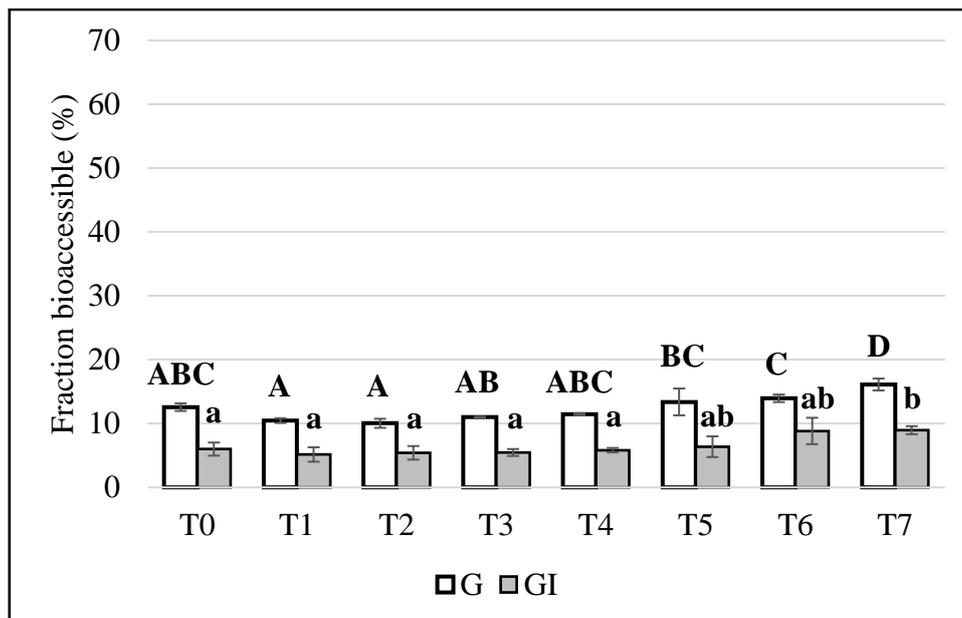


Figure 5-15 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Cd dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

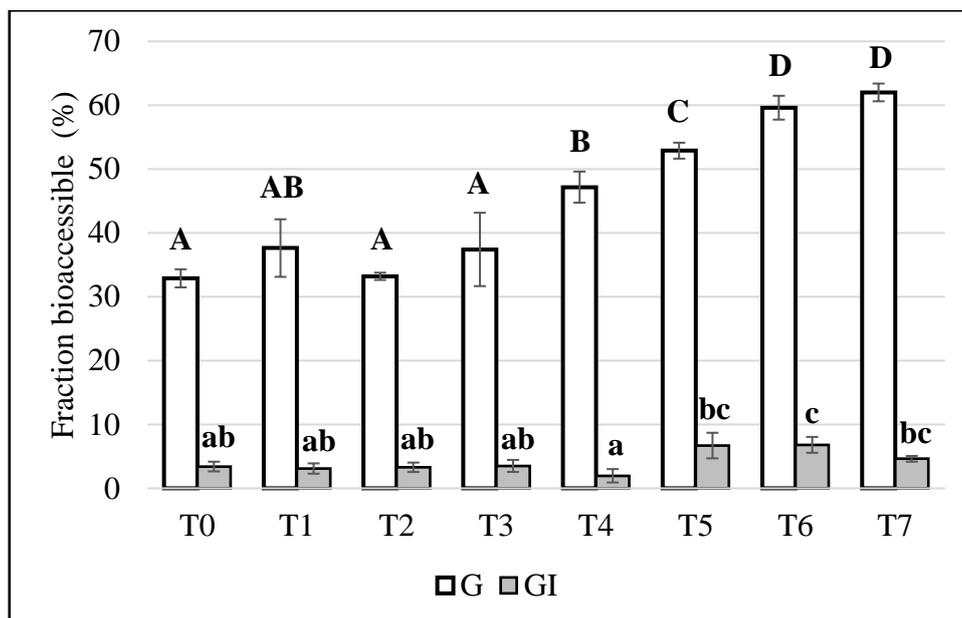


Figure 5-16 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Pb dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

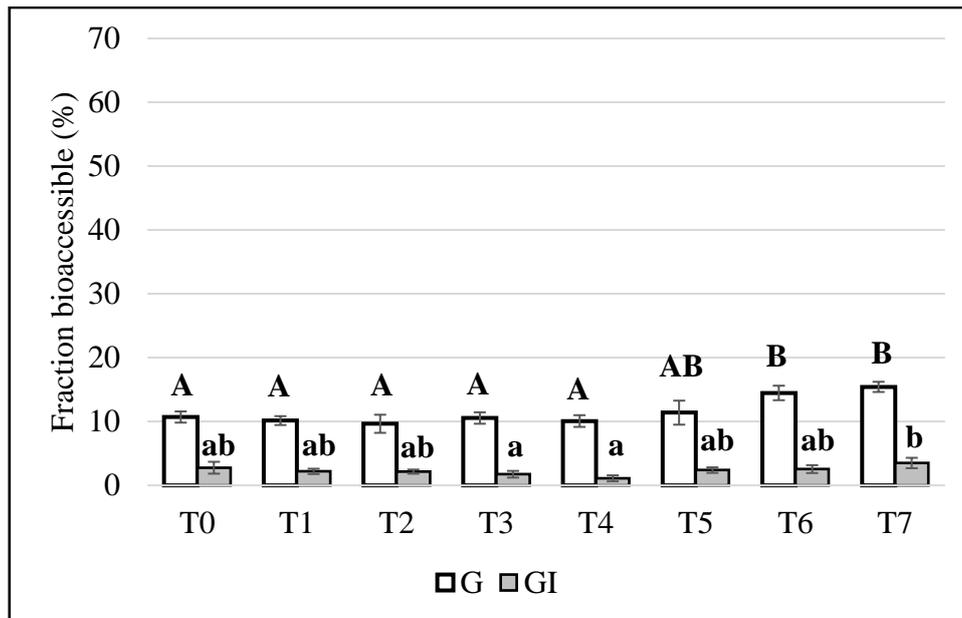


Figure 5-17 : Histogramme présentant l'évolution des fractions bioaccessibles de Zn dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux dans les bacs non végétalisés (n = 3). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD)

Tableau 5-7 : Matrice de corrélation de Pearson entre les fractions bioaccessibles dans les phases G et GI, les fractions potentiellement disponibles à l'EDTA et les répartitions au sein des différentes fractions de l'extraction séquentielle

Cd	Phase G	Phase GI	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
Phase G	1	0.726	0.882	0.858	-0.460	-0.198	-0.814
Phase GI	0.726	1	0.798	0.783	-0.549	-0.342	-0.529
EDTA	0.882	0.798	1	0.983	-0.729	-0.491	-0.590
Fraction A	0.858	0.783	0.983	1	-0.786	-0.526	-0.545
Fraction B	-0.460	-0.549	-0.729	-0.786	1	0.526	0.021
Fraction D	-0.198	-0.342	-0.491	-0.526	0.526	1	-0.266
Fraction R	-0.814	-0.529	-0.590	-0.545	0.021	-0.266	1

Pb	Phase G	Phase GI	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
Phase G	1	0.584	0.975	0.917	0.960	-0.953	-0.950
Phase GI	0.584	1	0.612	0.616	0.626	-0.626	-0.619
EDTA	0.975	0.612	1	0.945	0.979	-0.967	-0.971
Fraction A	0.917	0.616	0.945	1	0.963	-0.958	-0.959
Fraction B	0.960	0.626	0.979	0.963	1	-0.974	-0.997
Fraction D	-0.953	-0.626	-0.967	-0.958	-0.974	1	0.954
Fraction R	-0.950	-0.619	-0.971	-0.959	-0.997	0.954	1

Zn	Phase G	Phase GI	EDTA	Fraction A	Fraction B	Fraction D	Fraction R
Phase G	1	0.590	0.802	0.642	0.374	-0.184	-0.491
Phase GI	0.590	1	0.385	0.412	0.436	-0.002	-0.503
EDTA	0.802	0.385	1	0.791	0.089	-0.330	-0.358
Fraction A	0.642	0.412	0.791	1	0.037	-0.621	-0.228
Fraction B	0.374	0.436	0.089	0.037	1	0.274	-0.688
Fraction D	-0.184	-0.002	-0.330	-0.621	0.274	1	-0.566
Fraction R	-0.491	-0.503	-0.358	-0.228	-0.688	-0.566	1

Le tableau 5-8 présente les comparaisons des fractions bioaccessibles de Cd, Pb et Zn entre les conditions V+ et V- au temps T4, T5, T6 et T7. Aucune différence significative n'est observée indiquant que la présence ou non de *Lolium perenne* L. au cours des 17 premiers mois de dépôt n'influence pas de manière significative les disponibilités toxicologiques de Cd, Pb et Zn.

Tableau 5-8 : Influence de la végétation sur les fractions bioaccessibles de Cd, Pb et Zn dans les phases G et GI au cours de la première année de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux. * : différence significative au seuil alpha = 0,05 (T-test de Student)

	T4 11/04/2018		T5 30/07/2018		T6 16/10/2018		T7 20/03/2019	
	V-	V+	V-	V+	V-	V+	V-	V+
Cd G %	11,5 ± 0,1	11,1 ± 1,3	12,4 ± 1,7	13,6 ± 1,6	13,9 ± 0,7	13,3 ± 0,7	16 ± 0,7	17,2 ± 1,5
Cd GI %	5,7 ± 0,3	6,7 ± 0,5*	6,5 ± 1,6	6,8 ± 0,9	7,4 ± 1,5	8,9 ± 1,6	8,3 ± 0,5	8,9 ± 0,6
Pb G %	47,3 ± 2,4	46,3 ± 1,5	52,3 ± 2,3	54,5 ± 2,6	65,4 ± 9,2	61,6 ± 2,8	60,4 ± 2,1	67 ± 3,5
Pb GI %	2,8 ± 1,4	4,9 ± 3,2	6,6 ± 2	9,7 ± 2,3	6,2 ± 1,1	6,7 ± 0,7	6,2 ± 3	7,5 ± 2,2
Zn G %	10,2 ± 0,7	10,6 ± 1,4	13,2 ± 1,7	10 ± 1,3	13,8 ± 2,3	11,8 ± 1,3	14,5 ± 1,5	15,1 ± 0,7
Zn GI %	0,6 ± 0,5	3,2 ± 1,5	3,2 ± 1,3	3,2 ± 1,1	3 ± 0,7	2,4 ± 0,2	2,8 ± 0,6	5 ± 0,8*

Partie 2. Simulation du vieillissement d'un sédiment au laboratoire

Dans cette seconde partie sont présentés les résultats de l'expérimentation de vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux au laboratoire. Pour rappel, trois conditions sont testées avec pour objectif d'étudier l'évolution des paramètres physico-chimiques, l'activité microbiologique globale et les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn. Les trois conditions testées sont les suivantes : deux conditions maintenues à 100 % de la capacité au champ à des températures différentes (18 °C et 28 °C) et une troisième condition constituée d'une succession de modalités climatiques (gel/dégel, humectation/dessiccation et haute température) auxquels sont sujets les sols.

5.2.1 Influence du temps et des conditions de vieillissement sur l'évolution des paramètres physico-chimiques et l'activité microbiologique

Pour chaque condition (18°C à 100% de la CAC, 28°C à 100% de la CAC et cycles), l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, teneurs en oxydes de Fe et Mn, et en phosphore) est présentée sur la figure 5-18. A l'état initial (T0), le pH du sédiment est de $8,2 \pm 0,1$. Quelle que soit la condition utilisée, dès la première semaine (T1), le pH décroît significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) pour atteindre $7,1 \pm 0,1$, $7,5 \pm 0,1$ et $7,4 \pm 0,0$ respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Puis entre T1 et T10 (10 semaines), le pH fluctue pour les trois conditions entre 7,0 et 7,8 pour atteindre un pH final neutre de $7,0 \pm 0,0$, $6,9 \pm 0,0$ et $7,0 \pm 0,0$ respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Ces résultats concordent avec les observations de l'expérimentation 3 en mésocosme où le pH des sols diminue également d'une unité-pH pour atteindre un pH final de $7,2 \pm 0,1$. Les fluctuations temporelles peuvent être expliquées par des processus alternant une oxydation des formes réduites (Fe, S) provoquant une acidification des matériaux et une dissolution des carbonates, laquelle tamponne le pH (Stephens *et al.* 2001; Calmano *et al.* 1993). Le tableau 5-9 présente les résultats des analyses statistiques qui comparent, pour chacun des 10 pas de temps, les 3 conditions mis en œuvre. A T1, le pH décroît significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus rapidement pour la condition 18°C-CAC ($7,1 \pm 0,1$) que les deux autres conditions ($7,5 \pm 0,1$ pour Cycles et $7,4 \pm 0,0$ pour 28°C-CAC). A l'inverse, à T3 (3 semaines), T5 (5 semaines) et T7 (7 semaines), le pH du matériau correspondant à la condition 18°C-CAC est systématiquement plus élevé que ceux des deux autres conditions. Ces différences peuvent

s'expliquer par des vitesses de réactions plus ou moins rapides du fait des différences de température et d'humidité des matériaux selon les conditions étudiées.

Les teneurs en Fe et Mn liés aux (oxy)hydroxydes et mesurées à l'état initial sont respectivement de $3,93 \pm 0,57$ et $0,09 \pm 0,01$ g kg⁻¹. Concernant les teneurs en Fe, une diminution significative (Tuckey HSD, $p < 0,05$) est observée pour la condition Cycles qui atteint $2,19 \pm 0,51$ g kg⁻¹ à T10. Pour les deux autres conditions, les teneurs en Fe semblent également diminuer. Ainsi, bien que non significatives, à T10, les teneurs en Fe pour les conditions Cycles et 28°C-CAC atteignent respectivement $2,98 \pm 0,25$ et $3,02 \pm 0,83$ g kg⁻¹. Concernant Mn, pour la condition 18°C-CAC, les teneurs ont tendance à diminuer jusqu'à T5 ($0,06 \pm 0,00$ g kg⁻¹) puis à augmenter pour atteindre $0,10 \pm 0,02$ g kg⁻¹ à T10. Au contraire, pour les conditions Cycles et 28°C-CAC, les teneurs augmentent à T1 puis fluctuent jusqu'à la fin de l'essai où elles atteignent $0,09 \pm 0,02$ et $0,11 \pm 0,03$ g kg⁻¹ respectivement pour les conditions Cycles et 28°C-CAC. De fait, excepté pour la condition 18°C-CAC où une légère augmentation des teneurs en Mn lié aux (oxy)hydroxydes est observée, ces résultats semblent contradictoires avec les tendances observées au cours de l'essai en mésocosme. Bien que des fluctuations aient également été observées au cours des 17 mois de dépôt du sédiment en mésocosme, les teneurs en Fe et Mn ont tendance à augmenter durant l'expérimentation du fait de l'oxydation et de la cristallisation des (oxy)hydroxydes de Fe et Mn (Thomson *et al.* 2006). L'utilisation de pots en verre non drainés peut expliquer cette tendance. En effet, la saturation en eau des sédiments et la consommation d'oxygène par les microorganismes a probablement engendré une installation rapide de conditions réductrices. Au cours d'un essai de vieillissement accéléré au laboratoire consistant à appliquer des cycles H/D sur des sédiments de la Scarpe maintenus respectivement à une humidité de 20 et 80 % de la CAC pendant 16 h après les cycles H/D, Vansimaeys (2011) n'ont pas observé non plus une augmentation significative des teneurs en Fe et Mn liés aux (oxy)hydroxydes. Ces auteurs ont souligné l'importance de la matière organique dans la rétention de ces deux éléments. Dans la présente étude, aucune différence significative n'est observée pour Fe jusqu'à T6 entre les trois conditions mises en œuvres. A T7, T8 et T9, les teneurs en Fe lié aux (oxy)hydroxydes sont systématiquement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus importantes pour la condition 18°C-CAC. Cela pourrait s'expliquer par une activité microbiologique plus importante avec les conditions Cycles et 28°C-CAC qui, du fait des températures plus élevées et des alternances d'humidité, sont susceptibles de consommer l'oxygène disponible plus rapidement, provoquant ainsi la réduction et la dissolution des (oxy)hydroxydes de Fe mal cristallisés. Pour Mn, les concentrations sont significativement plus

faibles durant les premières semaines (de T1 à T5) pour la condition 18°C-CAC. Ceci peut être expliqué par une oxydation moins importante limitant ainsi la formation et la cristallisation des (oxy)hydroxydes de Mn. Pour ce qui est du phosphore assimilable, la teneur moyenne à l'état initial est de $0,41 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$. Pour les trois conditions de vieillissement, une augmentation significative (Tuckey HSD, $p < 0,05$) des teneurs est observée au cours du temps. A la fin de l'essai (T10), elles sont de $0,51 \pm 0,02$, $0,56 \pm 0,02$ et $0,62 \pm 0,04 \text{ g kg}^{-1}$ respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Ceci est en accord avec les observations de Vansimaey (2011) qui observent une augmentation des teneurs en phosphore dans les eaux de saturation du sédiment après trois cycles H/D. Ces teneurs passent ainsi de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ à l'état initial à $0,7$ et $1,1 \text{ mg L}^{-1}$ pour les conditions maintenues à 20 et 80 % de la CAC pendant 16 h après l'application des cycles H/D. Dans les sédiments initialement en condition réductrice, le phosphore est majoritairement associé avec Fe sous forme de vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$) et de strengite ($\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$) (Rothe *et al.* 2016; Emerson *et al.* 1978). De ce fait, l'augmentation des teneurs en phosphore assimilable peut en partie s'expliquer par l'apport d'oxygène provoqué par la sortie de l'eau des sédiments, laquelle entraîne l'oxydation de Fe, libérant ainsi du phosphore.

En ce qui concerne l'influence des conditions, d'une manière générale, une augmentation progressive des teneurs en phosphore assimilable est observée pour les conditions 18°C-CAC et 28°C-CAC tandis que pour les Cycles, une augmentation brusque est constatée la première semaine puis les teneurs se stabilisent jusqu'à la fin de l'essai. Dès T1, les teneurs en phosphore assimilable sont significativement plus élevées (Tuckey HSD, $p < 0,05$) pour la condition Cycles ($0,53 \pm 0,01 \text{ g kg}^{-1}$) que pour les deux autres ($0,43 \pm 0,02$ et $0,44 \pm 0,00 \text{ g kg}^{-1}$ respectivement pour 18°C-CAC et 28°C-CAC). Ceci peut s'expliquer par une oxydation plus importante engendrée par la dessiccation des sédiments pour la condition Cycles. Puis, les teneurs en phosphore assimilable sont systématiquement plus importantes pour la condition 28°C-CAC en comparaison des teneurs correspondant à la condition 18°C-CAC tandis que les teneurs en phosphore relatives à la condition Cycles sont intermédiaires ($18^\circ\text{C-CAC} < \text{Cycles} < 28^\circ\text{C-CAC}$). Ceci met en évidence une influence de la température, en lien sans doute avec la dégradation des matières organiques et l'oxydation de Fe par les micro-organismes, sur les teneurs en phosphore assimilable mobilisé au cours du temps.

