

INSTITUT PASTEUR DE LILLE

SERVICE EAUX-ENVIRONNEMENT

---

EVOLUTION DES DEBLAIS DE DRAGAGES

DANS L'ENVIRONNEMENT MARIN

ETUDE IN-VITRO

J.C. L'HOPITAULT

P. THOMAS

J.M. DELATTRE

## SOMMAIRE

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>METHODES D'ANALYSE</u>	
1 - Caractérisation de la vase étudiée	4
2 - Dosage des métaux totaux particuliers	5
3 - Dosage des métaux dissous	5
4 - Extraction sélective des métaux (spéciation)	5
5 - Pesticides organochlorés et PCB	7
6 - Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA)	7
<u>PRELEVEMENT ET CARACTERISTIQUES DU SEDIMENT ETUDIE</u>	
1 - Prélèvements	9
2 - Caractéristiques de la vase étudiée	9
3 - Essais réalisés sur la vase D6	10
<u>EVOLUTION IN VITRO D'UNE VASE PORTUAIRE-PILOTE "FERME"</u>	
1 - Protocole expérimental	11
2 - Evolution des métaux	12
2-1) Evolution globale	13
2-2) Evolution des différentes formes métalliques	16
3 - Evolution des micropolluants organiques	17
<u>EVOLUTION IN VITRO D'UNE VASE PORTUAIRE-PILOTE "OUVERT"</u>	
1 - Protocole expérimental	19
2 - Evolution des métaux	20
2-1) Evolution globale	20
2-2) Evolution des différentes formes métalliques	21
3 - Evolution des micropolluants organiques	24
3-1) Pesticides organochlorés	24
3-2) Autres micropolluants organiques	24
4 - Comparaison des deux essais d'aération à 20° C	25
Déterminations complémentaires	
4-1) Influence des matières organiques	26
4-1-1) Mesure de la capacité de complexation des matières humiques sédimentaires	26
4-1-2) Résultats	27
4-2) Influence de microorganismes	27
4-3) Rôle des équilibres calcocarboniques	28
4-4) Conclusion partielle	29

	<u>Page</u>
<u>PREVISION DU COMPORTEMENT D'UN DEBLAI DE DRAGAGE</u>	
1 - Principaux tests de mobilité des polluants	31
1-1) Extractions à l'acide	31
1-2) Extractions séquentielles ou fractionnement géochimique	31
1-3) Analyse de l'eau interstitielle du sédiment	32
1-4) Test d'"élutriation"	32
1-5) Test d'aération prolongée	32
2 - Essais d'amélioration du test d'aération	33
2-1) Oxydation par l'oxygène	34
2-2) Oxydation par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35
2-3) Résultats et discussion	35
2-3-1) Evolution des phases géochimiques	35
2-3-2) Relargage global	38
2-4) Conclusion partielle	39
<u>CONCLUSION</u>	41
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	43

## I N T R O D U C T I O N

Les précédentes études réalisées par l'Institut Pasteur de Lille dans le cadre des conventions de recherche IFREMER - REGION Nord Pas de Calais ont mis en évidence :

- Une contamination des sédiments marins et des mollusques, par des métaux lourds aux abords des trois grands ports de Boulogne, Calais et Dunkerque et de leurs dépôts de dragage (12, 25, 27, 24, 33),
- L'importance des apports de métaux lourds et de quelques micropolluants organiques lors du rejet en mer des déblais de dragages portuaires (26, 30, 31).

L'apport annuel moyen est ainsi d'environ 1500 tonnes de métaux (Pb, Cd, Zn, Cu, Hg, Ni, Cr, Mn), une tonne d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) et 0,3 t de polychlorobiphényles (PCB).

Ces flux de polluants sont élevés mais des flux comparables sont également observés, en France, pour les principaux ports de la Manche et de l'Atlantique. Les réflexions actuellement menées en France et dans le monde dans le cadre des conventions d'Oslo et de Londres conduisent toutes aux questions du devenir des polluants et de leurs effets à long terme sur les sédiments et la faune du fond (22, 39).

Trois voies peuvent être explorées pour répondre à ces questions :

### 1) APPROCHE THEORIQUE

Une meilleure connaissance de la composition des vases et des liaisons vase-polluants peut permettre d'élaborer une modélisation du comportement des micropolluants.

Toutefois et comme pour tout modèle théorique, il est nécessaire de vérifier sa validité, ce qui nécessite des expérimentations. Une telle approche est actuellement suivie par l'U.S. Army Corps of Engineers (USAE), les résultats devant être publiés cette année (1987).

Dans un domaine plus restreint, de nombreuses études ont été publiées sur les liaisons entre les micropolluants d'une part, les minéraux et les matières organiques complexantes d'autre part, sans que s'en dégage une vue globale des phénomènes.

Pour les micropolluants métalliques, les techniques d'extractions sélectives, aussi appelées fractionnement géochimique ou spéciation, apparaissent particulièrement intéressantes. Différents protocoles ont été proposés par, entre autres, Tessier (42), Forstner (40), Meguellati (29), Welté (44), Gambrell, Brannon (17).

Le nombre de protocoles proposés indique que ces techniques ne sont pas universelles. Des artéfacts ont été constatés (20, 38) qui ont conduit à des améliorations. Il n'en reste pas moins qu'il est préférable de vérifier leur validité pour le sédiment étudié (15).

Bien que chacune des phases géochimiques définies par ces techniques soit censée avoir un comportement prévisible dans un environnement donné (pH, Eh, ...), il apparaît de plus en plus qu'un sédiment forme un tout que l'on ne peut fractionner et que, finalement, le comportement d'un métal lié au sédiment est difficilement prévisible. Quant aux micropolluants organiques, la complexité des phénomènes de chimi- et physi-sorption rend risquée toute prévision.

## 2) EXPERIMENTATION IN SITU

Seul ce type d'expérimentation permet de faire intervenir les nombreux paramètres physiques, chimiques et microbiologiques. A l'usage, des difficultés apparaissent qui limitent le champ d'application de ces expériences :

- la multiplicité des sources de micropolluants ne permet pas toujours d'étudier les effets d'une seule source (dépôts en mer). Sauf utilisation de coûteux traceurs radioactifs, ce qui revient à créer volontairement une source unique et aisément repérable, les méthodes analytiques ne distinguent pas par exemple le métal lié à une particule de vase portuaire de celui fixé sur une matière en suspension naturelle.
- des études précédentes (26, 15, 11) montrent que les modifications sont lentes, à l'échelle du mois et de plus opposées dans leurs effets à ce que l'on peut constater à court terme (quelques heures à quelques jours). Les courants marins, particulièrement intenses dans le Pas de Calais, vont disperser les particules en suspension et les dépôts de déblais portuaires bien avant que les modifications des sédiments soient achevées (26, 4, 32).

### 3) EXPERIMENTATION IN VITRO

Bien que l'on ne puisse pas reproduire au laboratoire tous les paramètres du milieu naturel, l'expérimentation in vitro est tentante par son confort, son apparente simplicité et la possibilité d'exposer en même temps le matériel biologique (4). Des essais rapides (30 minutes) sont ainsi recommandés depuis plus de 10 ans par l'USAE, sous le nom d'Elutriate Test (14, 19, 5, 6) pour apprécier le potentiel polluant des déblais de dragage à court et à long terme, bien que dans ce dernier cas Brannon (6) conclue que ce test ne permet pas de prédire les effets à long terme des rejets de dragages.

Les enseignements que l'on peut en retirer sont de plus inconstants et, pour le comportement des métaux à long terme, contradictoires avec les observations d'autres auteurs (26, 40, 2, 36, 18, 13).

Mais le principe d'un test rapide, permettant d'évaluer les éventuels effets néfastes d'un déblai, pour autoriser en connaissance de cause son immersion, est à conserver. Il est d'ailleurs souhaité en France et à l'étranger (22, 39).