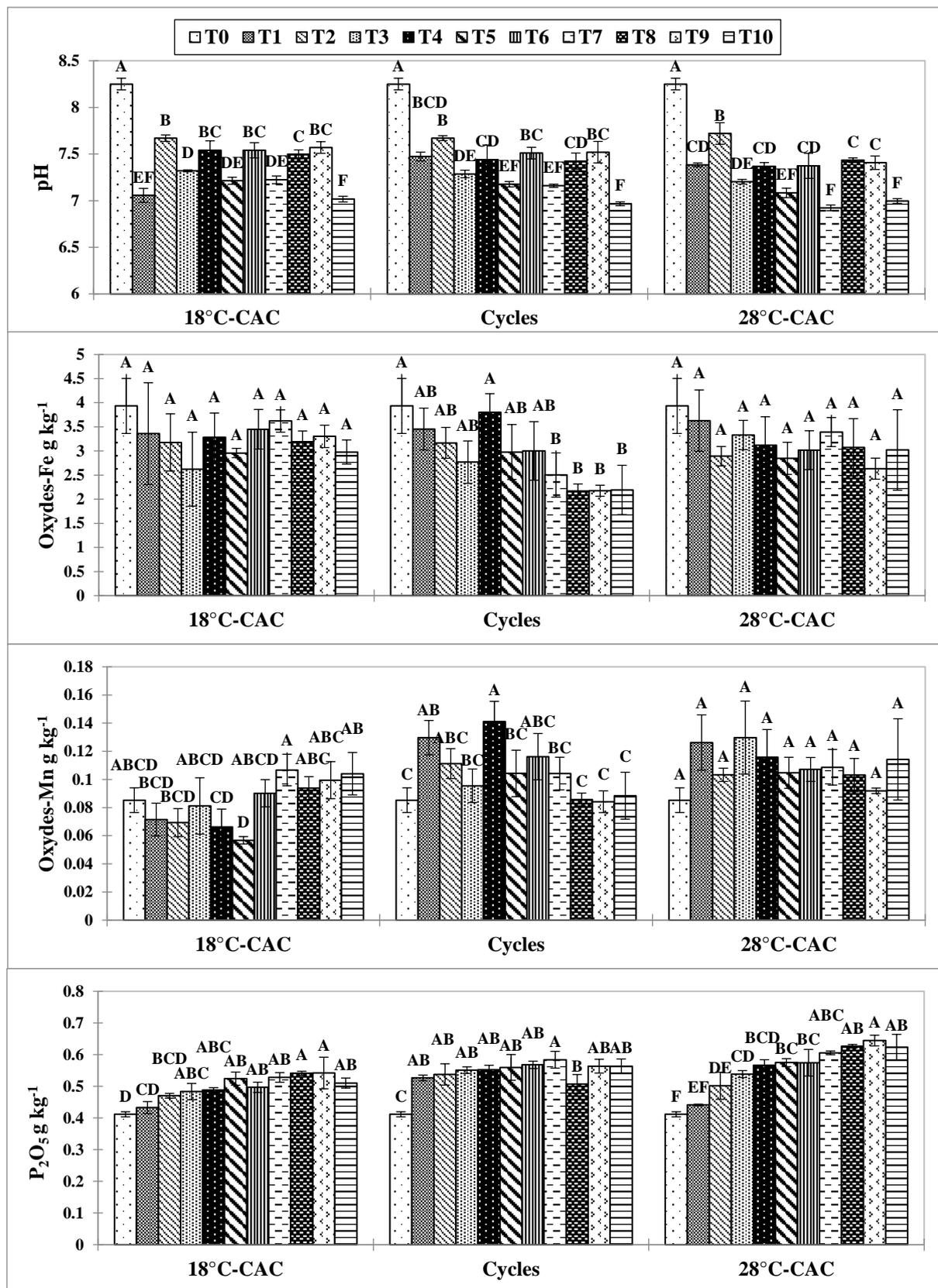


Figure 5-18 : Evolution du pH, des teneurs en oxydes de Fe et Mn et en P₂O₅ assimilable des sédiments durant 10 ans et pour chacune des conditions étudiées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n=3). CAC = Capacité au champ

Tableau 5-9 : Influence des conditions de vieillissement sur les paramètres physico-chimiques des sédiments à chaque pas de temps. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
pH	18°C-CAC	7,1 ± 0,1 b	7,7 ± 0,0 a	7,3 ± 0,0 a	7,5 ± 0,1 a	7,2 ± 0,0 a	7,5 ± 0,1 a	7,2 ± 0,0 a	7,5 ± 0,1 a	7,6 ± 0,1 a	7,0 ± 0,0 a
	Cycles	7,5 ± 0,1 a	7,7 ± 0,0 a	7,3 ± 0,0 a	7,4 ± 0,2 a	7,2 ± 0,0 ab	7,5 ± 0,1 a	7,2 ± 0,0 a	7,4 ± 0,1 a	7,5 ± 0,1 a	6,9 ± 0,0 a
	28°C-CAC	7,4 ± 0,0 a	7,7 ± 0,1 a	7,2 ± 0,0 b	7,4 ± 0,0 a	7,1 ± 0,0 b	7,4 ± 0,1 a	6,9 ± 0,0 b	7,4 ± 0,0 a	7,4 ± 0,1 a	7 ± 0,0 a
Oxydes-Fe g kg⁻¹	18°C-CAC	3,36 ± 1,06 a	3,18 ± 0,59 a	2,62 ± 0,77 a	3,28 ± 0,5 a	2,96 ± 0,1 a	3,45 ± 0,41 a	3,62 ± 0,23 a	3,19 ± 0,22 a	3,3 ± 0,23 a	2,98 ± 0,25 a
	Cycles	3,46 ± 0,43 a	3,17 ± 0,32 a	2,77 ± 0,44 a	3,8 ± 0,38 a	2,98 ± 0,57 a	3 ± 0,61 a	2,5 ± 0,46 b	2,17 ± 0,14 b	2,18 ± 0,11 b	2,19 ± 0,51 a
	28°C-CAC	3,63 ± 0,64 a	2,89 ± 0,2 a	3,33 ± 0,30 a	3,12 ± 0,59 a	2,85 ± 0,33 a	3,02 ± 0,40 a	3,39 ± 0,30 a	3,07 ± 0,6 ab	2,63 ± 0,22 b	3,02 ± 0,83 a
Oxydes-Mn g kg⁻¹	18°C-CAC	0,07 ± 0,01 b	0,07 ± 0,01 b	0,08 ± 0,02 a	0,07 ± 0,01 b	0,06 ± 0 b	0,09 ± 0,01 a	0,11 ± 0,01 a	0,09 ± 0,01 a	0,1 ± 0,01 a	0,1 ± 0,02 a
	Cycles	0,13 ± 0,01 a	0,11 ± 0,01 a	0,1 ± 0,01 a	0,14 ± 0,01 a	0,1 ± 0,02 a	0,12 ± 0,02 a	0,1 ± 0,01 a	0,09 ± 0 a	0,08 ± 0,01 a	0,09 ± 0,02 a
	28°C-CAC	0,13 ± 0,02 a	0,1 ± 0 a	0,13 ± 0,03 a	0,12 ± 0,02 a	0,1 ± 0,01 a	0,11 ± 0,01 a	0,11 ± 0,01 a	0,1 ± 0,01 a	0,09 ± 0 a	0,11 ± 0,03 a
P₂O₅ g kg⁻¹	18°C-CAC	0,43 ± 0,02 b	0,47 ± 0,01 a	0,48 ± 0,03 b	0,49 ± 0,01 b	0,52 ± 0,02 a	0,5 ± 0,02 b	0,53 ± 0,02 b	0,54 ± 0,01 b	0,54 ± 0,05 b	0,51 ± 0,02 b
	Cycles	0,53 ± 0,01 a	0,54 ± 0,03 a	0,55 ± 0,01 a	0,55 ± 0,01 a	0,56 ± 0,04 a	0,57 ± 0,01 a	0,58 ± 0,03 a	0,51 ± 0,03 b	0,56 ± 0,02 ab	0,56 ± 0,02 ab
	28°C-CAC	0,44 ± 0 b	0,5 ± 0,04 a	0,54 ± 0,01 a	0,57 ± 0,02 a	0,57 ± 0,01 a	0,57 ± 0,04 a	0,61 ± 0,01 a	0,63 ± 0,01 a	0,64 ± 0,02 a	0,62 ± 0,04 a

La figure 5-19 présente les résultats de l'évolution du poids moléculaire (A250/A365) et de l'indice d'humification (A300/A400) des substances organiques dissoutes à la soude (0,1 M) pour les trois conditions. A l'état initial, les ratios sont de $7,6 \pm 0,1$ et $3,3 \pm 0,0$ respectivement pour A250/A365 et A300/A400. Quel que soit la condition, une diminution significative (Tuckey HSD, $p < 0,05$) du poids moléculaire et de l'humification (augmentation des ratios A250/A365 et A300/A400) est observée au cours du temps. A T10, les ratios atteignent $9,71 \pm 0,07$, $11,79 \pm 0,31$ et $12,94 \pm 0,29$ pour A250/A365 et $3,42 \pm 0,01$, $3,66 \pm 0,01$ et $3,67 \pm 0,02$ pour A300/A400 respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Ceci est en accord avec les observations réalisées en mésocosme où une diminution du poids moléculaire et de l'indice d'humification des substances organiques dissoutes a également été observée au cours du temps indiquant que les molécules organiques complexes et aromatiques sont dégradées en molécules moins aromatiques au cours du temps.

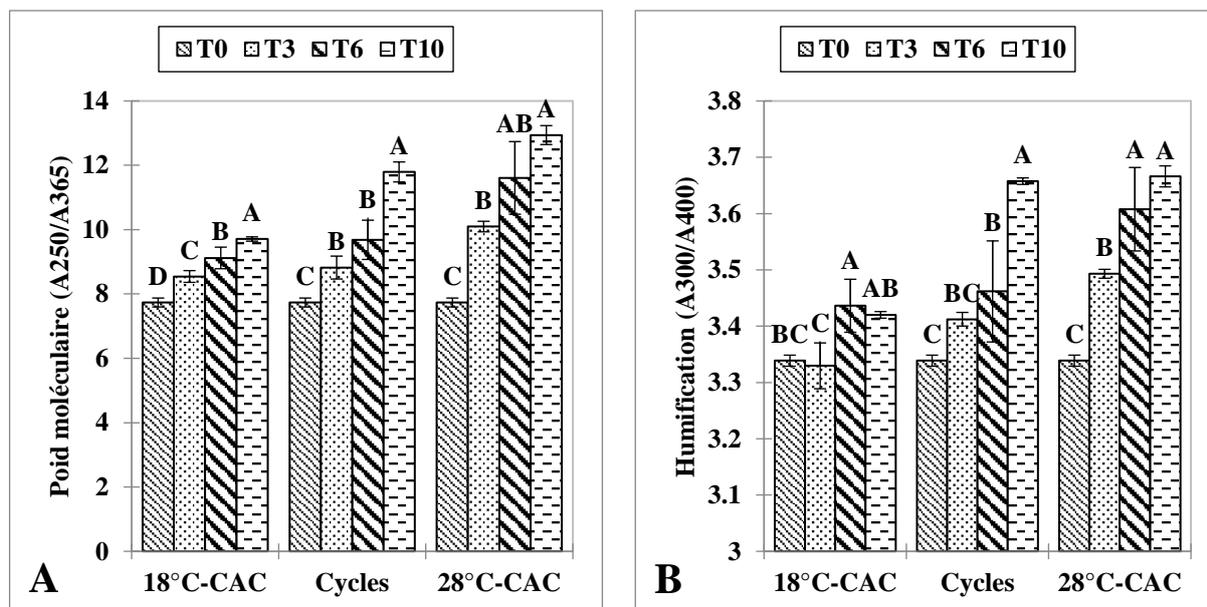


Figure 5-19 : Evolution du poids moléculaire (A) et de l'humification (B) des substances organiques dissoute à la soude (0,1 M) pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n = 3). CAC = Capacité au champ

Ceci peut être mis en relation avec les résultats de l'activité microbiologique globale présentée sur la figure 5-20. A l'état initial, la quantité de fluorescéine produite est de $0,24 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ en 3 h. Exceptée pour la condition 18°C-CAC où aucune différence statistique n'est observée au cours du temps, comme pour l'évolution du statut des substances organiques dissoutes, une augmentation des concentrations de fluorescéine produite en 3 h est constatée indiquant un

accroissement de l'activité enzymatique globale susceptible de dégrader et de minéraliser les matières organiques. A T10, les concentrations atteignent respectivement $0,29 \pm 0,03$, $0,52 \pm 0,12$ et $0,37 \pm 0,02$ mg kg⁻¹ de fluorescéine produite en 3 h respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC.

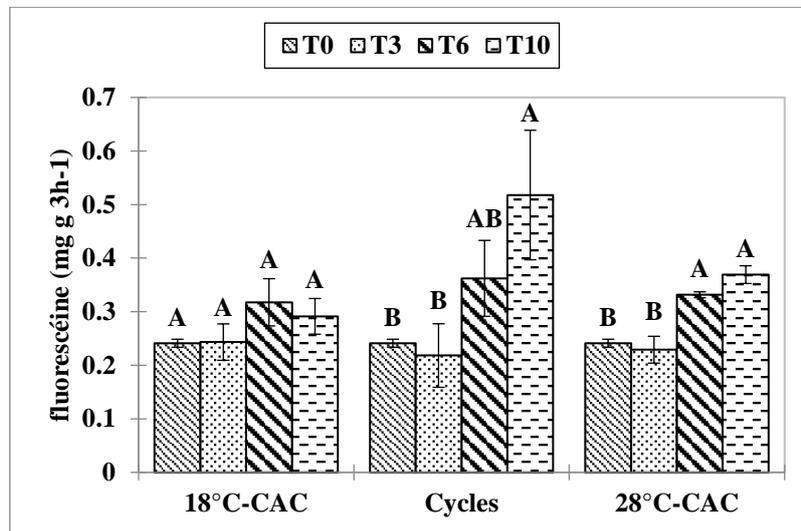


Figure 5-20 : Evolution temporelle de la quantité de fluorescéine produite en mg g 3h⁻¹ suite à l'hydrolyse de la FDA en lien avec l'activité enzymatique des micro-organismes en fonction des conditions testées. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition (n =3). CAC = Capacité au champ

Le tableau 5-10 présente les résultats des analyses statistiques entre les trois conditions, à chaque pas de temps, pour les indices A250/A365, A/300/A400 et la quantité de fluorescéine produite. Pour les deux indices caractérisant les substances organiques dissoutes, des différences statistiques sont systématiquement observées selon les conditions. Ainsi le poids moléculaire et l'humification sont significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus faibles pour 18°C-CAC par rapport à 28°C-CAC, illustrant l'importance de la température dans les processus de dégradation et de minéralisation des matières organiques. L'importance de ces processus est intermédiaire pour la condition Cycles. Ce constat vient renforcer l'hypothèse selon laquelle l'accroissement des teneurs en phosphore assimilable est étroitement lié à la minéralisation des matières organiques en plus de l'oxydation des phosphates ferreux. Concernant la quantité de fluorescéine produite, avant T10, aucune différence significative n'est observée entre les trois conditions. A T10, les teneurs de fluorescéine produite en 3 h sont significativement plus importantes (Tuckey HSD, $p < 0,05$) pour la condition Cycles ($0,52 \pm 0,12$ mg kg⁻¹) par rapport à la condition 18°C-CAC ($0,29 \pm 0,03$ mg kg⁻¹) tandis qu'avec la condition 28°C-CAC sont obtenues des teneurs intermédiaires ($0,37 \pm 0,02$ mg kg⁻¹). Les cycles

gels/dégels utilisés dans la condition Cycles provoquent la formation de microfissures (Ou *et al.* 1999) et pourrait en partie expliquer l'activité microbiologique plus importante observée pour la condition Cycles. En effet, cette microfissuration pourrait faciliter l'accès à l'oxygène et aux matières organiques pour les microorganismes.

Au regard de ces différences, il semble difficile de faire un lien direct entre l'activité microbiologique globale, l'évolution du poids moléculaire et l'humification des matières organiques en fonction des conditions utilisés. Cependant, il est important de rappeler que la production de fluorescéine rend compte d'une activité enzymatique globale induite notamment par les lipases, les estérases et les protéases (Green *et al.* 2006). Or, la dégradation et la minéralisation des matières organiques font intervenir une multitude d'enzymes comme les laccases ou les lignines peroxydases sécrétées par certains champignons lesquels participent également à la dégradation des matières organiques, notamment de la lignine (Khatami *et al.* 2019 ; Janusz *et al.* 2017).

Tableau 5-10 : Influence des conditions de vieillissement sur l'activité microbiologique globale et l'évolution du poids moléculaire et de l'humification des substances organiques dissoutes à la soude (0,1 M). Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ

		T3	T6	T10
Poids moléculaire (A250/A365)	18°C-CAC	8,54 ± 0,18 b	9,12 ± 0,34 b	9,71 ± 0,07 c
	Cycles	8,82 ± 0,36 b	9,68 ± 0,61 b	11,79 ± 0,31 b
	28°C-CAC	10,1 ± 0,16 a	11,61 ± 1,13 a	12,94 ± 0,29 a
Humification (A300/A400)	18°C-CAC	3,33 ± 0,04 c	3,44 ± 0,05 a	3,42 ± 0,01 b
	Cycles	3,41 ± 0,01 b	3,46 ± 0,09 a	3,66 ± 0,01 a
	28°C-CAC	3,49 ± 0,01 a	3,61 ± 0,07 a	3,67 ± 0,02 a
Fluorescéine (mg g 3h⁻¹)	18°C-CAC	0,24 ± 0,03 a	0,32 ± 0,04 a	0,29 ± 0,03 b
	Cycles	0,22 ± 0,06 a	0,36 ± 0,07 a	0,52 ± 0,12 a
	28°C-CAC	0,23 ± 0,03 a	0,33 ± 0,01 a	0,37 ± 0,02 ab

5.2.2 Influence du temps et des conditions de vieillissement sur l'évolution des distributions de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions du sédiment

La figure 5-21 présente les distributions de Cd, Pb et Zn sur les différentes phases fixatrices du sédiment pour chaque condition au cours du temps. A l'état initial, conformément à ce qui a été observé sur le sédiment frais dans la partie 1, les distributions sont les suivantes :

- Cd : fraction D (65,1 %) < fraction R (17,3 %) < fraction B (16,5 %) < fraction A (1,2 %)
- Pb : fraction R (48,3 %) < fraction B (36,1 %) < fraction D (14,5 %) < fraction A (1,1 %)
- Zn : fraction D (64,0 %) < fraction R (21,2 %) < fraction B (11,2 %) < fraction A (4,6 %)

Au cours du temps, une augmentation de la concentration en Cd sur la fraction échangeable/acido-soluble est observée pour les conditions Cycles et 28°C-CAC avec des pourcentages qui atteignent respectivement 7,3 et 10,2 %. Pour ces deux conditions, l'augmentation observée pour la fraction A se fait au détriment de la fraction B où le pourcentage de Cd passe respectivement de 16,5 à 10,2 % pour la condition Cycles et de 16,5 à 9,2 % pour la condition 28°C-CAC. Pour la condition Cycles, une augmentation importante du pourcentage de Cd (de 16,5 % à 27,4 %) est constatée la première semaine (T1) pour la fraction B au détriment de la fraction D (diminution de 65,1 à 55,5 %). Ceci est aussi le cas, mais dans une moindre mesure, pour les deux autres conditions. Ce constat est explicable par l'oxydation des sulfures provoquant ainsi un relargage de Cd et la redistribution de cet élément vers la fraction (oxy)hydroxyde de Fe et Mn. A T2, une distribution similaire à celle observée à T0 est constatée indiquant soit un retour à des conditions réductrices soit une différence liée à l'hétérogénéité des matériaux.

Pour ce qui est de la condition 18°C-CAC, aucune tendance générale n'est constatée. Pour les trois conditions, les pourcentages de Cd lié à la fraction résiduelle varient entre 16,1 et 33,8 %. Concernant l'évolution de la distribution de Pb sur les différentes fractions, le même profil est observé pour les conditions 18°C-CAC et Cycles. Une augmentation de Pb lié à la fraction (oxy)hydroxyde de Fe et Mn (de 36,1 à 49,8 % pour 18°C-CAC et 49,1 % pour les Cycles) est observée au détriment de la fraction R (diminution de 48,3 à 37,8 % pour 18°C-CAC et 37,5 % pour les Cycles). Pour ces deux conditions, les pourcentages de Pb liés à la fraction D passent de 14,5 à 11,4 % pour 18°C-CAC et 12,1 % pour les Cycles. Concernant la condition 28°C-CAC, les différences sont nettement plus marquées. Effectivement, conformément à ce qui a été observé dans la partie 1, une forte augmentation du pourcentage de Pb lié aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn est constatée (de 36,1 à 77,2 %) au détriment des fractions

oxydables (de 14,5 à 4,1 %) et résiduelle (de 48,3 à 16,7 %). Le pourcentage de Pb lié à la fraction échangeable/acido-soluble augmente très légèrement au cours de l'essai où il passe de 1,1 à 2,1 %.