Cette étude tentera d'apprécier les modifications à long terme et le relargage des micropolluants d'une vase portuaire, dans des conditions proches de celles du milieu naturel, et de reproduire ces modifications en accélérant dans la mesure du possible les phénomènes.

METHODES D'ANALYSE
--------------------

## 1 - CARACTERISATION DE LA VASE ETUDIEE

Afin d'éviter de trop grosses hétérogénéités, le sédiment étudié est préalablement tamisé à 1 mm. Les principales analyses de caractérisation sont réalisées de la manière suivante :

### pH, Eh

pH/mV mètre Schott CG819 avec électrode de verre combinée et électrode platine combinée Schott (référence : Ag/AgCl)

### Granulométrie

par voie humide sur des tamis de 500, 250, 100 et 63  $\mu\text{m}$ .

### Matière sèche

après séchage à 105° C de 1 g de sédiment.

### Carbone organique particulaire (COP)

selon la méthode d'Anne, par oxydation en milieu acide par  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dont l'excès est dosé par le sel de Mohr.

### Carbonates et sulfures

0,1 à 0,5 g de sédiment sont attaqués par de l'acide chlorhydrique concentré dans un flacon à septum dans lequel on a fait le vide.

Après remise à pression atmosphérique avec de l'azote, le mélange gazeux ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) est analysé par chromatographie en phase gazeuse sur colonne Porapak Q, avec détection catharométrique (Intersmat IGC 12).

## 2 - DOSAGE DES METAUX TOTAUX PARTICULAIRES

Le relargage de métaux incorporés dans la matrice siliceuse du sédiment étant pratiquement exclu, les métaux du sédiment total (1 g sec) et de la fraction dite résiduelle des spéciations ont été minéralisés par un mélange  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (10 ml/4 ml) (43), à froid pendant une nuit puis à chaud pendant 2H. Après évaporation des acides, le résidu est repris par 15 ml  $\text{HCl}$  1N et le minéralisat est filtré (Whatman 2 V) et ajusté à 50 ml.

Les métaux sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique, avec atomisation en flamme air-acétylène (Varian 1475) ou électrothermale (Varian AA6 + CRA 90), avec correction de fond par lampe hydrogène ou deutérium.

## 3 - DOSAGE DES METAUX DISSOUS

- par absorption atomique : 400 ml d'eau sont extraits par 3,5 ml de résine Chelex 100 (100-200 mesh) sous agitation pendant 24 H.
- par polarographie (DPASV) : PAR 174 + AEC 315 - SMDE 303 après acidification des eaux à pH 2 ( $\text{HCl}$ ).

## 4 - EXTRACTION SELECTIVE DES METAUX (SPECIATION)

Différents protocoles de spéciation ont été essayés précédemment (15) avec la même vase portuaire que celle utilisée pour cette étude. La conclusion de ces essais est que seule la technique adaptée d'après Welté (44) donne des résultats satisfaisants et raisonnablement reproductibles\* à partir de sédiments complètement anoxiques.

Le schéma opératoire est donné ci-après (fig. 1).

---

\* Le grand nombre de manipulations et ainsi, le cumul des erreurs ne permet pas d'atteindre une très grande précision. La différence entre d'une part la somme des concentrations métalliques dans les différentes fractions et d'autre part la concentration totale obtenue par minéralisation directe du sédiment et dosage, peut atteindre 5 à 10 %.

Il conduit à distinguer conventionnellement les phases géochimiques suivantes : métal échangeable par augmentation de la force ionique, métal lié aux carbonates et libéré par acidification, métal lié aux hydroxydes de fer et manganèse et libéré par réduction, métal libéré par oxydation, métal résiduel incorporé à la matrice minérale et libérable uniquement par des acides forts.

Correspondant au métal libéré par oxydation, la phase "matières organiques et sulfures" sera par la suite appelée plus simplement "sulfures", les diagrammes de stabilité des métaux, nos essais (15) et ceux d'autres auteurs (23, 21, 10) montrant la prédominance des formes sulfures métalliques dans le contrôle de la solubilité des métaux des sédiments réducteurs.

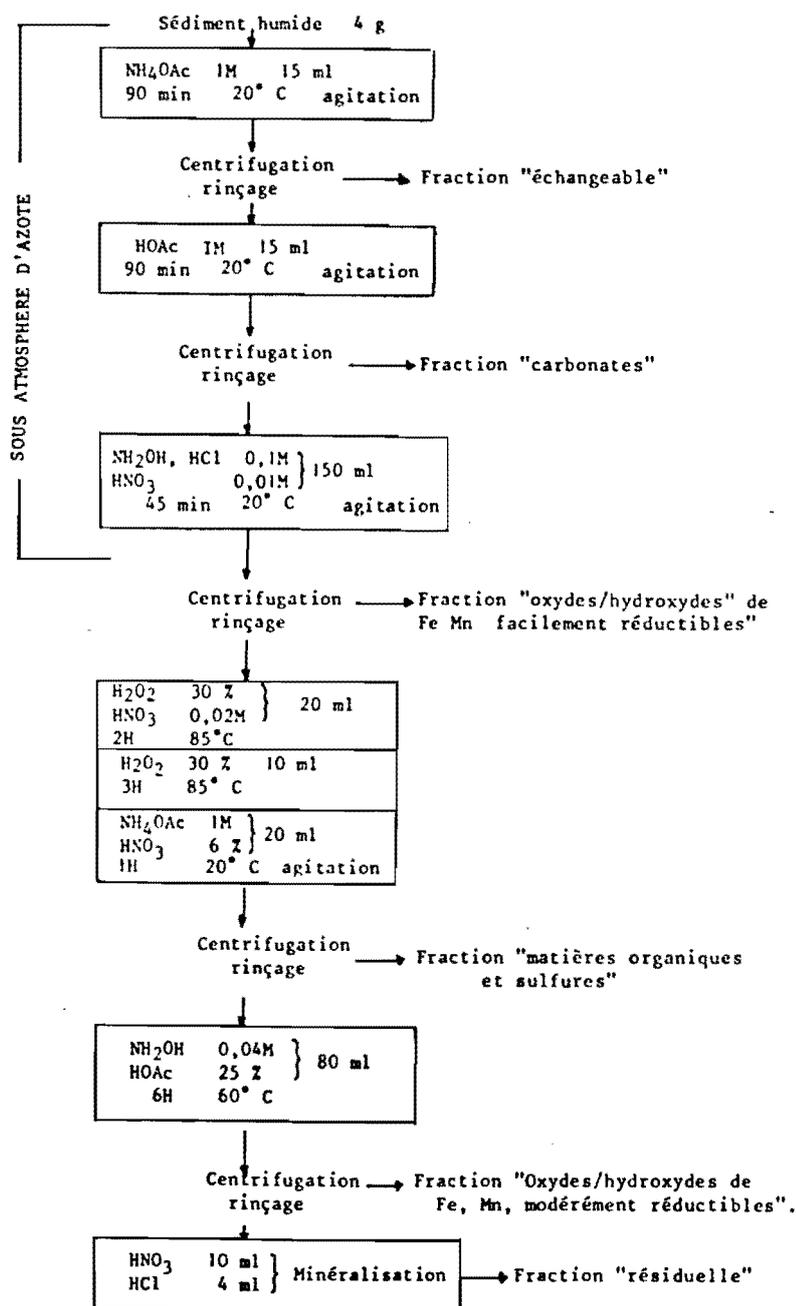


Figure 1 - Schéma de spéciation des sédiments

## 5 - PESTICIDES ORGANOCHLORES ET PCB

Après séchage à 60° C, pendant 48 h, 1,5 gramme de sédiment est extrait par 3 fois 20 ml de mélange acétone/éther de pétrole (50/50 puis 30/70 et enfin 0/100) aux ultra-sons pendant 15 minutes. Après ajout d'eau salée aux extraits, la phase organique est récupérée et concentrée.