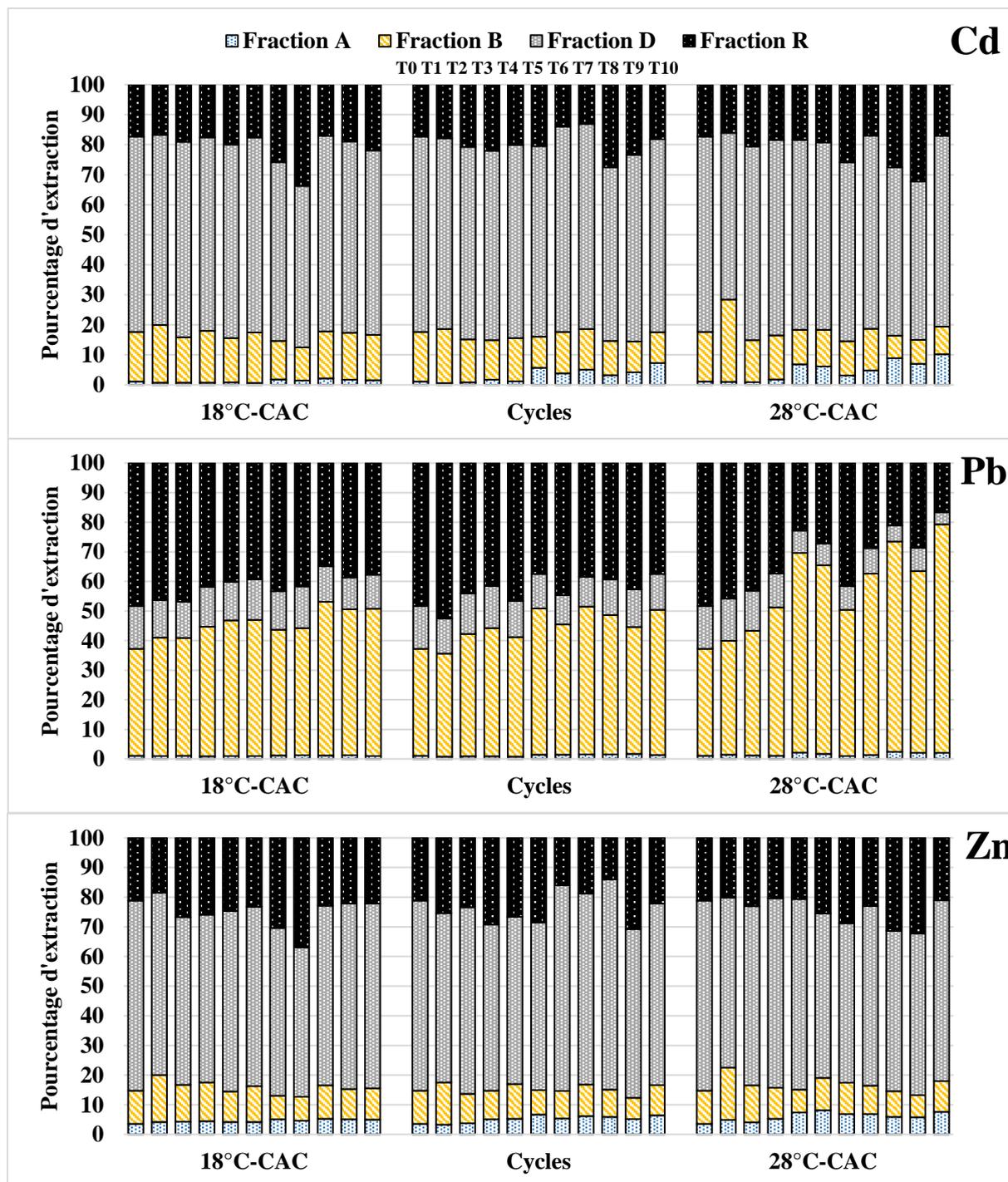


Figure 5-21 : Evolution de la distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions du sédiment pour chacune des conditions testées. A : fraction échangeable/acido-soluble ; B : fraction réductible ; D : fraction oxydable ; R : fraction résiduelle ; A+B+D+R =100 %. CAC = Capacité au champ

Concernant de l'évolution de la distribution de Zn, pour les trois conditions, une augmentation du pourcentage est constatée la première semaine (T1) sur la fraction (oxy)hydroxyde de Fe et Mn au détriment de la fraction oxydable. Effectivement, les pourcentages de Zn liés à la fraction réductible augmentent de 11,2 à 15,8 %, 14,2 % et 17,6 % tandis que les pourcentages liés à la fraction oxydable diminuent de 64,0 à 61,5 %, 57,0 % et 57,4 % respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Notons, que les changements sont plus marqués pour les modalités Cycles et 28°C-CAC. Au cours du temps, une augmentation est également observée en ce qui concerne la part de Zn présent dans la fraction échangeable/acido-soluble, laquelle atteint à la fin de l'expérimentation 5,0, 6,4 et 7,6 % respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Au contraire, les pourcentages de Zn liés à la fraction oxydable passent respectivement de 64,0 à 62,3 %, 61,2 % et 60,9 % pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Pour les trois conditions, les pourcentages de Zn lié à la fraction résiduelle sont variables ; elles sont comprises entre 16,0 et 30,4 %. Notons que les variations observées sont sensiblement les mêmes que pour Cd indiquant un comportement similaire de ces deux éléments au sein de ce sédiment.

Les analyses réalisées au MEB permettent de mettre en évidence que Zn est majoritairement associé à du soufre à T0. Effectivement, comme le montre la matrice de corrélation (tableau 5-11) réalisée sur les pourcentages d'atome présents sur les 146 zones analysées, une forte corrélation est observée entre Zn et S (coefficient de Pearson = 0,775).

Tableau 5-11 : Matrice de corrélation de Pearson entre les pourcentages d'atome présents sur les zones analysées au MEB-EDS sur le sédiment frais

Variables	Be	C	O	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn
Be	1	-0.122	-0.327	0.004	-0.115	-0.120	-0.075	0.050	0.076	-0.042	0.035
C	-0.122	1	-0.643	0.006	0.429	-0.096	-0.201	-0.163	-0.280	-0.277	-0.011
O	-0.327	-0.643	1	-0.546	-0.088	0.170	0.144	0.133	0.250	0.110	-0.523
S	0.004	0.006	-0.546	1	-0.259	-0.127	-0.218	-0.099	-0.114	0.104	0.775
Cl	-0.115	0.429	-0.088	-0.259	1	-0.056	0.014	-0.093	-0.131	-0.084	-0.235
K	-0.120	-0.096	0.170	-0.127	-0.056	1	-0.062	-0.035	-0.080	-0.133	-0.139
Ca	-0.075	-0.201	0.144	-0.218	0.014	-0.062	1	-0.069	-0.119	-0.196	-0.201
Ti	0.050	-0.163	0.133	-0.099	-0.093	-0.035	-0.069	1	0.209	0.021	-0.083
Mn	0.076	-0.280	0.250	-0.114	-0.131	-0.080	-0.119	0.209	1	0.137	-0.094
Fe	-0.042	-0.277	0.110	0.104	-0.084	-0.133	-0.196	0.021	0.137	1	-0.084
Zn	0.035	-0.011	-0.523	0.775	-0.235	-0.139	-0.201	-0.083	-0.094	-0.084	1

A titre illustratif, une image électronique présentant les trois éléments d'intérêt, obtenue sur la condition Cycle, et le spectre qualitatif correspondant à la zone balayée par la sonde EDS sont présentés sur la figure 5-22. Cette analyse permet de mettre en évidence la présence de Zn associé à du soufre (ZnS) sur les points 1, 2 et 3. Sur le point 8, Pb est également associé à du soufre, mais aussi à du carbone et de l'oxygène. Des traces de Cd sont observées sur le point 2 où Zn est majoritairement associé à du soufre indiquant potentiellement la présence de sphalérite mixte (Zn-Cd-S). Cependant, ces analyses ne permettent pas de mettre en évidence des changements d'association des éléments entre les différentes conditions. D'autre part, il est difficile de conclure sur la spéciation de Cd et Pb car ils ne sont observés que rarement et de surcroît dans des proportions très faibles (% d'atome < 1%).

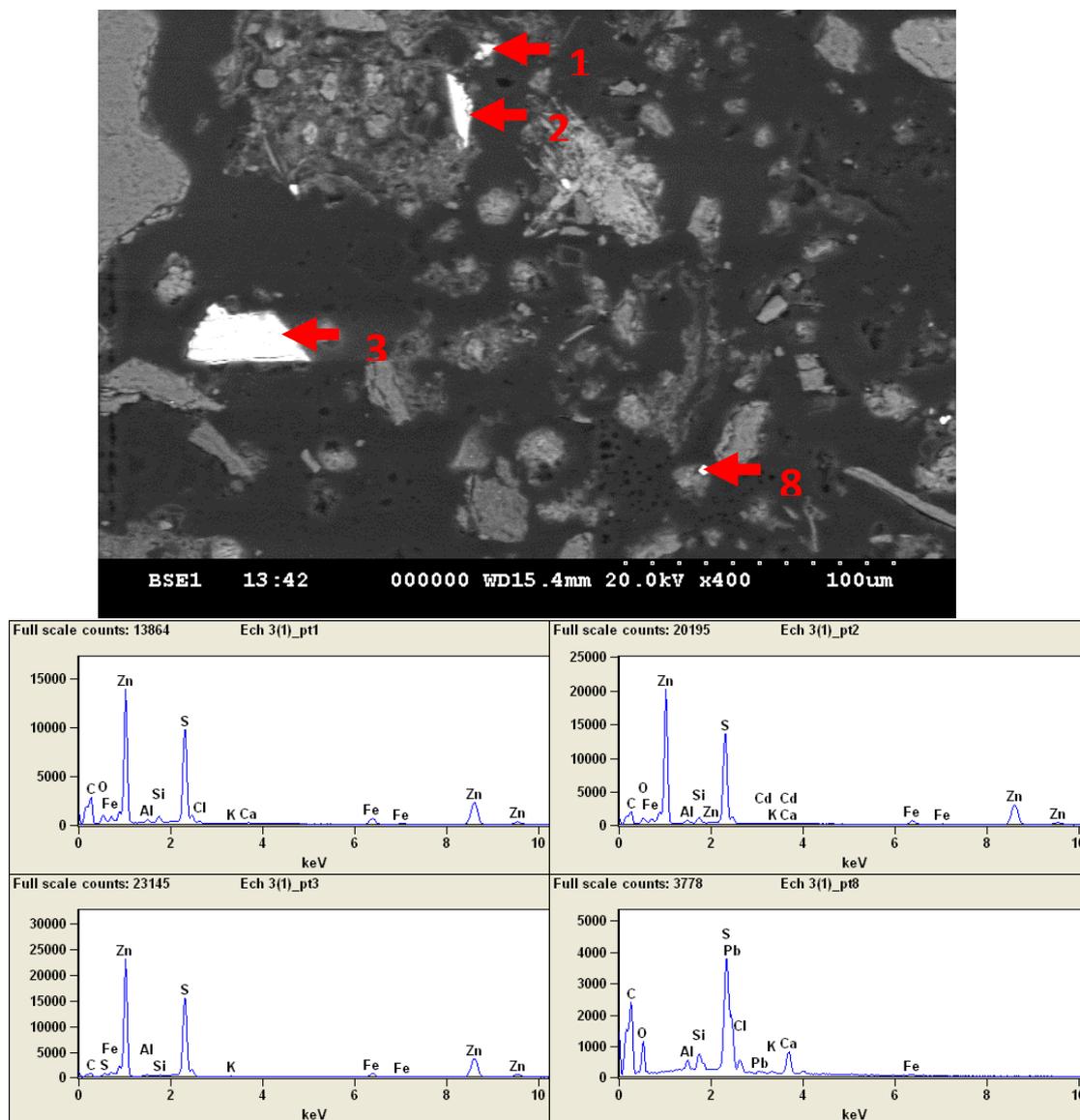


Figure 5-22 : Identification de la spéciation de Cd, Pb et Zn observées au MEB couplé à une sonde EDS

Au cours du temps, quels que soient l'élément et la condition utilisée, une augmentation des concentrations en métaux dans la fraction échangeable/acido-soluble est observée, indiquant un accroissement de disponibilité environnementale des éléments. Aussi, des fluctuations des pourcentages liés aux fractions oxydables et réductibles sont observées au cours du temps. Elles peuvent s'expliquer par l'évolution du potentiel d'oxydoréduction provoquée par les changements d'humidité et la consommation de l'oxygène par les micro-organismes. Systématiquement, les changements de distribution sur les différentes phases fixatrices de Cd, Pb et Zn les plus marqués sont observés comme suit : 18°C-CAC < Cycles < 28°C-CAC. Plusieurs auteurs ont mis en évidence que l'oxydation des sédiments provoque une redistribution des ETM de la fraction oxydable vers les fractions réductibles et échangeable/acido-soluble (Piou *et al.* 2009; Stephens *et al.* 2001). En plus de l'oxydation chimique provoqué par l'apport d'oxygène, les micro-organismes présents dans les sédiments sont connus pour jouer un rôle important dans l'oxydation des sulfures (Lors *et al.* 2004) et dans les processus de dégradation et de minéralisation des matières organiques (Panikov 2016) libérant ainsi les ETM qui leurs sont liés. Hors, il est généralement admis que l'activité microbienne accroît avec la température (Zaidi *et al.* 2008), ce qui peut expliquer les différences observées entre les conditions 18°C-CAC et 28°C-CAC. Comme il a été montré, l'activité microbiologique globale est cependant plus importante en fin d'expérimentation pour la condition Cycles. D'autre part, plusieurs auteurs ont mis en évidence que les variations d'humidités, notamment au travers des périodes de dessiccation, favorisent l'oxydation des sédiments et augmentent la mobilité des métaux (Tack *et al.* 1998; Du Laing *et al.* 2007). Malgré une activité microbiologique globale plus importante et des périodes de dessiccation pour la condition Cycle, celle-ci présente des modifications de distribution de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions du sédiment moins importantes que la condition 28°C-CAC. Ceci pourrait s'expliquer par la fréquence des modalités (gel/dégel, humectation/dessiccation et haute température) appliquées dans le cadre des cycles qui modifient en permanence les conditions physico-chimiques ne permettant pas au système de s'équilibrer et d'observer des différences marquées de distribution sur les différentes phases fixatrices du sédiment (Du Laing *et al.* 2007). D'autre part, ces changements constants d'humidité et l'application de cycle gel-dégel sont susceptibles de modifier la composition des communautés bactériennes (Juan *et al.* 2018), limitant ainsi le développement des bactéries sulfo-oxydantes.

5.2.3 Influence du temps et des conditions de vieillissement sur les disponibilités environnementales de Cd, Pb et Zn

Les résultats des extractions à l'EDTA sont présentés sur la figure 5-23. A l'état initial, les parts de Cd, Pb et Zn extraites à l'EDTA sont respectivement de $2,1 \pm 0,1$, $24,4 \pm 1,2$ et $1,3 \pm 0,1$ % conformément aux observations réalisées à l'état initial dans la première partie.

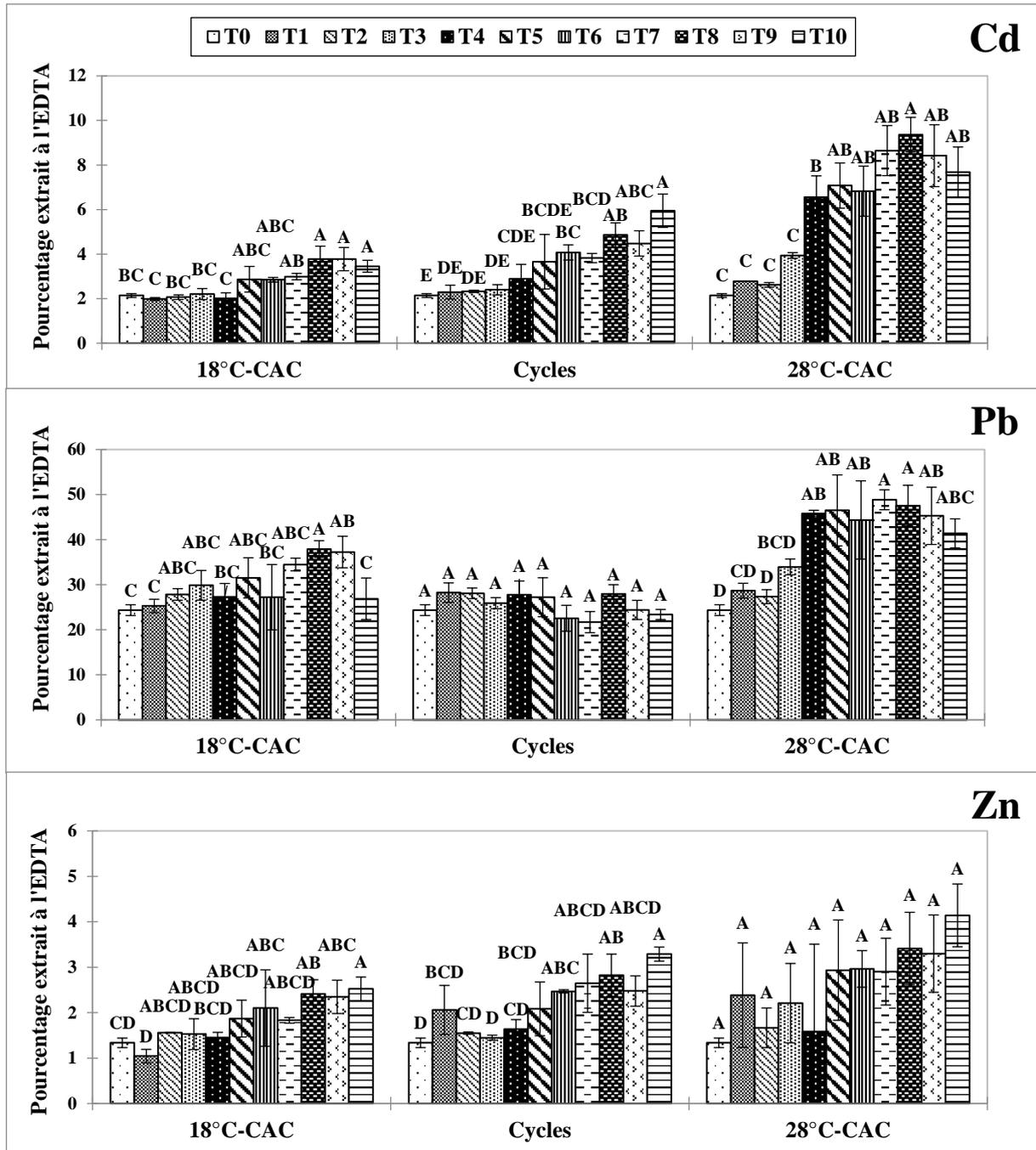


Figure 5-23 : Evolution au cours du temps des pourcentages de Cd, Pb et Zn extraits à l'EDTA pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition ($n = 3$). CAC = Capacité au champ

Pour Cd, quelle que soit la condition, la disponibilité environnementale augmente significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) au cours du temps. Pour les trois conditions, l'augmentation devient significative à partir de T7, T6 et T4 respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. A la fin de l'expérimentation, la fraction potentiellement disponible de Cd atteint $3,5 \pm 0,3$, $5,9 \pm 0,7$ et $7,7 \pm 1,1$ % respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Notons que pour la condition 28°C-CAC, qui présente l'évolution la plus marquée, la fraction potentiellement disponible tend à se stabiliser sur les derniers pas de temps à compter de T7.

Concernant Pb, une augmentation significative de la disponibilité environnementale (Tuckey HSD, $p < 0,05$) est constatée pour la condition 18°C-CAC à T8 et T9. A ces deux pas de temps, elle atteint respectivement $37,9 \pm 1,9$ et $37,2 \pm 3,5$ %. Puis à T10, la disponibilité environnementale décroît pour être de nouveau du même ordre de grandeur qu'à l'état initial ($26,9 \pm 4,6$ %). Pour la condition Cycles, aucune différence significative n'est constatée au cours du temps. Par contre, pour la condition 28°C-CAC, une augmentation significative est observée à partir de T4 où la fraction potentiellement disponible est de $45,8 \pm 0,7$ %, puis celle-ci fluctue légèrement jusqu'à T10 où elle atteint $41,4 \pm 3,2$ %.

Pour Zn, une augmentation significative de la disponibilité environnementale (Tuckey HSD, $p < 0,05$) est également constatée au cours du temps pour les conditions 18°C-CAC et Cycles respectivement à partir de T6 et T7 où les valeurs sont de $2,1 \pm 0,8$ et $2,6 \pm 0,6$ %. A la fin de l'essai, les pourcentages pour ces deux conditions atteignent respectivement $2,5 \pm 0,3$ et $3,3 \pm 0,2$ %. Malgré une augmentation plus importante de la disponibilité de Zn pour la condition 28°C-CAC qui atteint $4,7 \pm 0,1$ % à la fin de l'essai, aucune différence statistique n'est observée à cause des écartypes importants pour cette condition.

Le tableau 5-12 présente les résultats des analyses statistiques comparant les différentes conditions à chaque pas de temps. Pour Cd, tout au long de l'expérimentation, la condition 28°C-CAC présente une fraction potentiellement disponible significativement plus élevée que la condition 18°C-CAC tandis que la condition 28°C-CAC présente un comportement intermédiaire. Pour Pb, à partir de T3, la disponibilité environnementale de Pb est significativement plus élevée (Tuckey HSD, $p < 0,05$) pour la condition 28°C-CAC que la condition Cycles et ceci, jusqu'à la fin de l'expérimentation. Excepté pour T9, la condition 28°C-CAC montre également une fraction plus importante que la condition 18°C-CAC. Contrairement à Cd, il apparaît que la fraction potentiellement mobile de Pb s'accroît plus rapidement pour la condition 18°C-CAC que pour les cycles. Enfin, pour Zn aucune différence

significative n'est observée avant T10 où les pourcentages extraient sont comme suit : 28°C-CAC \geq Cycles \geq 18°C-CAC.

Quel que soit l'élément, la disponibilité environnementale est influencée par les conditions utilisées. Systématiquement, la condition 28°C-CAC possède des disponibilités environnementales des métaux plus importante que les deux autres conditions. Comme l'ont montré les résultats présentés précédemment, la part des métaux extraits à l'EDTA est étroitement corrélée à celle correspondant à la fraction échangeable/acido-soluble. De plus, il existe une corrélation entre la part de Pb extrait à l'EDTA avec celle correspondant à la fraction réductible (Cf. tableau 5-7). De ce fait, ces résultats sont en accord avec ceux issus des extractions séquentielles.