### - Purification des extraits

Ils sont purifiés par passage sur une colonne contenant de la poudre de cuivre, surmontée de Florisil (5 g à 5 % d'eau) et de sulfate de sodium anhydre (élution par un mélange éther de pétrole/éther diéthylique 95/5) puis sur mercure pendant une nuit (élimination des composés soufrés).

### - Dosage

Par chromatographie en phase gazeuse (ERBA FV 4160) avec une colonne capillaire 25 m x 0,2 mm, phase BP1, température programmée de 70 à 260° C (détecteur à capture d'électrons ERBA HT 40 (275° C) - gaz vecteur : Hélium - gaz d'appoint : N<sub>2</sub>).

## 6 - HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES (HPA)

Après séchage à 60° C pendant 48 heures, 1,5 gramme de sédiment est extrait par 3 fois 25 ml de cyclohexane aux ultra-sons pendant 15 minutes. Les extraits réunis sont concentrés au Rotavapor, puis purifiés avant analyse.

### - Purification des extraits

Ils sont purifiés par passage sur une colonne contenant de l'alumine basique (5 g à 6 % d'eau) surmontée de sulfate de sodium anhydre (élution par 50 ml de cyclohexane distillé). L'extrait est concentré à sec, puis repris par 3 ml d'acétonitrile).

### - Dosage

Dosage par Chromatographie Liquide Haute Pression :

- . Pompe Varian 8500
- . Colonne RT-250-4 Merck
- . Phase C18
- . Détection fluorimétrique (VARIAN Fluorichrom -  
excitation 360 nm - émission >385 nm).

Les Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques quantifiés sont les 6 traceurs de pollution retenus par la C.E.E..

PRELEVEMENT ET CARACTERISTIQUES DU SEDIMENT ETUDIE
---

## 1 - PRELEVEMENTS

Le sédiment, choisi en fonction d'études antérieures, provient de la darse n° 6 faisant partie des bassins à flot du port Est de Dunkerque.

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une benne Birge-Eckman.

Des mesures de pH et Eh ont été faites aussitôt. La vase a été conditionnée dans des bocaux en verre, étanches à l'air, rincés à l'acide et complètement remplis. Ces bocaux ont été conservés à 4° C. Au cours des expériences, le bocal entamé a été purgé à l'azote, après chaque prise d'échantillon, avant d'être remplacé à 4° C.

Les échantillons sont tamisés à 1 mm avant emploi afin de réduire l'hétérogénéité causée par la présence éventuelle de débris grossiers.

## 2 - CARACTERISTIQUES DE LA VASE ETUDIEE (Tab. 1)

Matières sèches %	pH	Eh/Ag/AgCl (mV)	Granulométrie (mm)				
			< 0,063	0,063-0,1	0,1-0,25	0,25-0,50	0,50-1,00
29	7,8	- 450	72,6	1,7	21,0	3,1	1,6

% MS	Perte au feu 550° C	C.O.P.	Carbonates	Sulfures	Al	Si	Ca	Mg
		12,6	4,4	14,5	0,97	2,7	22,5	8,4

mg/kg MS	Fe	Mn	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg	PCB totaux	∑ 6 HPA
		20000	300	7,4	198	4000	1700	0,84	0,94

Tableau 1- Composition de la vase D6 (lot 2)

Ces caractéristiques correspondent à celles d'une vase sableuse totalement anoxique, assez fortement contaminée par les métaux lourds et les HPA.

Ces concentrations en micropolluants ne sont pas exceptionnelles. Le tableau 2 ci-dessous donne les maxima relevés en différents endroits des bassins à flot du port Est de Dunkerque, lors d'une précédente campagne de prélèvements (30).