Tableau 5-12 : Influence des conditions de vieillissement sur la part de Cd, Pb et Zn extraits à l'EDTA. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Cd EDTA (%)	18°C-CAC	2 ± 0,1 b	2,1 ± 0,1 c	2,2 ± 0,2 b	2 ± 0,2 b	2,9 ± 0,6 b	2,8 ± 0,1 b	3 ± 0,1 b	3,8 ± 0,6 b	3,8 ± 0,5 b	3,5 ± 0,3 b
	Cycles	2,3 ± 0,3 b	2,3 ± 0,1 b	2,4 ± 0,2 b	2,9 ± 0,7 b	3,7 ± 1,2 b	4,1 ± 0,3 b	3,8 ± 0,2 b	4,9 ± 0,5 b	4,5 ± 0,6 b	5,9 ± 0,7 a
	28°C-CAC	2,8 ± 0 a	2,6 ± 0,1 a	3,9 ± 0,1 a	6,6 ± 0,9 a	7,1 ± 1 a	6,8 ± 1,1 a	8,6 ± 1,1 a	9,4 ± 0,8 a	8,4 ± 1,4 a	7,7 ± 1,1 a
Pb EDTA (%)	18°C-CAC	25,3 ± 1,5 a	27,8 ± 1,3 a	29,9 ± 3,3 ab	27,3 ± 2,9 b	31,5 ± 4,5 b	27,2 ± 7,3 b	34,5 ± 1,4 b	37,9 ± 1,9 b	37,2 ± 3,5 a	26,9 ± 4,6 b
	Cycles	28,2 ± 2,2 a	28,1 ± 1,2 a	25,9 ± 1,2 b	27,8 ± 3 b	27,2 ± 4,3 b	22,6 ± 2,9 b	21,7 ± 2,3 c	27,9 ± 2,1 c	24,4 ± 2,1 b	23,4 ± 1,1 b
	28°C-CAC	28,7 ± 1,7 a	27,3 ± 1,5 a	33,9 ± 1,8 a	45,8 ± 0,7 a	46,5 ± 7,9 a	44,4 ± 8,7 a	48,8 ± 2,2 a	47,5 ± 4,5 a	45,3 ± 6,4 a	41,4 ± 3,2 a
Zn EDTA (%)	18°C-CAC	1 ± 0,1 a	1,4 ± 0 a	1,5 ± 0,3 a	1,5 ± 0,1 a	1,9 ± 0,4 a	2,1 ± 0,8 a	1,8 ± 0,1 a	2,4 ± 0,3 a	2,3 ± 0,4 a	2,5 ± 0,3 b
	Cycles	2,1 ± 0,5 a	1,2 ± 0 a	1,4 ± 0,1 a	1,6 ± 0,2 a	2,1 ± 0,6 a	2,5 ± 0 a	2,6 ± 0,6 a	2,8 ± 0,5 a	2,5 ± 0,3 a	3,3 ± 0,2 ab
	28°C-CAC	2,4 ± 1,2 a	1,2 ± 0,4 a	2,2 ± 0,9 a	1,6 ± 1,9 a	2,9 ± 1,1 a	3 ± 0,4 a	2,9 ± 0,7 a	3,4 ± 0,8 a	3,3 ± 0,9 a	4,1 ± 0,7 a

5.2.4 Influence du temps et des conditions de vieillissement sur l'évolution de la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn

Les figures 5-24, 5-25 et 5-26 présentent les résultats des fractions bioaccessibles mesurées dans les phases gastriques (G) et gastro-intestinales (GI) respectivement pour Cd, Pb et Zn. Pour les trois éléments, conformément à la littérature, la bioaccessibilité dans la phase G est plus élevée que dans la phase GI. A l'état initial (T0), les fractions bioaccessibles dans les phases G et GI sont respectivement de $12,3 \pm 0,7$ et $1,8 \pm 0,7$ % pour Cd, $39,9 \pm 2,4$ et $13,6 \pm 1,6$ % pour Pb et $8,5 \pm 0,5$ et $3,1 \pm 0,5$ % pour Zn.

Au cours de l'expérimentation, Cd-G fluctue entre $12,5 \pm 0,2$ et $15,5 \pm 3,2$ % pour la condition 18°C-CAC et entre $11,7 \pm 1,1$ et $14,7 \pm 2,2$ % pour les Cycles. Une augmentation légèrement plus importante est constatée pour la condition 28°C-CAC où les valeurs varient entre $13,0 \pm 2,3$ et $16,9 \pm 0,6$ %. En fin d'expérimentation, Cd-G est de $12,5 \pm 0,2$, $13,3 \pm 0,7$ et $15,5 \pm 0,9$ % respectivement pour les conditions 18°C-CAC, Cycles et 28°C-CAC. Excepté à T1 pour la condition Cycles où une augmentation significative (Tuckey HSD, $p < 0,05$) est observée, pour les modalités 18°C-CAC et Cycles, Cd-GI ne semble pas évolué au cours du temps. Pour ces deux conditions, les valeurs varient respectivement entre $0,6 \pm 0,1$ et $2,3 \pm 0,9$ %. Pour la condition 28°C-CAC, une tendance à l'augmentation de Cd-GI est observée. Aussi, à la fin de l'essai, Cd-GI est significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus élevée et atteint $5,1 \pm 1,0$ %. Concernant Pb, excepté quelques fluctuations au cours du temps, une augmentation significative (Tuckey HSD, $p < 0,05$) dans la phase G est constatée pour les trois conditions. Pour la condition 18°C-CAC, Pb-G s'accroît jusqu'à T8 où la valeur est de $55,7 \pm 3,2$ %, puis une diminution est observée pour atteindre $46,7 \pm 3,1$ % à la fin de l'essai. Pour les conditions Cycles et 28°C-CAC, le même scénario est observé avec respectivement une valeur maximale de $63,6 \pm 13$ et $75,1 \pm 2,1$ % à T8 et des valeurs finales de $48,8 \pm 2,8$ et $63,1 \pm 5,5$. Dans la phase GI, des différences existent au cours du temps pour les conditions 18°C-CAC et Cycles mais aucune tendance générale n'est constatée. Pour la condition 18°C-CAC, Pb-GI fluctue entre $14,2 \pm 2,6$ et $17,6 \pm 1,1$ % avec une valeur finale de $10,6 \pm 1,1$ %. Concernant la condition Cycles, Pb-GI varie entre $10,1 \pm 2,6$ et $17,7 \pm 1,6$ % et atteint $14,6 \pm 1,6$ % à la fin de l'essai. Pour la condition 28°C-CAC, bien que les valeurs initiale et finale soient du même ordre de grandeur ($15,6 \pm 1,5$ %), une augmentation significative est observée de T6 à T9 où la valeur maximale est de $30,4 \pm 3,4$ % (T7). Au cours du temps, pour les conditions 18°C-CAC et Cycles, Zn-G a tendance à augmenter jusqu'à T8 où les valeurs sont significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus élevées qu'à l'état initial ($8,5 \pm 0,5$ %), respectivement $13,7 \pm 1,8$ et $13,9$

$\pm 1,4$ %. A la fin de l'essai, Zn-G est de $12,7 \pm 1,1$ et $13,1 \pm 1,0$ % respectivement pour ces deux conditions. Pour la condition 28°C-CAC, Zn-G fluctue au cours du temps entre $9,3 \pm 1,4$ (T9) et $14,1 \pm 0,5$ % (T4). Elle atteint $12,3 \pm 1,2$ % à la fin de l'essai. Dans la phase GI, aucune différence significative n'est observée pour la condition 18°C-CAC où la valeur moyenne est de $3,5 \pm 0,6$ %. Pour les conditions Cycles et 28°C-CAC, Zn-GI varie respectivement entre $2,9 \pm 0,6$ (T3) et $4,4 \pm 0,5$ % (T1) et $2,7 \pm 0,3$ (T10) et $6,4 \pm 0,4$ % (T7).

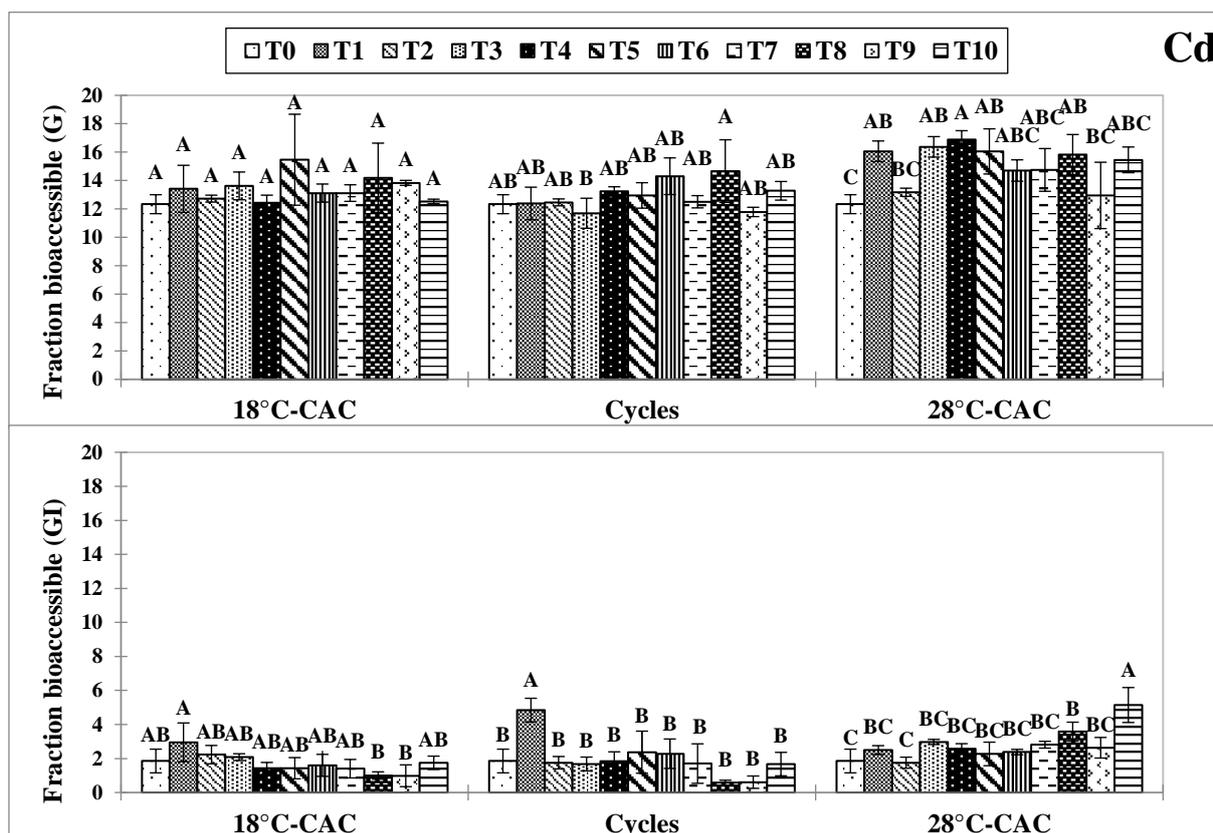


Figure 5-24 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Cd dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition ($n = 3$). CAC = Capacité au champ

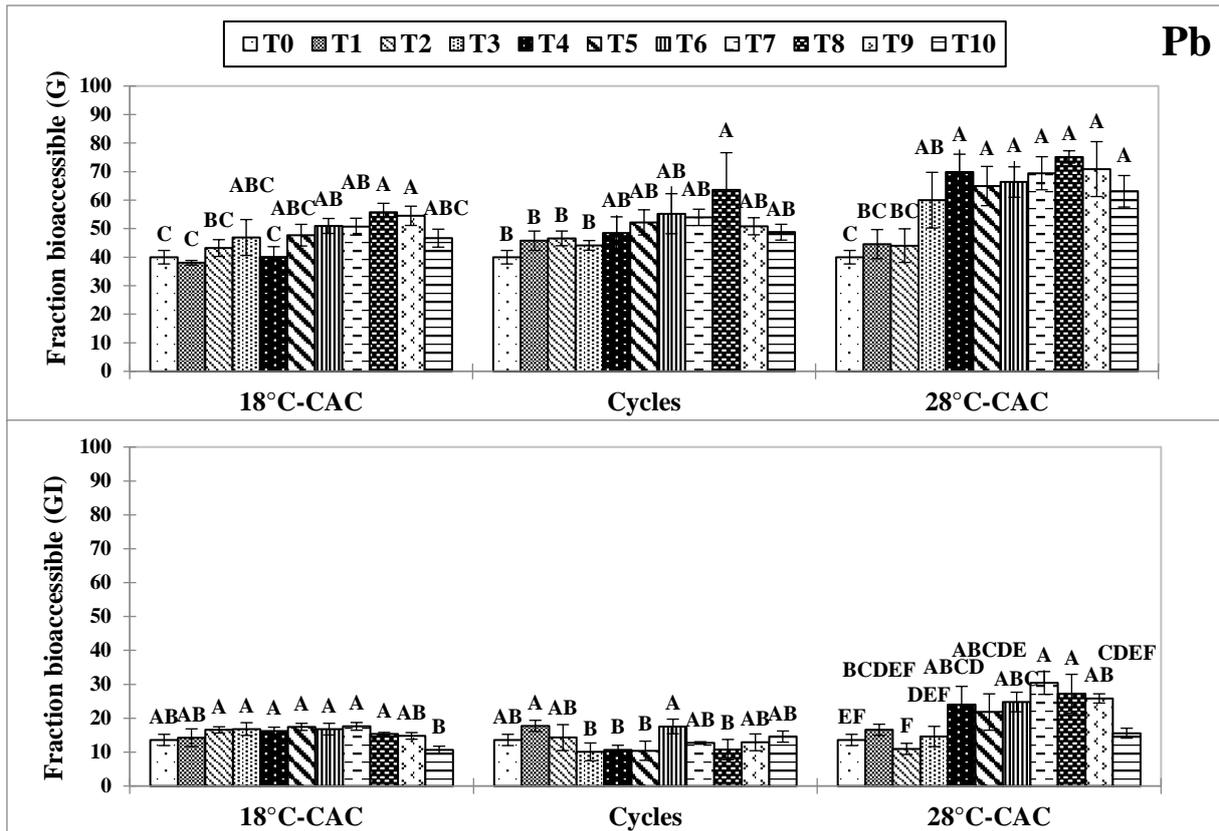


Figure 5-25 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Pb dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition ($n = 3$). CAC = Capacité au champ

Le tableau 5-13 présente les résultats de l'analyse statistique réalisée à chaque pas de temps entre les trois conditions. Pour Cd-G, des différences significatives sont observées entre T1 et T4 puis à T10 où la condition 28°C-CAC présente des fractions bioaccessibles systématiquement plus élevées que la condition Cycles. Exceptés à T1 et T2, Cd-GI est significativement (Tuckey HSD, $p < 0,05$) plus élevée pour la condition 28°C-CAC en comparaison avec la condition 18°C-CAC à T3, T4, T8, T9 et T10 et à la condition Cycles pour T3, T8, T9 et T10. Concernant Pb et Zn, le même constat peut être fait que pour Cd. Lorsque des différences significatives existent, en règle générale, les fractions bioaccessibles G et GI s'établissent comme suit : 28°C-CAC > Cycles \approx 18°C-CAC.

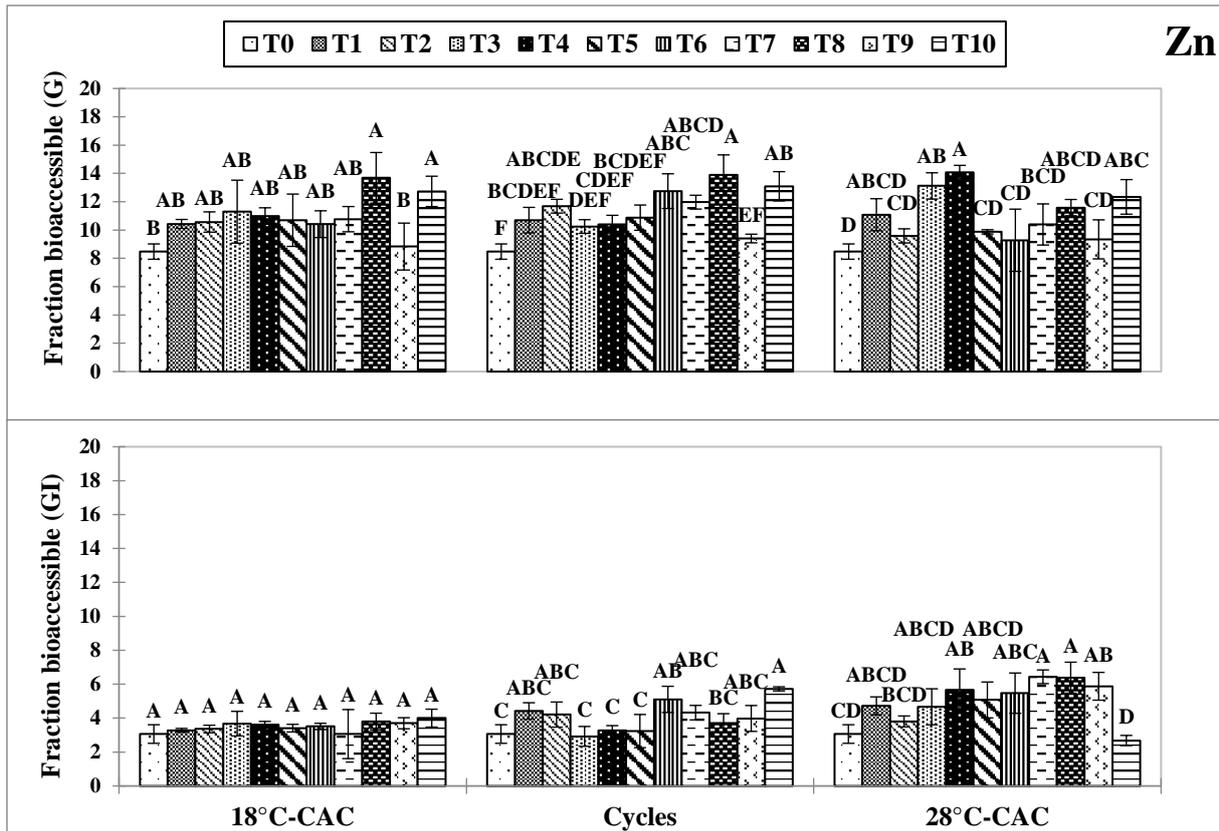


Figure 5-26 : Evolution au cours du temps de la fraction bioaccessible de Zn dans les phases G et GI pour chaque condition de vieillissement. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil $\alpha = 0,05$ (Tuckey HSD) au cours du temps pour chaque condition ($n = 3$). CAC = Capacité au champ

Concernant l'évolution des fractions bioaccessibles G et GI de Cd, Pb et Zn, le même constat peut être fait que pour l'étude de la disponibilité environnementale. Effectivement, l'évolution de la bioaccessibilité de Cd, Pb et Zn dans les phases G et GI est plus importante pour la condition 28°C-CAC, notamment pour Pb ($\approx 20\%$ d'augmentation dans la phase G). Comme pour la disponibilité environnementale, il a été mis en évidence que les fractions bioaccessibles G et GI sont positivement corrélées aux fractions A pour Cd et Zn, A et B pour Pb et négativement corrélée aux fractions D et R. De fait, l'évolution de la disponibilité toxicologique est plus marquée pour la condition 28°C-CAC. Cela s'explique par une oxydation plus importante des sulfures métalliques et de la matière organique pour cette condition, notamment pour Pb. La présence de Cd et Zn sous forme de sulfures insoluble dans les conditions de digestion explique en grande partie la faible bioaccessibilité orale observée pour ces deux éléments.

Tableau 5-13 : Influence des conditions de vieillissement sur les fractions bioaccessibles (G et GI) de Cd, Pb et Zn. Les lettres indiquent des différences significatives au seuil alpha = 0,05 (Tuckey HSD) entre les conditions testées à chaque pas de temps. CAC = Capacité au champ

		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Cd G (%)	18°C-CAC	13,4 ± 1,7 ab	12,7 ± 0,2 ab	13,6 ± 1,0 b	12,4 ± 0,5 b	15,5 ± 3,2 a	13,1 ± 0,6 a	13,1 ± 0,6 a	14,2 ± 2,4 a	13,8 ± 0,2 a	12,5 ± 0,2 b
	Cycles	12,4 ± 1,1 b	12,5 ± 0,2 b	11,7 ± 1,1 b	13,2 ± 0,3 b	13 ± 0,9 a	14,3 ± 1,3 a	12,5 ± 0,4 a	14,7 ± 2,2 a	11,8 ± 0,3 a	13,3 ± 0,7 b
	28°C-CAC	12,4 ± 1,1 a	13,2 ± 0,3 a	16,4 ± 0,7 a	16,9 ± 0,6 a	16,1 ± 1,6 a	14,7 ± 0,8 a	14,7 ± 1,5 a	15,8 ± 1,4 a	13 ± 2,3 a	15,5 ± 0,9 a
Cd GI (%)	18°C-CAC	3 ± 1,1 ab	2,2 ± 0,5 a	2,1 ± 0,2 b	1,4 ± 0,3 b	1,4 ± 0,6 a	1,6 ± 0,6 a	1,4 ± 0,5 a	1 ± 0,2 b	1 ± 0,6 b	1,7 ± 0,4 b
	Cycles	4,8 ± 0,7 a	1,8 ± 0,4 a	1,7 ± 0,4 b	1,8 ± 0,5 ab	2,4 ± 1,2 a	2,3 ± 0,9 a	1,7 ± 1,2 a	0,6 ± 0,1 b	0,6 ± 0,4 b	1,7 ± 0,7 b
	28°C-CAC	2,5 ± 0,3 b	1,8 ± 0,3 a	3 ± 0,2 a	2,6 ± 0,3 a	2,3 ± 0,7 a	2,4 ± 0,2 a	2,8 ± 0,2 a	3,6 ± 0,6 a	2,6 ± 0,6 a	5,1 ± 1,0 a
Pb G (%)	18°C-CAC	38,1 ± 0,8 a	43,2 ± 2,9 a	46,9 ± 6,3 a	40,1 ± 3,6 b	47,7 ± 3,8 b	50,9 ± 2,6 b	50,7 ± 2,9 b	55,7 ± 3,2 a	54,5 ± 3,4 b	46,7 ± 3,1 b
	Cycles	45,8 ± 3,4 a	46,6 ± 2,6 a	44,1 ± 1,7 a	48,5 ± 5,6 b	52,2 ± 4,4 ab	55,2 ± 7,0 ab	54 ± 2,9 b	63,6 ± 13 a	50,8 ± 3 b	48,8 ± 2,8 b
	28°C-CAC	44,6 ± 5,1 a	46,6 ± 2,6 a	60 ± 9,7 a	69,8 ± 6,3 a	64,9 ± 6,9 a	66,3 ± 5,3 a	69,4 ± 5,8 a	75,1 ± 2,1 a	70,9 ± 9,6 a	63,1 ± 5,5 a
Pb GI (%)	18°C-CAC	14,2 ± 2,6 a	16,5 ± 0,9 a	16,8 ± 1,9 a	16,2 ± 1,1 ab	17,4 ± 1,0 ab	16,8 ± 1,7 b	17,6 ± 1,1 b	15,4 ± 0,4 b	14,8 ± 1 b	10,6 ± 1,1 b
	Cycles	17,7 ± 1,6 a	14,3 ± 3,8 a	10,1 ± 2,6 b	10,6 ± 1,4 b	10,4 ± 2,8 b	17,6 ± 2,2 b	12,7 ± 0,4 b	10,7 ± 3,0 b	12,9 ± 2,5 b	14,6 ± 1,6 a
	28°C-CAC	16,6 ± 1,7 a	10,9 ± 1,6 a	14,6 ± 3,0 ab	24 ± 5,4 a	21,8 ± 5,4 a	24,8 ± 2,9 a	30,4 ± 3,4 a	27,2 ± 5,8 a	25,8 ± 1,4 a	15,6 ± 1,5 a
Zn G (%)	18°C-CAC	10,4 ± 0,3 a	10,6 ± 0,7 ab	11,3 ± 2,2 a	11 ± 0,6 b	10,7 ± 1,8 a	10,4 ± 0,9 a	10,8 ± 0,9 a	13,7 ± 1,8 a	8,8 ± 1,7 a	12,7 ± 1,1 a
	Cycles	10,7 ± 0,9 a	11,7 ± 0,5 a	10,2 ± 0,5 a	10,4 ± 0,6 b	10,9 ± 0,9 a	12,7 ± 1,2 a	12 ± 0,5 a	13,9 ± 1,4 a	9,4 ± 0,3 a	13,1 ± 1,0 a
	28°C-CAC	11,1 ± 1,1 a	9,6 ± 0,5 b	13,1 ± 0,9 a	14,1 ± 0,5 a	9,9 ± 0,1 a	9,3 ± 2,2 a	10,4 ± 1,5 a	11,6 ± 0,6 a	9,3 ± 1,4 a	12,3 ± 1,2 a
Zn GI (%)	18°C-CAC	3,3 ± 0,1 b	3,4 ± 0,2 a	3,7 ± 0,7 a	3,6 ± 0,2 b	3,4 ± 0,2 a	3,5 ± 0,2 a	3,1 ± 1,4 b	3,8 ± 0,5 b	3,7 ± 0,3 b	4 ± 0,5 b
	Cycles	4,4 ± 0,5 a	4,2 ± 0,7 a	2,9 ± 0,6 a	3,3 ± 0,3 b	3,2 ± 1,0 a	5,1 ± 0,8 a	4,3 ± 0,4 ab	3,7 ± 0,6 b	4 ± 0,8 b	5,7 ± 0,1 a
	28°C-CAC	4,7 ± 0,5 a	3,8 ± 0,3 a	4,7 ± 1,1 a	5,7 ± 1,2 a	5,1 ± 1,1 a	5,5 ± 1,2 a	6,4 ± 0,4 a	6,4 ± 0,9 a	5,9 ± 0,8 a	2,7 ± 0,3 c

Bilan

Les objectifs de ce chapitre étaient d'étudier : (i) en conditions *ex situ*, l'évolution des paramètres physico-chimiques et des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn dans des sédiments dès leur sortie d'eau, (ii) l'influence d'un couvert végétal sur l'évolution de ces paramètres et (iii) les effets à moyen terme d'un vieillissement au laboratoire de sédiments en conditions contrôlées.

Le tableau 5-14 présente la synthèse des constats concernant l'évolution des paramètres physico-chimiques des matériaux au cours de l'expérimentation en mésocosme et des trois simulations de vieillissement au laboratoire. De manière générale, l'évolution du pH, des teneurs en Fe et Mn liées aux (oxy)hydroxydes (excepté Fe pour la condition Cycles), du phosphore assimilable et de l'activité microbiologique globale sont comparables pour les deux expérimentations et qu'elle que soit la condition de vieillissement utilisée au laboratoire. La principale différence concerne le poids moléculaire et l'humification des matières organiques dissoutes lesquels augmentent à la fin de l'expérimentation en mésocosme alors qu'ils continuent de diminuer pour les trois conditions au laboratoire. Comme il est discuté précédemment, cela peut provenir du ressuyage du sédiment frais. En effet, dans les conditions drainantes de l'expérimentation en mésocosme, les molécules organiques de faible poids moléculaire peuvent être entraînées par lixiviation, ce qui provoque une augmentation du poids moléculaire global et de l'humification des matières organiques dissoutes. D'autre part, les molécules de faible poids moléculaire peuvent également être dégradées par les micro-organismes ou former des molécules plus complexes d'un poids moléculaire plus élevé.

Tableau 5-14 : Bilan de l'évolution des paramètres physico-chimiques constatée au cours de l'expérimentation en mésocosme et au laboratoire selon les trois conditions de vieillissement étudiées

Paramètres physico-chimiques	17 mois	10 semaines		
	Mésocosme	18°C-CAC	Cycles	28°C-CAC
pH	↘	↘	↘	↘
Fe	≈	≈	↘	≈
Mn	≈	≈	≈	≈
P₂O₅	↗	↗	↗	↗
Poids moléculaire	↘ ↗	↘	↘	↘
Humification	↘ ↗	↘	↘	↘
Activité microbiologique	↗	↗	↗	↗

Les résultats obtenus en mésocosme ont montré que *Lolium perenne* L. n'a pas influencé les paramètres étudiés durant les 17 premiers mois de dépôt du sédiment.

Au cours des deux expérimentations, les disponibilités environnementales et toxicologiques des métaux étudiés augmentent progressivement. La Figure 5-27 présente les distributions de Cd, Pb et Zn dans les différentes fractions du sédiment (i.e. fractions issues des extractions séquentielles), les fractions potentiellement disponibles (i.e. extraites à l'EDTA) et les fractions bioaccessibles à la fin de chaque expérimentation.

Concernant Cd et Pb, il a été montré que les résultats obtenus en condition 28°C-CAC reflètent les distributions observées après 17 mois de dépôt du sédiment en mésocosme. Cependant, les fractions potentiellement disponibles Cd et Pb à la fin de l'expérience sont légèrement inférieurs à celles obtenues en mésocosme (respectivement 6 et 8 %). Ce constat argumente en faveur d'une oxydation des sulfures et/ou de la matière organique encore partielle. Pour Zn, aucune des trois conditions de vieillissement au laboratoire ne permet d'observer une diminution de la fraction oxydable comparable à celle constatée après 17 mois de dépôt du sédiment en mésocosme.

Concernant les disponibilités toxicologiques, la condition 28°C-CAC permet d'atteindre des fractions bioaccessibles en phase G de Cd ($\approx 16\%$) et Pb ($\approx 60\%$) similaires à celles observées au bout de 17 mois en mésocosme. Pour Zn, les trois conditions sous-estiment légèrement la fraction bioaccessible en phase G et des variations en phase GI sont observées mais sont difficilement explicables au regard de la complexité des solutions digestives. Les résultats mettent en évidence la difficulté de simuler les effets d'un vieillissement au laboratoire sur les disponibilités environnementales et toxicologiques, notamment pour Zn.

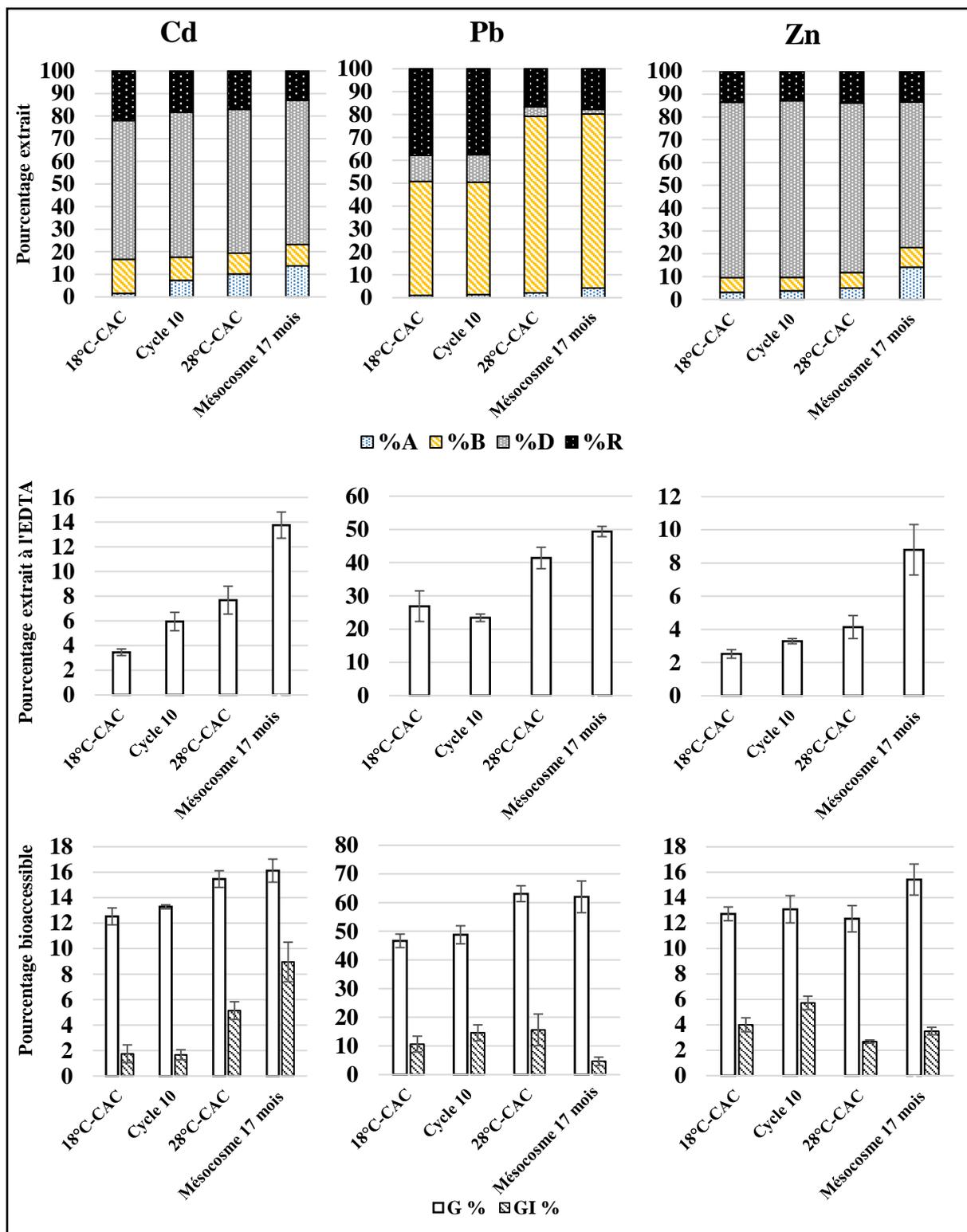


Figure 5-27 : Comparaison des distributions dans les différentes fractions du sédiment et des disponibilités environnementales (EDTA) et toxicologiques (UBM) de Cd, Pb et Zn à la fin des expérimentations de vieillissement au laboratoire et en mésocosme

Les différences observées entre les deux conditions maintenues à la CAC montrent néanmoins l'influence de la température, au travers de l'activité des micro-organismes, dans le processus d'oxydation des sulfures métalliques et des matières organiques. La condition Cycles apparaît plus réaliste que les protocoles de vieillissement qui intègrent uniquement des phases d'humectation et de dessiccation ou la mise en incubation sur une période donnée car elle intègre les différents événements climatiques auxquels sont sujets les sols (Dagois, 2009). Pourtant, cette condition Cycles s'avère moins pertinente que celle 28°C-CAC. Plusieurs propositions peuvent être envisagées afin d'améliorer ce protocole :

- réduire l'intensité des phases de gel/dégel en diminuant progressivement la température pour ne pas impacter trop brusquement les activités biologiques ;
- réduire l'intensité du séchage pour les périodes de dessiccations en laissant sécher à l'air libre et non sous une ventilation forcée afin de permettre aux processus d'oxydation de s'opérer ;
- utiliser des pots drainant afin d'humecter par capillarité afin d'éviter le tassement des sédiments et favoriser l'apport d'oxygène.

Chapitre 6 : Discussion générale

Ce dernier chapitre propose de discuter les principaux résultats obtenus dans ce travail de thèse afin de les mettre en perspective avec la gestion des sédiments de dragage fluviaux. Dans un premier volet, la discussion portera sur les résultats présentés dans les chapitres 3 et 4. Seront traitées notamment l'hétérogénéité des caractéristiques des sols issus de sédiments de dragage et les conséquences que cela engendre en termes de disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb. La discussion intégrera aussi les retombées opérationnelles en termes de gestion des sites de dépôt des sédiments de curage. Dans un second volet, sera discutée l'évolution temporelle des disponibilités des métaux étudiés, en croisant les résultats des chapitres 3, 4, 5 et les données de la littérature. Il s'agira d'éclairer sur le devenir potentiel de ces métaux dans les sols issus de sédiments fluviaux et de proposer des préconisations quant à la démarche actuelle d'évaluation de la dangerosité des « déchets ». Enfin, au regard de l'expérience acquise au cours de la thèse, la gestion à terre des sédiments de dragage fluviaux sera discutée au travers des enjeux sociétaux et de la perception actuelle des risques environnementaux et sanitaires.

6.1 Une matrice hétérogène : quels effets sur le risque ?

La caractérisation des 67 échantillons des sols de surface issus de sédiments de dragage (chapitre 3) a mis en évidence une variabilité inter-sites des paramètres physico-chimiques (notamment les teneurs en CaCO_3 , COT, (oxy)hydroxydes de Fe, Mn *et al* et en phosphore assimilable) et un degré de contamination en Cd et Pb contrasté (de 0,4 à 104,3 mg kg^{-1} et 36 à 1949 mg kg^{-1} respectivement pour Cd et Pb). Cette variabilité de la contamination avait été observée par Capilla *et al.* (2005) et Vandecasteele *et al.* (2005) sur des sites de dépôt de sédiments dans le Nord de la France et en Belgique. Ceci engendre des différences notables de disponibilités environnementales et toxicologiques des contaminants lesquelles nécessitent d'étudier les risques au cas par cas en fonction de l'usage du site, comme le stipule la méthodologie nationale des Sites et Sols pollués (MEEM 2017).

Dans le cadre des études environnementales, l'évaluation des risques est réalisée selon la cible étudiée au moyen d'une multitude d'outils (Adriano 2002). Dans la plupart des travaux, des tests de lixiviation sont mis en œuvre afin d'évaluer un risque de contamination des nappes souterraines et des milieux aquatiques environnants (Isaure *et al.* 2002; 2005; Lions *et al.* 2007;

2010). Des extractions chimiques sélectives et/ou des mesures des concentrations en contaminants dans les eaux interstitielles sont également utilisées pour prédire le transfert des polluants vers les plantes (Vervaeke *et al.* 2003; Meers *et al.* 2005a; Vandecasteele *et al.* 2008). Dans le présent travail, le choix s'est porté sur l'utilisation d'extractions chimiques, notamment l'EDTA afin d'estimer une fraction potentiellement disponible et les extractions séquentielles, lesquelles renseignent sur les phases de fixation des métaux afin d'envisager leur mobilité en cas de modification des paramètres physico-chimiques des sols. L'analyse statistique, et plus particulièrement une CAH réalisée à partir des paramètres physico-chimiques, mettent en évidence que plus la contamination en Cd et Pb des sols est importante, plus les concentrations potentiellement disponibles sont importantes. Cependant, plus les teneurs en oxydes de Fe et Mn, phosphore disponible et COT sont importantes, moins la fraction disponible (exprimée en %) est importante, illustrant ainsi le rôle des phases fixatrices dans la rétention de ces deux éléments métalliques.

Concernant l'exposition par ingestion de particules de sédiments, en accord avec les études réalisées sur les sols contaminés par les métaux (Roussel *et al.* 2010; Pelfrêne *et al.* 2011), les résultats obtenus avec le test UBM mettent en évidence que seule une fraction des contaminants est solubilisée lors de la digestion. Cette part varie selon les éléments et les phases de la digestion (de 23 à 100 % et de 12 à 68 % pour Cd et de 33 à 100 % et de 0 à 47 % pour Pb, respectivement dans les phases gastrique et gastro-intestinale). Elle dépend notamment des paramètres physico-chimiques de la matrice (Pelfrêne *et al.* 2012) et de la distribution des métaux étudiés dans les différentes fractions des sols (Caboche, 2009 ; Pelfrêne *et al.* 2011; Reis *et al.* 2014).

Pour les sites susceptibles d'accueillir du public, les Évaluations Quantitatives des Risques Sanitaires (EQRS) considèrent, par mesure conservatoire, que 100 % des contaminants présents dans la matrice à laquelle l'Homme est exposé (quelle que soit la voie d'exposition) sont susceptibles d'impacter la santé. L'intégration de la bioaccessibilité orale dans les démarches d'EQRS permettrait de mieux évaluer le risque lié à l'ingestion de particules de sol et d'adapter les modalités de gestion des sites au risque encouru par les populations, tout en restant conservateur (Alexander 2000). La variabilité intra-site constatée dans le chapitre 4 soulève cependant des interrogations quant à la fraction bioaccessible à considérer dans les calculs d'exposition et l'effort d'échantillonnage et de caractérisation des sols à mettre en œuvre afin d'être représentatif d'un site d'étude et d'orienter judicieusement les actions de gestion à appliquer.

En ce qui concerne les disponibilités environnementales et toxicologiques des métaux étudiés, les résultats montrent une évolution au cours des deux premières années qui suivent le dépôt à terre des sédiments. Cette évolution sur le long terme est liée aux paramètres physico-chimiques intrinsèques des sédiments. Comme cela a été montré par divers auteurs, les disponibilités environnementales des métaux dépendent des conditions de drainage des dépôts (Tack *et al.* 1998; Lions *et al.* 2007; Du Laing *et al.* 2007). Des variations saisonnières sont aussi observées (Piou *et al.* 2009).

Les résultats ont mis en évidence l'existence d'une relation entre disponibilité environnementale et toxicologique des métaux étudiés. Ceci est expliqué par le fait qu'elles sont toutes les deux dépendantes des distributions en phase solide des métaux dans les sols. En ce sens, des corrélations sont observées entre les concentrations potentiellement disponibles (EDTA) et les concentrations bioaccessibles. Comme le soulignent Dabin *et al.* (2012), le recours à un test *in vitro*, qui a pour objectif principal de s'approcher de la réalité, est limité par le coût que représente sa réalisation. Ceci conduit au développement de modèles pour estimer la bioaccessibilité orale des métaux à partir des paramètres physico-chimiques des sols (Pelfrène *et al.* 2012) et/ou d'extractions chimiques simples comme avec l'acide chlorhydrique (Waterlot *et al.* 2017) ou l'acide nitrique (Rodrigues *et al.* 2018). Ces pistes de recherche pourraient intéresser les gestionnaires de sites de gestion des sédiments avec pour finalité de mieux adapter les modalités de gestion aux risques encourus par les populations fréquentant les sites.