Fe	Mn	Cd	Cu	Pb	Zn	Hg	PCB	HPA
38000	3650	7,2	275	3100	2590	3,8	2,2	29,2

Tableau 2 - Concentrations extrêmes en micropolluants  
des sédiments des darses de Dunkerque (mg/kg MS)

En moyenne, 36 000 m<sup>3</sup> de sédiments sont annuellement dragués dans les bassins de Dunkerque et rejetés en mer.

### 3 - ESSAIS REALISES SUR LA VASE D6

Les expériences décrites plus loin ont eu pour objectif de simuler le rejet en mer de la vase D6 et de suivre l'évolution, qualitative (spéciation des métaux) et quantitative (relargage) des micropolluants associés, occasionnée par l'oxydation par l'oxygène dissous de l'eau, ce dernier étant maintenu à saturation par injection d'air.

Deux modèles d'essai ont été successivement utilisés :

- l'un en pilote "fermé", c'est-à-dire sans renouvellement de l'eau de mer, et (apparemment) plus simple à réaliser et à maîtriser (moins de contaminations potentielles), ce qui permet d'en envisager l'usage routinier pour prédire les effets possibles du rejet d'un sédiment. Les essais ont été conduits à deux températures (4 et 20° C).
- l'autre en pilote "ouvert", c'est-à-dire avec un fort renouvellement de l'eau, afin de mieux simuler le lessivage des particules des sédiments largués en pleine mer.

EVOLUTION <u>IN VITRO</u> D'UNE VASE PORTUAIRE PILOTE "FERME"
--

## 1 - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Deux essais ont été conduits en parallèle, identiques sauf en ce qui concerne la température qui a été pour l'un  $4^{\circ}\text{C}$  (chambre froide réglée à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  près), pour l'autre l'ambiance du laboratoire ( $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

Ces températures correspondent sensiblement au minimum et au maximum en mer dans la région :  $4^{\circ}\text{C}$  en hiver et  $18,5^{\circ}\text{C}$  en été. Ces températures conditionnent les teneurs en oxygène dissous qui varient de 5,3 à 7,2 mg/l, tandis que la salinité et le pH restent relativement stables (respectivement  $34,1 \pm 0,5\%$  et  $8,1 \pm 0,1$ ) (8).

Pour chacun des essais, un tonnelet en verre (Sovirel, 10 l) est chargé avec 100 g de vase humide D6, tamisée à 1 mm, et 10 litres d'eau de mer, prélevée à Dunkerque et passée à travers un tamis en nylon de 100  $\mu\text{m}$ , afin d'éliminer les grosses hétérogénéités.

La suspension est agitée par un agitateur mécanique à pales réglé à 360 tr/min., et maintenue oxydante par bullage d'air à travers un tube-fritté immergé (porosité 0, débit d'air  $\approx 1$  l/min.).

Un prélèvement de la suspension est réalisé après 1, 4, 11 et 40 jours. Il est centrifugé 10 minutes à 6000 tr/min. et le culot de vase est soumis à une analyse de micropolluants totaux et à une extraction sélective des métaux.

Les éventuels relargages ont été quantifiés à partir des variations des concentrations du sédiment plutôt que par des mesures des concentrations dans l'eau, celles-ci étant entachées d'erreurs dues aux inévitables adsorptions sur les parois du récipient.

2 - EVOLUTION DES METAUX

L'aération pendant 40 jours de la suspension de vase D6 dans l'eau de mer permet de maintenir dans les deux pilotes des conditions oxydantes.

Le potentiel redox est en moyenne de + 177 mV à 4° C (+ 402 mV/ENH) et + 161 mV à 20° C (386 mV/ENH), la différence entre ces deux valeurs reflétant la différence de concentration en oxygène dissous. Le pH reste pratiquement constant à 8,1. L'oxydation, au moins superficielle, est aisément perceptible puisqu'en 24 heures, on constate un changement de la coloration de la suspension, qui passe du noir au beige.

Le comportement des métaux à 4 et 20° C est représenté par les figures 2 et 3 sur lesquelles ont été portées les courbes d'évolution du métal total et de ses principales fractions géochimiques.