6.2 Un risque qui évolue

Dans le chapitre 5, les résultats de l'expérimentation en mésocosme mettent en évidence, qu'au cours des 17 premiers mois de dépôt du sédiment de Flers-en-Escrebieux, les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn augmentent progressivement. Effectivement en 17 mois, les concentrations potentiellement disponibles passent de $0,7 \pm 0,1$ mg kg⁻¹ à $3,6 \pm 0,3$, de 174 ± 13 à 453 ± 16 mg kg⁻¹ et de 150 ± 38 à 677 ± 60 mg kg⁻¹ respectivement pour Cd, Pb et Zn. Ceci est expliqué par une oxydation chimique et biologique des sulfures et la minéralisation des matières organiques libérant les métaux qui leurs sont liés (Förstner *et al.* 1983; Calmano *et al.* 1993; Stephens *et al.* 2001). Cette oxydation s'accompagne d'une acidification tamponnée par la dissolution des carbonates, présents en quantité importante dans les sédiments de la région d'étude (Cappuyns *et al.* 2004; Capilla *et al.* 2006). Cependant,

comme le soulignent plusieurs auteurs, les métaux comme Cd, Pb et Zn sont rapidement fixés sur de nouvelles phases fixatrices comme les (oxy)hydroxydes de Fe et Mn, les carbonates et les matières organiques limitant ainsi leur passage en solution (Stephens *et al.* 2001; Piou *et al.* 2009). Si la plupart de ces auteurs s'accordent sur le faible risque de contamination des eaux souterraines par lixiviation des métaux, l'augmentation progressive des concentrations disponibles de Cd, Pb et Zn constatée met en évidence un risque de transfert vers la végétation spontanée des sites de dépôt. Comparées aux seuils réglementaires destinés à l'alimentation pour les animaux (directive 2002/32/CE), qui sont de 1 mg kg⁻¹ pour Cd et de 30 mg kg⁻¹ pour Pb (exprimés pour des végétaux avec un taux d'humidité de 12 %), les concentrations mesurées sur les différentes coupes de *Lolium perenne* L. (non lavé) sont systématiquement en dessous. Au regard de ces résultats, le transfert vers la végétation semble limité et met en évidence que malgré une contamination importante en métaux, les sols issus de ce sédiment pourraient être support d'une biomasse destinée à la production de fourrage. Néanmoins, il est nécessaire de rappeler que les transferts Sol-Plante des métaux dépendent de l'espèce et du cultivar considérés. En conséquence, un faible transfert vers *Lolium perenne* L. ne signifie en aucun cas une absence de risque pour d'autres végétaux.

Par ailleurs, si les concentrations disponibles de Cd, Pb et Zn augmentent au cours du temps, se pose alors la question des flux et du cycle des éléments sur le long terme (Tack *et al.* 2008). Parmi les phénomènes susceptibles d'influencer le passage en solution des métaux sur le long terme, l'acidification joue un rôle clé (Calmano *et al.* 1993; Tack *et al.* 1996; Stephens *et al.* 2001). L'acidification des sols est un processus naturel qui peut être accéléré par la couverture végétale et les activités humaines, au travers de pratiques culturales ou de retombées atmosphériques et ceci, si le sol n'est pas en capacité de neutraliser les ions H⁺ (Cappuyns *et al.* 2004). Cette capacité à neutraliser les acides est estimée par plusieurs auteurs à partir des teneurs en CaCO₃ (Cappuyns *et al.* 2004; Capilla *et al.* 2005). Selon leurs résultats et compte tenu des teneurs en CaCO₃ total et des pH mesurés dans le sol issu du sédiment étudié, il faudrait plusieurs dizaines voire centaines de milliers d'années avant d'observer une acidification.

Dans le chapitre 3, les résultats sur les sols des 12 sites de dépôt ont montré que Cd présente systématiquement une mobilité plus importante que celle de Pb et ceci, malgré une variabilité importante des disponibilités environnementales et toxicologiques des deux métaux étudiés. Les distributions moyennes en phase solide de ces deux éléments sont les suivantes :

- Cd : fraction D (5,8 %) < fraction R (7,4 %) < fraction A (39,7 %) < fraction B (47,2 %)
- Pb : fraction A (2,4 %) < fraction D (9,2 %) < fraction R (14,1 %) < fraction B (74,4 %)

A contrario, que ce soit en mésocosme ou au laboratoire (chapitre 5), pour le sédiment de Flers-en-Escrebieux, des disponibilités environnementales et toxicologiques plus importantes ont été observées pour Pb. A l'issue des 17 mois de vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux en mésocosme, les distributions moyennes en phase solide sont les suivantes :

- Cd : fraction B (9,4 %) < fraction R (13,7 %) < fraction A (13,1 %) < fraction D (63,8 %)
- Pb : fraction D (2,0 %) < fraction A (4,3 %) < fraction R (17,7 %) < fraction B (75,9 %)

Cette confrontation des résultats permet de constater après 17 mois de dépôt, que la distribution de Pb est semblable à celle observée sur le terrain tandis qu'elle est très différente pour Cd. Ainsi, dans les sols des sites de gestion, Cd est majoritairement présent dans les fractions échangeables/acido-solubles et liées aux (oxy)hydroxydes de Fe et Mn, et dans de faibles proportions dans la fraction oxydable, alors qu'au bout des 17 mois de dépôt en mésocosme, Cd est présent en grande majorité dans la fraction oxydable. Ce constat laisse supposer que, sur le long terme, Cd serait susceptible de passer progressivement de la fraction oxydable aux fractions échangeables/acido-soluble et liées (oxy)hydroxydes de Fe et Mn. De ce fait, il serait plus sensible aux variations environnementales et aux processus d'acidification des sols induits (Tack *et al.* 1996).

Concernant les expérimentations de vieillissement réalisées au laboratoire, celles-ci mettent en évidence peu de modifications des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn dans le matériau correspondant à la condition 18°C-CAC. Ceci confirme que les conditions non drainantes et la saturation en eau limitent l'oxydation des sédiments comme le soulignent plusieurs auteurs (Tack *et al.* 1998; Du Laing *et al.* 2007). Au contraire, à 28°C, de profondes modifications sont constatées illustrant l'importance de l'activité microbologique dans l'oxydation des sulfures (Lors *et al.* 2004) et la minéralisation des matières organiques (Panikov 2016). Contrairement à ce qui était attendu, le vieillissement accéléré effectué avec les différentes modalités de forçages climatiques (condition Cycles) ne permet pas de simuler l'évolution des disponibilités environnementales et toxicologiques des polluants étudiés sur le moyen terme. Comme discuté dans le chapitre 5, cela peut notamment s'expliquer par : (i) un retour à des conditions réductrices provoqué par la consommation d'oxygène due à l'activité microbologique dans les conditions non drainantes de l'expérience, limitant ainsi l'oxydation et/ou (ii) des changements rapides et cycliques des conditions physico-chimiques qui ne laissent pas le temps à l'oxydation de s'opérer. En conséquence, seule la condition 28°C-CAC permet de simuler des disponibilités similaires à celles obtenues en mésocosme après 17 premiers mois de dépôt.

Au regard de l'évolution des disponibilités environnementales et toxicologiques constatées au cours du vieillissement du sédiment de Flers-en-Escrebieux, plusieurs questions se posent concernant la méthodologie nationale à appliquer dans le cadre de l'évaluation de la dangerosité des déchets. L'application de cette méthodologie aboutit à qualifier le sédiment étudié de non dangereux dans le cadre de la directive cadre déchet. Celui-ci peut alors faire l'objet d'une valorisation à terre à la condition de démontrer son innocuité environnementale et sanitaire en fonction de la filière pressentie. A ce jour, la plupart des filières de valorisation des sédiments à terre nécessite le ressuyage de ces derniers afin de limiter les volumes à gérer (Bortone *et al.* 2004). Les résultats obtenus dans le présent travail ont mis en évidence un accroissement des disponibilités environnementales et toxicologiques des métaux étudiés lequel pourrait présenter un danger sur le long terme au regard de la réglementation et qu'il ne présentait pas à la sortie de l'eau. En effet, si le sédiment est jugé non-écotoxique au regard de la propriété HP 14, il est nécessaire de rappeler que celle-ci est évaluée sans intégrer les effets du vieillissement de la matrice, sur un nombre limité de tests. Pour préciser la dangerosité des sédiments ressuyés, des tests complémentaires sont préconisés selon les filières de valorisation. Des tests d'écotoxicologie terrestre sont ainsi proposés. Il s'agit à titre d'exemple :

- d'un test d'écotoxicité aiguë - *Eisenia fetida* (ISO 11268-1, OCDE 207),
- d'un test d'écotoxicité chronique - *Eisenia fetida* (ISO 11268-2, OCDE 222),
- de l'inhibition de la croissance racinaire (ISO 11269-1),
- de l'émergence et de la croissance de végétaux supérieurs (ISO 1169-2, OCDE 208).

La prise en compte de la bioaccessibilité orale des polluants permettrait de préciser leur disponibilité toxicologique.

Parmi les propriétés considérées pour évaluer le danger dans le cadre de la directive cadre déchet, la propriété HP 15 (relative à un déchet susceptible de présenter une des propriétés dangereuses que ne présente pas directement le déchet d'origine) ne fait pas l'objet d'une méthodologie ayant un statut réglementaire. De ce fait, dans le cadre de la gestion des sédiments, le développement d'un protocole de vieillissement validé permettrait de s'assurer que l'écotoxicité n'évolue pas au cours du temps, notamment sur des tests écotoxicologiques sur la matrice solide et non sur les éluats.

6.3 La gestion des sédiments fluviaux : enjeux sociétaux, risques et perception

La problématique des sédiments de dragage s'inscrit dans plusieurs enjeux sociétaux et économiques : le développement du transport fluvial, la valorisation des déchets et la protection

des milieux naturels (Grenelle de l'environnement et de la mer). Dans le cadre de leur gestion à terre, ils peuvent également participer à la requalification d'espaces dégradés, comme les friches industrielles, en tant que substituts aux terres végétales et rendre un certain nombre de services écosystémiques (production de biomasse, stockage de carbone) à condition de maîtriser les risques environnementaux et sanitaires en cas de contamination. Pour ces raisons, depuis une trentaine d'années, de nombreuses filières de traitement et de valorisation à terre sont développées mais elles nécessitent, pour les gestionnaires, d'être économiquement viables, socialement acceptables, écologiquement soutenables et pérennes.

Comme montrée dans la synthèse bibliographique (chapitre 1), la gestion des sédiments est encadrée par de nombreux textes législatifs (Directive cadre déchet, Loi sur l'eau...). Ces textes évoluent rapidement en fonction des avancées technologiques et du développement croissant d'outils d'évaluation des risques environnementaux et sanitaires. Alors qu'il y a 40 ans, ceux-ci étaient exclusivement basés sur des seuils fixés par rapport à des concentrations totales de certains éléments, ils se sont peu à peu complexifiés pour s'approcher de la réalité et estimer la disponibilité puis la biodisponibilité de contaminants dont le nombre progresse.

Dans le cadre de la gestion des sédiments de dragage, les méthodes actuelles d'évaluation des risques environnementaux et sanitaires sont de plus en plus complexes et coûteuses, mais rendent-elles vraiment compte du risque ? Les notions de gestion et de risque sont complexes car elles dépendent de la perception que l'on s'en fait et des limites dans lesquels sont effectuées les évaluations. Cette différence de perception de la gestion et du risque se traduit notamment par une différence d'interprétation des textes législatifs européens et de celle du statut des sédiments. Effectivement, comme le montre le retour d'expérience sur la valorisation à terre des sédiments de dragage en France et à l'international (Bataillard *et al.* 2017), il existe de profondes différences en termes de méthodologie de gestion entre différents pays européens. La différence qui illustre le mieux ces notions de perception et d'interprétation est la gestion des sédiments de dragage aux Pays-Bas. Contrairement à la France, la Belgique, l'Allemagne et la Grande-Bretagne, les Hollandais ont défini la limite des « eaux de surface » à l'échelle du bassin versant et non au niveau du lit principal de la rivière ou du canal. Dès lors, le sédiment n'a le statut de déchet (au regard de la Directive cadre déchet) que s'il ne peut pas être réutilisé au sein du bassin versant. D'autre part, afin de faciliter la gestion à terre en région wallonne, des seuils sont fixés en fonction de la filière de valorisation. La réglementation française est parmi les plus contraignantes mais a pour objectif de sécuriser les filières.

D'un point de vue environnemental, pour les métaux étudiés dans ce travail, les sédiments sont souvent considérés comme des « puits » car en conditions réductrices, les métaux sont en majorité présents sous formes de sulfures insolubles. Une fois les sédiments sortis d'eau, même si les métaux sont rapidement fixés à de nouvelles phases fixatrices, les concentrations potentiellement disponibles augmentent au cours du temps, faisant d'eux des sources potentielles de polluants à l'origine de contaminations diffuses même si les flux de contaminants sont faibles. En conséquence, d'un point de vue plus général, la gestion des sédiments ne devrait-elle pas être raisonnée en termes de flux de polluants et n'accepter une filière de valorisation des sédiments qu'à la condition où les sédiments n'engendrent pas des flux plus importants pour l'environnement que lorsqu'ils étaient sous l'eau ? Cela serait une contrainte forte pour la valorisation mais celle-ci doit-elle obligatoirement être une fin en soi ? D'autre part, il existe de nombreuses pistes de traitement des sédiments contaminés. Ils sont certes coûteux et difficiles à mettre en œuvre au regard des quantités à gérer mais cela permettrait d'éviter de déplacer une contamination et d'engendrer des problèmes futurs en cas de changement d'usage. D'un point de vue sanitaire, comme il est discuté dans la partie précédente, l'intégration de la bioaccessibilité orale dans les démarches d'évaluations du risque sanitaire permettrait d'être plus réaliste tout en restant conservateur et de réduire ainsi le nombre de sites et/ou sédiment perçus comme dangereux. Rappelons qu'en cas de danger avéré, il est toujours possible de supprimer la cible (donc le risque) et *in fine* de valoriser les sédiments et/ou requalifier un ancien site de stockage.

Conclusion

A l'issue de ce travail, quelles conclusions tirer de ces résultats ? Les métaux présents dans les sols issus de sédiments de dragage présentent-ils un risque pour l'environnement et les populations ? Les disponibilités environnementales et toxicologiques évoluent-elles au cours du temps ? Quelles conséquences en termes de gestion à terre des sédiments fluviaux ?

Avant toute chose, il est nécessaire de rappeler que la notion de risque fait intervenir des dangers, des voies d'exposition et des cibles. Sans l'une de ces trois composantes le risque n'existe pas. Dans un souci de précaution, les disponibilités environnementales et toxicologiques des contaminations métalliques (Cd, Pb et Zn) des sols issus de matériaux de dragage ont été estimés principalement au moyen d'extractions chimiques, et ce notamment en vue de mieux évaluer l'exposition des populations à différentes échelles spatiales et temporelles.

Au total, 67 échantillons ont été étudiés à la surface de sols, correspondant à 12 sites de gestion répartis dans les départements du Nord et du Pas de Calais. Ils ont été sélectionnés sur la base de leur degré de contamination et des paramètres physico-chimiques. Les résultats ont mis en évidence une forte hétérogénéité des sols laquelle induit des disponibilités environnementales et toxicologiques contrastées. A court terme, sur des sites présentant des caractéristiques physico-chimiques comparables, une augmentation des fractions disponibles des métaux a été constatée. En effet, au cours des premières années du dépôt, les conditions oxydantes induites par le ressuyage des sédiments provoquent une évolution de la distribution de Cd et Pb. Celle-ci se traduit par un déplacement des éléments liés à la fraction oxydable (matières organiques et sulfures) vers les fractions échangeables/acido-solubles et (oxy)hydroxydes de Fe et Mn. Cette évolution engendre rapidement après le dépôt des sédiments un accroissement des disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd et Pb. En revanche, sur le long terme, l'hétérogénéité des sols n'a pas permis de mettre en évidence, au sein des 12 sites étudiés, une influence de l'âge des dépôts de sédiments sur les disponibilités des métaux étudiés.

L'accroissement des disponibilités environnementales et toxicologiques observé à court terme a été confirmé par les expérimentations de vieillissement en mésocosme et au laboratoire réalisées sur le sédiment frais prélevé dans le bassin de revirement Flers-en-Escrebieux. Ces deux expérimentations ont montré que la sortie d'eau et le ressuyage des sédiments provoquent effectivement une oxydation chimique et biologique des sulfures et la dégradation des matières

organiques. Ces processus conduisent à une augmentation progressive des disponibilités environnementales et toxicologiques, plus ou moins rapide en fonction de l'élément considéré ($Pb > Cd \approx Zn$). Les concentrations en Cd, Pb et Zn mesurées dans les parties aériennes de *Lolium perenne* L. et dans la solution du sol montrent que, malgré l'augmentation des fractions potentiellement disponibles, le transfert de ces éléments reste limité. Il est à penser que ces éléments sont rapidement fixés sur de nouvelles phases telles que les carbonates, les (oxy)hydroxydes de Fe et Mn ou les matières organiques. Ces résultats ont également permis d'observer d'une part, un accroissement de l'activité microbiologique globale et d'autre part, une évolution des matières organiques laquelle se traduit par une diminution du poids moléculaire des substances organiques dissoutes. Ces constats attestent de l'existence de processus pédogénétiques au sein des sédiments fraîchement déposés. Se pose la question de la fonctionnalité des sols sur le long terme et de leur capacité à rendre un certain nombre de services écosystémiques (production de biomasse, stockage de carbone, participation au cycle biogéochimique des éléments).

Dans le cadre de la gestion à terre des sédiments de dragage fluviaux, l'ensemble des résultats met en évidence un accroissement sensible des disponibilités environnementales et sanitaires notamment durant les premières années du dépôt. Ces constats argumentent donc en faveur de l'intégration des effets du vieillissement du dépôt dans les démarches d'évaluation du risque.

A l'issue de ce travail, plusieurs perspectives de recherche peuvent être dégagées :

- D'un point de vue sanitaire, seule la voie d'exposition des populations par ingestion de particules enrichies en Cd, Pb et Zn a été étudiée. Il serait intéressant d'élargir cette étude à d'autres polluants qu'ils soient métalliques et/ou organiques. Les sédiments sont en effet connus pour présenter un mélange de polluants dont les interactions restent peu connues qu'elle que soit la matrice. De plus, d'autres voies d'exposition telles que l'inhalation ou le contact cutané devraient être intégrées dans la démarche selon la nature des polluants et les usages des sites ;
- Sur le long terme, un transfert des polluants vers la végétation n'est pas à exclure compte tenu de l'évolution de leur distribution dans les différentes fractions du sol. La modélisation du transfert Sol-Plante tenant compte de cette évolution constitue une piste de recherche pertinente tant sur le plan scientifique que sur le plan opérationnel avec pour objectifs de préciser les interactions entre les constituants du sol, les dangers environnementaux et sanitaires et proposer des modes de gestion des sites de dépôt en adéquation avec leurs usages.

Références bibliographiques

- Adamo, P., Diana A., and Mariavittoria Z. (2018) Chemical Speciation to Assess Bioavailability, Bioaccessibility and Geochemical Forms of Potentially Toxic Metals (PTMs) in Polluted Soils. *In Environmental Geochemistry*, 153–94.
- Adeleke, R., Nwangburuka, C., Oboirien, B. (2017) Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review. *South African Journal of Botany*, 108, 393-406.
- Adriano, D. C. (2001) Trace elements in terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 866pp.
- Alexander, M. (2000) Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 34, 4259-4265.
- Alloway, B. J. (2012) Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. 615pp.
- Almås, A. R., Salbu, B., Singh, B. R. (2000) Changes in Partitioning of Cadmium-109 and Zinc-65 in Soil as Affected by Organic Matter Addition and Temperature. *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1951-1958.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Revel, J.-C. (2005) Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere*, 59, 801-810.
- Andersson, S., Nilsson, S. I. (2001) Influence of pH and temperature on microbial activity, substrate availability of soil-solution bacteria and leaching of dissolved organic carbon in a mor humus. *Soil Biology and Biochemistry*, 33, 1181-1191.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C. D., Ashworth, D. J. (2007) Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil. *Chemosphere*, 68, 489-494.
- Appleton, J. D., Cave, M. R., Palumbo-Roe, B., Wragg, J. (2013) Lead bioaccessibility in topsoils from lead mineralisation and urban domains, UK. *Environmental Pollution*, 178, 278-287.
- Appleton, J. D., Cave, M. R., Wragg, J. (2012) Modelling lead bioaccessibility in urban topsoils based on data from Glasgow, London, Northampton and Swansea, UK. *Environmental Pollution*, 171, 265-272.
- Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J. (2005) The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot–Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 20, 919-931.
- Baize, D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France): Références et stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. 416pp.
- Baize, D., Tercé, M. (2002) Les éléments traces métalliques dans les sols: Approches fonctionnelles et spatiales. 578pp.
- Basta, N., Gradwohl, R. (2000) Estimation of Cd, Pb, and Zn Bioavailability in Smelter-Contaminated Soils by a Sequential Extraction Procedure. *Journal of Soil Contamination*, 9, 149-164.

Basta, N. T., Ryan, J. A., Chaney, R. L. (2005) Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Journal of Environmental Quality*, 34, 49-63.

Bataillard, P., Girondelot, B., Guérin, V., Laboudigue, A., Lions, J., Van Der Lee, J. (2008) Dynamique des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. I. Migration à l'échelle du profil. *Etude et Gestion des Sols*, 15, 7-18.

Bataillard, P., Guérin, V., Lions, J., Girondelot, B., Laboudigue, A., Van Der Lee, J., Raepsaet, C., Gallien, J.-P. (2010) Mobilité des éléments traces dans un anthroposol développé sur des sédiments de curage fortement contaminés. II. Evolution des associations élémentaires. *Etude et Gestion des Sols*, 17, 239-254.

Bataillard, P., Chevrier, B., Hoang, V. (2017) Valorisation à terre des sédiments de dragage : retour d'expérience en France et à l'international. Rapport final. BRGM/RP-67329-FR

Bergendahl, J., Grasso, D. (1998) Colloid generation during batch leaching tests: mechanics of disaggregation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 135, 193-205.

Berner, R. A. (1980) Early Diagenesis: A Theoretical Approach. 260pp.

Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P., Boughriet, A. (2002) Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 167-181.

Bolan, N. S., Naidu, R., Mahimairaja, S., Baskaran, S. (1994) Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. *Biology and Fertility of Soils*, 18, 311-319.

Bonnet, C. (2000) Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. 326pp.

Brandon, E., Oomen, A., Versantvoort, C., Rompelberg, C., Blokland, M., Sips, A. (2006) Human *in vitro* digestion models: Powerful tools to predict maximum oral (relative) bioavailability. *Conference: 14th North American Regional International society for the study of xenobiotics Meeting*,

Brandon, E. F. A., Oomen, A. G., Rompelberg, C. J. M., Versantvoort, C. H. M., van Engelen, J. G. M., Sips, A. J. A. M. (2006) Consumer product *in vitro* digestion model: Bioaccessibility of contaminants and its application in risk assessment. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 44, 161-171.

Brils, J., de Deckere, E. (2003) Sednet — An evolving network aimed at sustainable sediment management. *Journal of Soils and Sediments*, 3, 127.

Burdige, D. J. (2006) Geochemistry of Marine Sediments. 629pp.

Burge, L., Guthrie, R., Chaput-Desrochers, L. (2014) Hydrological factors affecting spatial and temporal fate of sediment in association with stream crossings of the Mackenzie Gas Pipeline. 41pp.

Burt, R., Wilson, M. A., Keck, T. J., Dougherty, B. D., Strom, D. E., & Lindahl, J. A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*, 8, 51-67.

Caboche, J., Denys, S., Feidt, C., Delalain, P., Tack, K., Rychen, G. (2010) Modelling Pb bioaccessibility in soils contaminated by mining and smelting activities. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 45, 1264-1274.

Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J. L. (2003) Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of The Total Environment*, 301, 239-250.

Calmano, W., Hong, J., Förstner, U. (1993) Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Water Science and Technology*, 28, 223-235.

Capilla, X., Schwartz, C., Bedell, J.-P., Sterckeman, T., Perrodin, Y., Morel, J.-L. (2006) Physicochemical and biological characterisation of different dredged sediment deposit sites in France. *Environmental Pollution*, 143, 106-116.

Caplat, C., Texier, H., Barillier, D., Lelievre, C. (2005) Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin*, 50, 504-511.

Cappuyns, V., Swennen, R. (2005) Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, 20, 1169-1179.

Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J. (2004) Assessment of acid neutralizing capacity and potential mobilisation of trace metals from land-disposed dredged sediments. *Science of The Total Environment*, 333, 233-247.

Carpentier, S., Moilleron, R., Beltran, C., Herve, D., Thévenot, D. (2002) Quality of dredged material in the River Seine basin (France). I. Physico-chemical properties. *Science of the total environment*, 295, 101-13.

Carrizales, L., Razo, I., Téllez-Hernández, J. I., Torres-Nerio, R., Torres, A., Batres, L. E., Cubillas, A.-C., Díaz-Barriga, F. (2006) Exposure to arsenic and lead of children living near a copper-smelter in San Luis Potosi, Mexico: Importance of soil contamination for exposure of children. *Environmental Research*, 101, 1-10.

Carroll, S. A., O'Day, P. A., Piechowski, M. (1998) Rock–Water Interactions Controlling Zinc, Cadmium, and Lead Concentrations in Surface Waters and Sediments, U.S. Tri-State Mining District. 2. Geochemical Interpretation. *Environmental Science & Technology*, 32, 956-965.

Casteel, S. W., Cowart, R. P., Weis, C. P., Braton, W. J., Guzman, R. E., Starost, M. F., Payne, J. T., Stockham, S. L., Becker, S. V., Drexler, J. W., Turk, J. R. (1997) Bioavailability of Lead to Juvenile Swine Dosed with Soil from the Smuggler Mountain NPL Site of Aspen, Colorado. *Toxicological Sciences*, 36, 177-187.

Cave, M. R., Vane, C. H., Kim, A., Moss-Hayes, V. L., Wragg, J., Richardson, C. L., Harrison, H., Paul Nathanail, C., Thomas, R., Wills, G. (2015) Measurement and modelling of the ingestion bioaccessibility of polyaromatic hydrocarbons in soils. *Environmental Technology & Innovation*, 3, 35-45.

Chen, S. B., Ma, Y. B., Chen, L., Xian, K. (2010) Adsorption of aqueous Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions by nano-hydroxyapatite: Single- and multi-metal competitive adsorption study. *Geochemical Journal*, 44, 233-239.

Chen, Z. S., Lee, G. J., Liu, J. C. (2000) The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, 41, 235-242.

Claret, F., Schäfer, T., Bauer, A., Buckau, G. (2003) Generation of humic and fulvic acid from Callovo-Oxfordian clay under high alkaline conditions. *Science of The Total Environment*, 317, 189-200.

Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V. (2008) Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317, 402-408.

Courchesne, F., Savoie, S., Dufresne, A. (1995) Effects of air-drying on the measurement of soil pH in acidic forest soils of Quebec, Canada. *Soil Science*, 160, 56-68.

Crosnier, J., Delolme, C. (2002) Infiltration de l'eau pluviale : Influence des alternances de dessiccation/rehumectation sur le transfert du zinc en colonnes de sol. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*.

Dabin, C., Guignonnet-sergent, A., Algros, Charissou, A.M. RECORD, Biodisponibilité et Bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués. Etat des connaissances et pistes de recherche, 2012, 259 p, n°10-0671/1A

Dagois, R., Schwartz, C., Coussy, S., Lorgeoux, C., Ouvrard, S., Faure, P. (2015) Climatic influence on mobility of organic pollutants in Technosols from contrasted industrial activities. *Journal of Soils and Sediments*, 16, 1306-1315.

De Jonge, M., Teuchies, J., Meire, P., Blust, R., Bervoets, L. (2012) The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: Effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. *Water Research*, 46, 2205-2214.

DeNovio, N., Saiers, J., Ryan, J. (2004) Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions. *Vadose Zone Journal*, 3, 338-351.

Denys, S., Caboche, J., Tack, K., Delalain, P. (2007) Bioaccessibility of lead in high carbonate soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 1331-1339.

Denys, S., Tack, K., Caboche, J., Delalain, P. (2009) Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids. *Chemosphere*, 74, 711-716.

Dermatas, D., Cao, X., Tsaneva, V., Shen, G., Grubb, D. G. (2006) Fate and behavior of metal(loid) contaminants in an organic matter-rich shooting range soil: Implications for remediation. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus*, 6, 143-155.

Douay, F., Pruvot, C., Roussel, H., Ciesielski, H., Fourier, H., Proix, N., Waterlot, C. (2008) Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188, 247-260.

Drexler, J. W., Brattin, W. J. (2007) An *in vitro* procedure for estimation of lead relative bioavailability: With validation. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 13, 383-401.

Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G. (2009) Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of The Total Environment*, 407, 3972-3985.

Du Laing, G., Vanthuyne, D. R. J., Vandecasteele, B., Tack, F. M. G., Verloo, M. G. (2007) Influence of hydrological regime on pore water metal concentrations in a contaminated sediment-derived soil. *Environmental Pollution*, 147, 615-625.

Duchaufour, P. (1995) *Pedologie: sol, végétation, environnement*. 324pp.

Duchaufour, P., Faivre, P., Poulénard, J., Houot, S., Gury, M. (2018) *Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement*. 352pp.

Duggan, M. J., Inskip, M. J. (1985) Childhood exposure to lead in surface dust and soil: a community health problem. *Public Health Reviews*, 13, 1-54.

- Dzombak, D. A., Morel, F. M. M. (1990) Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. 430pp.
- Eggleton, J., Thomas, K. V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30, 973-980.
- Emerson, S., Widmer, G. (1978) Early diagenesis in anaerobic lake sediments—II. Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of iron phosphate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1307-1316.
- Evangelou, V. P., Zhang, Y. L. (1995) A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25, 141-199.
- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. (2007) Framework for metals risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68, 145-227.
- Fierer, N., Schimel, J. P. (2002) Effects of drying–rewetting frequency on soil carbon and nitrogen transformations. *Soil Biology and Biochemistry*, 34, 777-787.
- Förstner, U. (1987) Sediment-associated contaminants — an overview of scientific bases for developing remedial options. *Hydrobiologia*, 149, 221-246.
- Förstner, U., Wittmann, G. T. W. (1983) Metal pollution in the aquatic environment. 486pp.
- Freeman, G. B., Dill, J. A., Johnson, J. D., Kurtz, P. J., Parham, F., Matthews, H. B. (1996) Comparative absorption of lead from contaminated soil and lead salts by weanling Fischer 344 rats. *Fundamental and Applied Toxicology*, 33, 109-119.
- Ghayoraneh, M., Qishlaqi, A. (2017) Concentration, distribution and speciation of toxic metals in soils along a transect around a Zn/Pb smelter in the northwest of Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 180, 1-14.
- Giller, K. E., Witter, E., Mcgrath, S. P. (1998) Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. *Soil Biology and Biochemistry*, 30, 1389-1414.
- Glorennec, P. (2006) Analysis and reduction of the uncertainty of the assessment of children's lead exposure around an old mine. *Environmental Research*, 100, 150-158.
- Gombert, S., Galsomiès, L., Leblond, S. (2012) Pollution atmosphérique par les métaux - Biosurveillance des retombées: Biosurveillance des retombées. 117pp.
- Grayston, S. J., Vaughan, D., Jones, D. (1997) Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. *Applied Soil Ecology*, 5, 29-56.
- Green, V. S., Stott, D. E., Diack, M. (2006) Assay for fluorescein diacetate hydrolytic activity: Optimization for soil samples. *Soil Biology and Biochemistry*, 38, 693-701.
- Guo, W., Stedmon, C. A., Han, Y., Wu, F., Yu, X., Hu, M. (2007) The conservative and non-conservative behavior of chromophoric dissolved organic matter in Chinese estuarine waters. *Marine Chemistry*, 107, 357-366.
- Hafsteinsdóttir, E. G., Camenzuli, D., Rocavert, A. L., Walworth, J., Gore, D. B. (2015) Chemical immobilization of metals and metalloids by phosphates. *Applied Geochemistry*, 59, 47-62.

Hamel, S. C., Buckley, B., Liroy, P. J. (1998) Bioaccessibility of metals in soils for different liquid to solid ratios in synthetic gastric fluid. *Environmental Science & Technology*, 32, 358-362.

Hammer, D., & Keller, C. (2002). Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. *Journal of Environmental Quality*, 31, 1561–1569.

Han, F. X., Banin, A. (1995) Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: The carbonate dissolution step. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 26, 553-576.

Hawley, J. K. (1985) Assessment of health risk from exposure to contaminated soil. *Risk Analysis*, 5, 289-302.

Hayet, A., Deram, A., Bohain, D. (2017) Contexte et cadre réglementaire de la gestion des sédiments de dragage. *Impacts écologiques de sédiments pollués extraits et déposés en milieux terrestres. Etat des connaissances et évaluation des risques pour les écosystèmes*, 4-6.

Honma, T., Ohba, H., Makino, T., Ohyama, T. (2015) Relationship between cadmium fractions obtained by sequential extraction of soil and the soil properties in contaminated and uncontaminated paddy soils. *Journal of Chemistry*, 2015, 9pp.

Hooda, P. (2010) Trace Elements in Soils. 619pp.

Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., Carignan, R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, 13, 213-233.

Huguet, S., Isaure, M.-P., Bert, V., Laboudigue, A., Proux, O., Flank, A.-M., Vantelon, D., Sarret, G. (2015) Fate of cadmium in the rhizosphere of *Arabidopsis halleri* grown in a contaminated dredged sediment. *Science of The Total Environment*, 536, 468-480.

Hunt, J. F., Ohno, T. (2007) Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 2121-2128.

Hursthouse, A. S. (2001) The relevance of speciation in the remediation of soils and sediments contaminated by metallic elements--an overview and examples from Central Scotland, UK. *Journal of environmental monitoring*, 3, 49-60.

Isaure, M.-P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocellier, P., Lamble, G., Hazemann, J.-L., Chateigner, D. (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1549–1567.

Isaure, M.-P., Manceau, A., Geoffroy, N., Laboudigue, A., Tamura, N., Marcus, M. A. (2005) Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 1173-1198.

Janus, A., Waterlot, C., Heymans, S., Deboffe, C., Douay, F., Pelfrène, A. (2018) Do biochars influence the availability and human oral bioaccessibility of Cd, Pb, and Zn in a contaminated slightly alkaline soil? *Environmental Monitoring and Assessment*, 190,

Janusz, G., Pawlik, A., Sulej, J., Świdarska-Burek, U., Jarosz-Wilkolażka, A., Paszczyński, A. (2017) Lignin degradation: microorganisms, enzymes involved, genomes analysis and evolution. *FEMS Microbiology Reviews*, 41, 941-962.

Juan, Y., Jiang, N., Tian, L., Chen, X., Sun, W., Chen, L. (2018) Effect of freeze-thaw on a midtemperate soil bacterial community and the correlation network of its members. *BioMed Research International*, 2018, 1-13.

Kadhun, S. A., Ishak, M. Y., Zulkifli, S. Z., Hashim, R. B. (2017) Investigating geochemical factors affecting heavy metal bioaccessibility in surface sediment from Bernam River, Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 12991-13003.

Keshavarzifard, M., Moore, F., Sharifi, R. (2019) The influence of physicochemical parameters on bioavailability and bioaccessibility of heavy metals in sediments of the intertidal zone of Asaluyeh region, Persian Gulf, Iran. *Geochemistry*, 79, 178-187.

Kim, C., Lee, Y., Ong, S. K. (2003) Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils. *Chemosphere*, 51, 845-853.

Kim, J. I. (1994) Actinide Colloids in Natural Aquifer Systems. *MRS Bulletin*, 19, 47-53.

King, R. F., Royle, A., Putwain, P. D., Dickinson, N. M. (2006) Changing contaminant mobility in a dredged canal sediment during a three-year phytoremediation trial. *Environmental Pollution*, 143, 318-326.

Koch, I., Reimer, K. J., Bakker, M. I., Basta, N. T., Cave, M. R., Denys, S., Dodd, M., Hale, B. A., Irwin, R., Lowney, Y. W., Moore, M. M., Paquin, V., Rasmussen, P. E., Repaso-Subang, T., Stephenson, G. L., Siciliano, S. D., Wragg, J., Zagury, G. J. (2013) Variability of bioaccessibility results using seventeen different methods on a standard reference material, NIST 2710. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 48, 641-655.

Lacal, J., da Silva, M. P., García, R., Sevilla, M. T., Procopio, J. R., Hernández, L. (2003) Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environmental Pollution*, 124, 291-305.

Lee, B.-G., Griscom, S. B., Lee, J.-S., Choi, H. J., Koh, C.-H., Luoma, S. N., Fisher, N. S. (2000) Influences of Dietary Uptake and Reactive Sulfides on Metal Bioavailability from Aquatic Sediments. *Science*, 287, 282-284.

Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Baraud, F. (2012) Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 116-117, 51-59.

Lesven, L. (2008) Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. *Université des Sciences et Technologies de Lille*, 246pp.

Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O., Boughriet, A. (2010) On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry*, 25, 1361-1373.

Liénard, A., Colinet, G. (2014) Synthèse bibliographique sur la mobilité des éléments traces dans les sols et l'utilisation de la stabilisation physico-chimique comme technique de gestion in situ des sites contaminés. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 18, 273-289.

Lions, J., Guérin, V., Bataillard, P., van der Lee, J., Laboudigue, A. (2010) Metal availability in a highly contaminated, dredged-sediment disposal site: Field measurements and geochemical modeling. *Environmental Pollution*, 158, 2857-2864.

Lions, J., Lee, J. v. d., Guérin, V., Bataillard, P., Laboudigue, A. (2007) Zinc and cadmium mobility in a 5-year-old dredged sediment deposit: Experiments and modelling. *Journal of Soils and Sediments*, 7, 207-215.

Liu, H., Pourret, O., Guo, H., Bonhoure, J. (2017) Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Applied Geochemistry*, 87, 158-166.

Lors, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A. (2004) Effects of bacterial activities on the release of heavy metals from contaminated dredged sediments. *Chemosphere*, 56, 619-630.

Lou, T., Xie, H. (2006) Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 65, 2333-2342.

Luo, X.-s., Yu, S., Li, X.-d. (2012) The mobility, bioavailability, and human bioaccessibility of trace metals in urban soils of Hong Kong. *Applied Geochemistry*, 27, 995-1004.

Mamindy-pajany, Y. (2018) Contribution à la gestion environnementale des sédiments marins non-immérgeables provenant de sites portuaires : Approche couplée (Géo)-chimie - Ecotoxicologie - Génie Civil. *Habilitation à diriger des recherches*, 23.

Manceau, A., Lanson, B., Drits, V. A. (2002) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2639-2663.

Manouchehri, N., Bermond, A. (2009) EDTA in Soil Science: A Review of its Application in Soil Trace Metal Studies. *Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology*, 1-15.

Manouchehri, N., Nguyen, T. M. L., Besancon, S., Le, L. A., Bermond, A. (2014) Use of sequential, single and kinetic extractive schemes to assess cadmium (Cd) and lead (Pb) availability in vietnamese urban soils. *American Journal of Analytical Chemistry*, 05, 1214-1227.

Marseille, F., Tiffreau, C., Laboudigue, A., Lecomte, P. (2000) Impact of vegetation on the mobility and bioavailability of trace elements in a dredged sediment deposit: a greenhouse study. *Agronomie*, 20, 547-556.

Martinez-Mena, M., Rogel, J. A., Albaladejo, J., Castillo, V. M. (2000) Influence of vegetal cover on sediment particle size distribution in natural rainfall conditions in a semiarid environment. *Catena*, 38, 175-190.

Martínez-Sánchez, M. J., Martínez-López, S., Martínez-Martínez, L. B., Pérez-Sirvent, C. (2013) Importance of the oral arsenic bioaccessibility factor for characterising the risk associated with soil ingestion in a mining-influenced zone. *Journal of Environmental Management*, 116, 10-17.

Meers, E., Lamsal, S., Vervaeke, P., Hopgood, M., Lust, N., Tack, F. M. G. (2005) Availability of heavy metals for uptake by *Salix viminalis* on a moderately contaminated dredged sediment disposal site. *Environmental Pollution*, 137, 354-364.

Mercier, F., Moulin, V., Guittet, M. J., Barré, N., Gautier-Soyer, M., Trocellier, P., Toulhoat, P. (2002) Applications of new surface analysis techniques (NMA and XPS) to humic substances. *Organic Geochemistry*, 33, 247-255.

Meuser, H. (2010) Contaminated urban soils. *Environmental pollution*, 318.

Meybeck, M., Green, P., Vörösmarty, C. (2001) A New Typology for Mountains and Other Relief Classes. *Mountain Research and Development*, 21, 34-45.

Mitchell, A., Baldwin, D. S. (1998) Effects of desiccation/oxidation on the potential for bacterially mediated P release from sediments. *Limnology and Oceanography*, 43, 481-487.

Montuelle, B. (2003) Qualité et gestion des sédiments d'eau douce. Éléments physico-chimiques et biologiques. 71pp.

Morel, J. L., Guckert, A., Chavanon, M., Mench, M. (1983) Study of the interactions between the products of root exudation and heavy metals. I. Study of a method for measuring the capacity and energy of the metallic connection of the exudates. *Acta oecologica : oecologia plantarum*, 4, 363-376.