Pour chaque métal, les concentrations ont été normalisées à 1 par division de toutes les valeurs par la concentration totale initiale du sédiment. Afin de ne pas surcharger les graphes, les évolutions des phases "échangeable", "modérément réductible" et "résiduelle", moins significatives, n'ont pas été représentées.

Les tableaux 3 et 4 ci-dessous donnent la répartition des métaux entre les différentes phases pour le sédiment avant et après oxydation à 4 et 20° C.

% total initial	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Fe	
	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j
Echangeable	<0,4	6,4	<0,1	6,7	0,1	3,3	<0,002	8,2	6,6	7,7	0,1	<0,03
Carbonates	<0,4	2,1	0,7	29,0	0,1	40,3	<0,002	37,1	48,3	43,3	14,3	0,7
Facilement réductible	<2	<2	<0,6	11,2	0,5	10,4	5,7	4,3	13,9	1,7	24,6	6,2
Sulfures	85,5	<2	75,6	11,2	73,6	8,3	80,4	6,8	19,1	3,0	14,2	6,1
Modérément réductible	5,0	<5	11,9	2,3	17,0	1,0	3,9	0,8	2,1	1,3	12,7	11,0
Résiduel	9,5	<1	11,8	2,3	8,7	0,1	10,0	1,2	10,0	2,3	34,1	6,3
Σ phases	100	8,5	100	62,7	100	63,4	100	58,4	100	57,6	100	30,3

Tableau 3 - Répartition des métaux dans la vase initiale et après oxydation à 4° C.

% Total initial	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Fe	
	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j	0j	40j
Echangeable	<0,4	1,3	<0,1	6,4	0,1	5,4	<0,002	0,2	6,6	0,3	0,1	<0,03
Carbonates	<0,4	2,7	0,7	7,1	0,1	7,4	<0,002	7,8	48,3	10,3	14,3	0,9
Facilement réductible	<2	<5	<0,6	14,2	0,5	18,6	5,7	5,2	13,9	3,7	24,6	5,3
Sulfures	85,5	6,7	75,6	21,3	73,6	13,2	80,4	15,8	19,1	5,7	14,2	6,1
Modérément réductible	5,0	<2	11,9	2,8	17,0	3,0	3,9	1,9	2,1	2,3	12,7	23,4
Résiduel	9,5	<1	11,8	2,8	8,7	0,3	10,0	3,0	10,0	4,3	34,1	13,1
Σ Phases	100	10,7	100	54,6	100	47,9	100	42,9	100	26,6	100	48,8

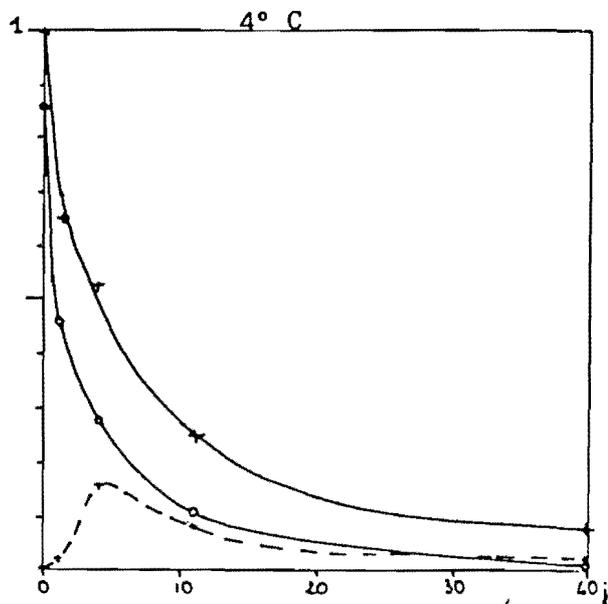
Tableau 4 - Répartition des métaux dans la vase  
initiale et après oxydation à 20°C