Mustafa, G., Singh, B., Kookana, R. S. (2004) Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of pH and index cations. *Chemosphere*, 57, 1325-1333.

Nektarios, P., Petrovic, A., Steenhuis, T. (2007) Preferential flow in simulated greenhouse golf putting green profiles As affected by aeration and two soil moisture regimes. *Soil Science*, 172, 108-123.

O'Day, P. A., Carroll, S. A., Randall, S., Martinelli, R. E., Anderson, S. L., Jelinski, J., Knezovich, J. P. (2000) Metal speciation and bioavailability in contaminated estuary sediments, Alameda Naval Air Station, California. *Environmental Science & Technology*, 34, 3665-3673.

Oomen, A. G., Hack, A., Minekus, M., Zeijdner, E., Cornelis, C., Schoeters, G., Verstraete, W., Van de Wiele, T., Wragg, J., Rompelberg, C. J. M., Sips, A. J. A. M., Van Wijnen, J. H. (2002) Comparison of five in vitro digestion models to study the bioaccessibility of soil contaminants. *Environmental Science & Technology*, 36, 3326-3334.

Oomen, A. G., Janssen, P. J. C. M., Dusseldorp, A., Noorlander, C. W. (2008) Exposure to chemicals via house dust. 99pp.

Otero, X. L., Ferreira, T. O., Huerta-Díaz, M. A., Partiti, C. S. M., Souza, V., Vidal-Torrado, P., Macías, F. (2009) Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia — SP, Brazil). *Geoderma*, 148, 318-335.

Oztas, T., Fayetorbay, F. (2003) Effect of freezing and thawing processes on soil aggregate stability. *Catena*, 52, 1-8.

Panfili, F., Manceau, A., Sarret, G., Spadini, L., Kirpichtchikova, T., Bert, V., Laboudigue, A., Marcus, M. A., Ahamdach, N., Libert, M.-F. (2005) The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2265-2284.

Panikov, N. S. (2016) Kinetics of Microbial Processes. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*,

Pascaud, G., Leveque, T., Soubrand, M., Boussen, S., Joussein, E., Dumat, C. (2014) Environmental and health risk assessment of Pb, Zn, As and Sb in soccer field soils and sediments from mine tailings: solid speciation and bioaccessibility. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21, 4254-4264.

Paustenbach, D. (2000) The practice of exposure assessment: A state-of-the-art review. *Journal of toxicology and environmental health. Part B, Critical reviews*, 3, 179-291.

Pédro, G. (1984) La genèse des argiles pédologiques. Ses implications minéralogiques, physico-chimiques et hydriques. *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires*, 37, 333-347.

Peijnenburg, W. J. G. M., Jager, T. (2003) Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 63-77.

Pelfrêne, A., Kleckerová, A., Pourrut, B., Nsanganwimana, F., Douay, F., Waterlot, C. (2015) Effect of *Miscanthus* cultivation on metal fractionation and human bioaccessibility in metal-contaminated soils: comparison between greenhouse and field experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 3043-3054.

Pelfrêne, A., Waterlot, C., Douay, F. (2011) *In vitro* digestion and DGT techniques for estimating cadmium and lead bioavailability in contaminated soils: Influence of gastric juice pH. *Science of The Total Environment*, 409, 5076-5085.

Pelfrêne, A., Waterlot, C., Douay, F. (2013) Influence of land use on human bioaccessibility of metals in smelter-impacted soils. *Environmental Pollution*, 178, 80-88.

Pelfrêne, A., Waterlot, C., Mazzuca, M., Nisse, C., Cuny, D., Richard, A., Denys, S., Heyman, C., Roussel, H., Bidar, G., Douay, F. (2012) Bioaccessibility of trace elements as affected by soil parameters in smelter-contaminated agricultural soils: A statistical modeling approach. *Environmental Pollution*, 160, 130-138.

Perelo, L. W. (2010) Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 81-89.

Piou, S., Bataillard, P., Laboudigue, A., Féraud, J.-F., Masfaraud, J.-F. (2009) Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a Zn and Cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*, 109, 712-720.

Poggio, L., Vrscaj, B., Schulin, R., Hepperle, E., Ajmone Marsan, F. (2009) Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environmental Pollution*, 157, 680-689.

Porter, S. K., Scheckel, K. G., Impellitteri, C. A., Ryan, J. A. (2004) Toxic Metals in the Environment: Thermodynamic Considerations for Possible Immobilization Strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 495-604.

Qin, F., Shan, X.-q., Wei, B. (2004) Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils. *Chemosphere*, 57, 253-263.

Quevauviller, P. (1998) Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis: II. Certified reference materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17, 632-642.

Ramade, F. (1998) Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau: biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. 786pp.

Ramírez-Pérez, A. M., de Blas, E., García-Gil, S. (2017) Sulfur, Iron, and Manganese Speciation in Anoxic Sediments with Methane (Ría de Vigo, NW Spain). *CLEAN – Soil, Air, Water*, 45, 1600700.

Rebischung F., Lefebvre G. Valorisation de sédiments en technique routière - GT1 : Evaluation de la dangerosité : proposition de seuils et confrontation à des données françaises, rapport INERIS-DRC-16-149793-00431B. 2017.

RECORD. (2017) Impacts écologiques de sédiments pollués extraits et déposés en milieux terrestres. Etat des connaissances et évaluation des risques pour les écosystèmes, 308p, n°14-1023/1A

Reis, A. P., Patinha, C., Wragg, J., Dias, A. C., Cave, M., Sousa, A. J., Costa, C., Cachada, A., Ferreira da Silva, E., Rocha, F., Duarte, A. (2014) Geochemistry, mineralogy, solid-phase

fractionation and oral bioaccessibility of lead in urban soils of Lisbon. *Environmental Geochemistry and Health*, 36, 867-881.

Ren, J., Williams, P. N., Luo, J., Ma, H., Wang, X. (2015) Sediment metal bioavailability in Lake Taihu, China: evaluation of sequential extraction, DGT, and PBET techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12919-12928.

Rodrigues, S. M., Cruz, N., Carvalho, L., Duarte, A. C., Pereira, E., Boim, A. G. F., Alleoni, L. R. F., Römkens, P. F. A. M. (2018) Evaluation of a single extraction test to estimate the human oral bioaccessibility of potentially toxic elements in soils: Towards more robust risk assessment. *Science of The Total Environment*, 635, 188-202.

Rodrigues, S. M., Cruz, N., Coelho, C., Henriques, B., Carvalho, L., Duarte, A. C., Pereira, E., Römkens, P. F. A. M. (2013) Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. *Environmental Pollution*, 183, 234-242.

Roosa, S., Prygiel, E., Lesven, L., Wattiez, R., Gillan, D., Ferrari, B. J. D., Criquet, J., Billon, G. (2016) On the bioavailability of trace metals in surface sediments: a combined geochemical and biological approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 10679-10692.

Rothe, M., Kleeberg, A., Hupfer, M. (2016) The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments. *Earth-Science Reviews*, 158, 51-64.

Roussel, H., Waterlot, C., Pelfrêne, A., Pruvot, C., Mazzuca, M., Douay, F. (2010) Cd, Pb and Zn Oral Bioaccessibility of Urban Soils Contaminated in the Past by Atmospheric Emissions from Two Lead and Zinc Smelters. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, 945-954.

Ruby, M. V. (2004) Bioavailability of Soil-Borne Chemicals: Abiotic Assessment Tools. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 10, 647-656.

Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C. M. (1996) Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environmental Science & Technology*, 30, 422-430.

Ruby, M. V., Schoof, R., Brattin, W., Goldade, M., Post, G., Harnois, M., Mosby, D. E., Casteel, S. W., Berti, W., Carpenter, M., Edwards, D., Cragin, D., Chappell, W. (1999) Advances in evaluating the oral bioavailability of inorganics in soil for use in human health risk assessment. *Environmental Science & Technology*, 33, 3697-3705.

Santos, L., Santos, E. B. H., Dias, J. M., Cunha, A., Almeida, A. (2014) Photochemical and microbial alterations of DOM spectroscopic properties in the estuarine system Ria de Aveiro. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 13, 1146-1159.

Scarciglia, F., Le Pera, E., Critelli, S. (2005) Weathering and pedogenesis in the Sila Grande Massif (Calabria, South Italy): From field scale to micromorphology. *Catena*, 61, 1-29.

Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M., Matejka, G. (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.

Shougrakpam, S., Sarkar, R., Dutta, S. (2010) An experimental investigation to characterise soil macroporosity under different land use and land covers of northeast India. *Journal of Earth System Science*, 119, 655-674.

Shuman, L. M. (1985). Fractionation method for soil microel-ements. *Soil Science*, 140, 11-22.

Sialelli, J., Urquhart, G. J., Davidson, C. M., Hursthouse, A. S. (2010) Use of a physiologically based extraction test to estimate the human bioaccessibility of potentially toxic elements in urban soils from the city of Glasgow, UK. *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 517-527.

Simpson, S. L., Angel, B. M., Jolley, D. F. (2019) Metal equilibration and bioavailability in laboratory-contaminated (spiked) sediments used for the development of whole-sediment toxicity tests. *Regional Studies in Marine Science*, 29, 100705.

Simpson, S. L., Apte, S. C., Batley, G. E. (1998) Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science & Technology*, 32, 620-625.

Singh, S. P., Tack, F. M., Verloo, M. G. (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, 102, 313–328.

Singh, S. P., Tack, F. M. G., Verloo, M. G. (1996) Solid-phase distribution of heavy metals as affected by single reagent extraction in dredged sediment derived surface soils. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 8, 37-43.

Sposito, G. (2008) *The Chemistry of Soils*. 342pp.

Stanek Iii, E. J., Calabrese, E. J., Xu, B. (2012) Meta-analysis of mass-balance studies of soil ingestion in children. *Risk Analysis: An Official Publication of the Society for Risk Analysis*, 32, 433-447.

Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., Hodson, M. E. (2001) Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114, 407–413.

Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourier, H., Proix, N. (2007) Référentiel Pédogéochimique du Nord-Pas de Calais: Méthode et principaux résultats. *Etude et Gestion des Sols*, 14, 153-168.

Stewart, M. A., Jardine, P. M., Barnett, M. O., Mehlhorn, T. L., Hyder, L. K., McKay, L. D. (2003) Influence of soil geochemical and physical properties on the sorption and bioaccessibility of chromium(III). *Journal of Environmental Quality*, 32, 129-137.

Swartjes, F. A. (2015) Human health risk assessment related to contaminated land: state of the art. *Environmental Geochemistry and Health*, 37, 651-673.

Tack, F. M., Callewaert, O. W. J. J., Verloo, M. G. (1996) Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environmental pollution*, 91, 199–208.

Tack, F. M., Lapauw, F., Verloo, M. G. (1997) Determination and fractionation of sulphur in a contaminated dredged sediment. *Talanta*, 44, 2185–2192.

Tack, F. M. G., Singh, S. P., Verloo, M. G. (1998) Heavy metal concentrations in consecutive saturation extracts of dredged sediment derived surface soils. *Environmental pollution*, 103, 109–115.

Tack, F. M. G., Vandecasteele, B. (2008) Cycling and ecosystem impact of metals in contaminated calcareous dredged sediment-derived soils (Flanders, Belgium). *Science of The Total Environment*, 400, 283-289.

Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., Sutton, D. J. (2012) Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101, 133-164.

Tessier, D. (1994) Rôle de l'eau sur les propriétés physiques des sols. *Science et changements planétaires / Sécheresse*, 5, 143-150.

Unda-Calvo, J., Martínez-Santos, M., Ruiz-Romera, E. (2017) Chemical and physiological metal bioaccessibility assessment in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment: Harmonization of PBET, TCLP and BCR sequential extraction methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 260-270.

Van Damme, A., Degryse, F., Smolders, E., Sarret, G., Dewit, J., Swennen, R., Manceau, A. (2010) Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et cosmochimica acta*, 74, 3707–3720.

Van de Wiele, T. R., Oomen, A. G., Wragg, J., Cave, M., Minekus, M., Hack, A., Cornelis, C., Rempelberg, C. J. M., De Zwart, L. L., Klinck, B., Van Wijnen, J., Verstraete, W., Sips, A. J. A. M. (2007) Comparison of five in vitro digestion models to in vivo experimental results: lead bioaccessibility in the human gastrointestinal tract. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42, 1203-1211.

Vandecasteele, B. (2003) Temporal-spatial trends in heavy metal contents in sediment-derived soils along the Sea Scheldt river (Belgium). *Environmental Pollution*, 122, 7-18.

Vandecasteele, B., De Vos, B., Tack, F. M. (2002) Heavy metal contents in surface soils along the Upper Scheldt river (Belgium) affected by historical upland disposal of dredged materials. *Science of the Total Environment*, 290, 1–14.

Vandecasteele, B., Samyn, J., De Vos, B., Muys, B. (2008) Effect of tree species choice and mineral capping in a woodland phytostabilisation system: A case-study for calcareous dredged sediment landfills with an oxidised topsoil. *Ecological Engineering*, 32, 263-273.

Vansimaey, C., (2011) Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage : approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. Thèse

Vauléon, C., Tiffreau, C., Laboudigue, A. (2001) Migration des polluants métalliques : cas d'un dépôt de sédiments contaminés sur un sol non pollué. *La Houille Blanche*, 48-52.

Vega, F. A., Andrade, M. L., Covelo, E. F. (2010) Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 522-533.

Velimirović, M. B., Prica, M. D., Dalmacija, B. D., Rončević, S. D., Dalmacija, M. B., Bečelić, M. D., Tričković, J. S. (2011) Characterisation, Availability, and Risk Assessment of the Metals in Sediment after Aging. *Water, Air, & Soil Pollution*, 214, 219-229.

Vervaeke, P., Luyssaert, S., Mertens, J., Meers, E., Tack, F. M. G., Lust, N. (2003) Phytoremediation prospects of willow stands on contaminated sediment: a field trial. *Environmental Pollution*, 126, 275-282.

Voroney, P., Safadoust, A., Mahboubi, A., Mosaddeghi, M. R., Gharabaghi, B., Unc, A. (2012) Effect of regenerated soil structure on unsaturated transport of *Escherichia coli* and bromide. *Journal of Hydrology*, 80, 430-431.

Wang, L., D'Odorico, P. (2013) Decomposition and Mineralization. *Encyclopedia of Ecology*, 280-285.

Warren, S. D. (2003) Synopsis: Influence of Biological Soil Crusts on Arid Land Hydrology and Soil Stability. *Biological Soil Crusts: Structure, Function, and Management*, 349-360.

Watanabe, K., Kugisaki, Y. (2017) Effect of macropores on soil freezing and thawing with infiltration. *Hydrological Processes*, 31, 270-278.

Waterlot, C., Bidar, G., Pruvot, C., Douay, F. (2012) Effects of grinding and shaking on Cd, Pb and Zn distribution in anthropogenically impacted soils. *Talanta*, 98, 185-196.

Waterlot, C., Douay, F., Pelfrêne, A. (2017) Chemical Availability of Cd, Pb and Zn in Anthropogenically Polluted Soil: Assessing the Geochemical Reactivity and Oral Bioaccessibility. *Pedosphere*, 27, 616-629.

Wixson, B. G., Davies, B. E. (1994) Guidelines for lead in soil. Proposal of the Society for Environmental Geochemistry and Health. *Environmental Science & Technology*, 28, 26A-31A.

Wragg, J., Cave, M. (2012) Assessment of a geochemical extraction procedure to determine the solid phase fractionation and bioaccessibility of potentially harmful elements in soils: A case study using the NIST 2710 reference soil. *Analytica Chimica Acta*, 722, 43-54.

Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., Van de Wiele, T. (2011) An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Science of The Total Environment*, 409, 4016-4030.

Wragg, J., Klinck, B. (2007) The bioaccessibility of lead from Welsh mine waste using a respiratory uptake test. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 42, 1223-1231.

Xia, K., Bleam, W., Helmke, P. A. (1997) Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2223-2235.

Xu, Y., Boonfueng, T., Axe, L., Maeng, S., Tyson, T. (2006) Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 28-40.

Yamamoto, N., Takahashi, Y., Yoshinaga, J., Tanaka, A., Shibata, Y. (2006) Size distributions of soil particles adhered to children's hands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 51, 157-163.

Yang, J.-K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., Brooks, S. C. (2003) Factors controlling the bioaccessibility of arsenic (V) and lead (II) in soil. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 12, 165-179.

Yang, Y., Li, Y., Zhang, J. (2016) Chemical speciation of cadmium and lead and their bioavailability to cole (*Brassica campestris* L.) from multi-metals contaminated soil in northwestern China. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 28, 33-41.

Zaidi, B. R., Imam, S. H. (2008) Biodegradability. *Encyclopedia of Ecology*, 357-366.

Zeng, G., Wan, J., Huang, D., Hu, L., Huang, C., Cheng, M., Xue, W., Gong, X., Wang, R., Jiang, D. (2017) Precipitation, adsorption and rhizosphere effect: The mechanisms for Phosphate-induced Pb immobilization in soils—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 354-367.

Zhang, C., Yu, Z.-g., Zeng, G.-m., Jiang, M., Yang, Z.-z., Cui, F., Zhu, M.-y., Shen, L.-q., Hu, L. (2014) Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environment International*, 73, 270-281.

Zhou, H., Guo, J., Li, P., Fan, T., Zhang, D., Ye, J. (2013) Leaf-architected 3D hierarchical artificial photosynthetic system of perovskite titanates towards CO₂ photoreduction into hydrocarbon fuels. *Scientific Reports*, 3, 1667.

Zhu, X., Yang, F., Wei, C., Liang, T. (2016) Bioaccessibility of heavy metals in soils cannot be predicted by a single model in two adjacent areas. *Environmental Geochemistry and Health*, 38, 233-241.

Résumé

Le curage des canaux, rendu nécessaire pour assurer la navigation fluviale et limiter les inondations, engendre des quantités considérables de sédiments parfois fortement contaminés, notamment dans des régions anciennement industrialisées et fortement peuplées. Considérés comme des déchets d'un point de vue réglementaire et compte tenu de leur contamination, ces sédiments sont stockés dans des sites de gestion. 183 sites ont été recensés dans les départements du Nord et du Pas de Calais. Après ressuyage des sédiments mis à terre, une végétation spontanée se développe sur ces dépôts lesquels sont soumis à des processus pédogénétiques. Au fil du temps, ces sites peuvent présenter un intérêt pour le public dans une région en manque d'espaces verts. Se pose alors les questions des risques environnementaux et sanitaires que présentent les polluants métalliques dans ces dépôts. Pour les populations, la principale voie d'exposition réside dans l'ingestion de particules de sédiments. Dans le présent travail, ont été étudiées à différentes échelles spatio-temporelles les disponibilités environnementales et toxicologiques de Cd, Pb et Zn et ceci, au moyen d'extractions chimiques. Ces investigations ont été réalisées sur 12 sites représentatifs de par leur répartition spatiale et l'âge des dépôts. Elles ont été complétées au moyen de mésocosme et d'une simulation au laboratoire pour d'une part, expérimenter en conditions semi-contrôlées et d'autre part, évaluer le comportement des polluants sur le moyen terme. Les résultats ont montré une grande variabilité des paramètres physico-chimiques des sols et des différences notables des disponibilités des métaux étudiés quelle que soit l'échelle spatiale considérée. Au cours du temps, l'oxydation des sédiments provoque une augmentation de la mobilité des métaux et donc des dangers qu'ils présentent et qu'il conviendrait d'intégrer dans l'évaluation des risques réalisée préalablement aux opérations de dragage.

Mots clés : sédiments dragués, néosols, métaux, bioaccessibilité orale, disponibilité orale, vieillissement

Abstract

The maintenance of waterways, made necessary to ensure fluvial navigation and limit flooding, generates considerable amounts of sediments, sometimes highly contaminated, particularly in formerly industrialized and heavily populated regions. Considered as waste from a regulatory point of view and given their contamination, these sediments are stored in management sites. 183 sites have been identified in the North of France. After dewatering of sediments put on land, spontaneous vegetation develops on these deposits, which are subjected to pedogenetic processes. Over time, these sites may be of interest to the public in a region lacking green space. This raises questions about the environmental and health risks posed by metal pollutants in these sites. For population, the main route of exposure is through the ingestion of sediment particles. In this work, the environmental and toxicological availabilities of Cd, Pb and Zn were studied at different spatial and temporal scales by using chemical extractions. These investigations were carried out on 12 sites representative in terms of their spatial distribution and the age of the deposits. They were supplemented by mesocosms and laboratory simulation to experiment under semi-controlled conditions and to evaluate the behaviour of pollutants in the foreseeable future. The results showed a high variability in the physicochemical parameters of the soils and significant differences in the availability of the metals studied, whatever the spatial scale considered. Over time, sediment oxidation causes an increase in the mobility of metals and therefore in the hazards they present, which should be included in the risk assessment carried out prior to dredging operations.

Keywords: dredged sediment, neosol, metals, oral bioaccessibility, environmental availability, aging