#### 2-1) EVOLUTION GLOBALE

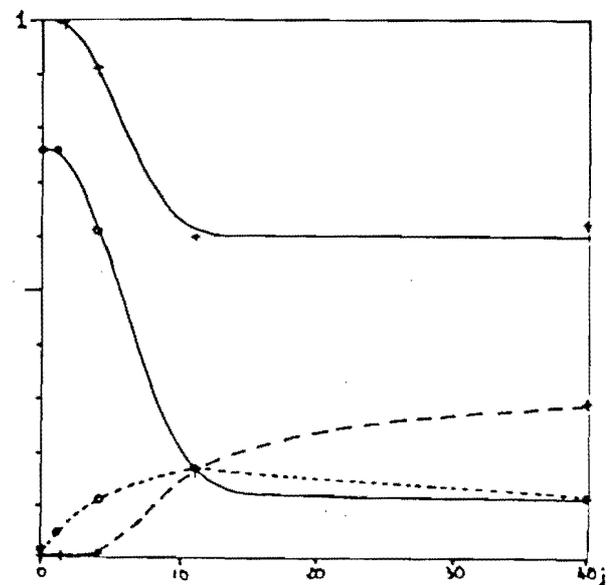
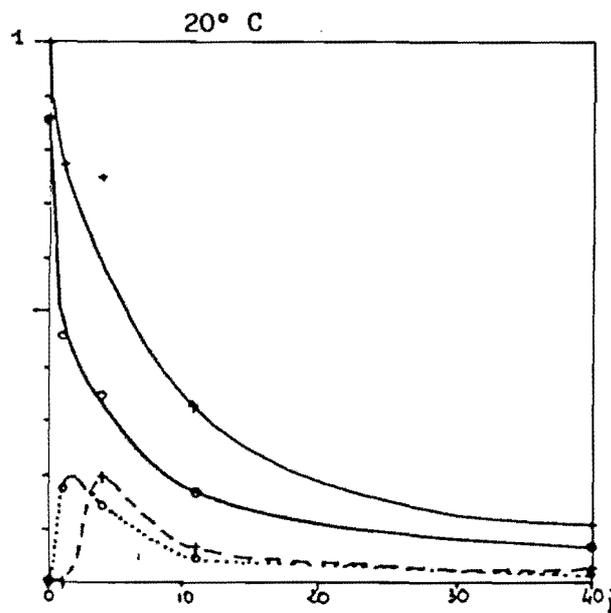
Pour tous les métaux, on constate une diminution de la concentration avec le temps d'aération. Au bout de 40 jours, il y a donc un relargage allant de 36,6 % du métal initial pour le cuivre, à 91,5 % pour le cadmium (4° C).

D'une façon générale, le métal le plus mobilisable est de loin Cd (≈90 %), suivi par Mn, puis par Zn, Cu et Pb dont les comportements sont assez proches.

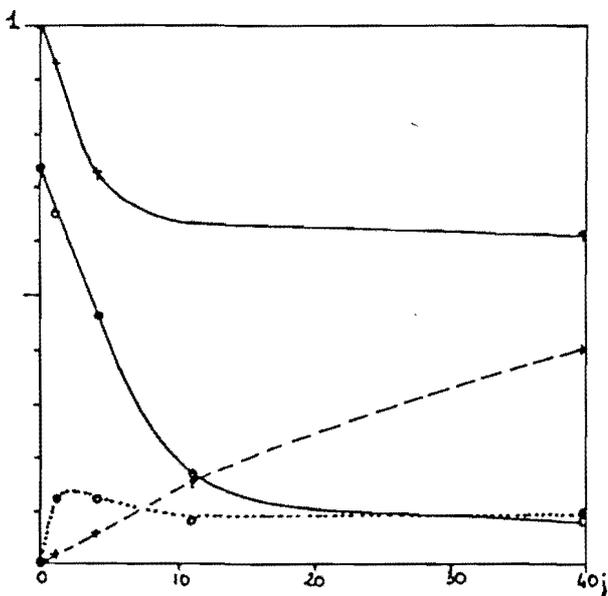
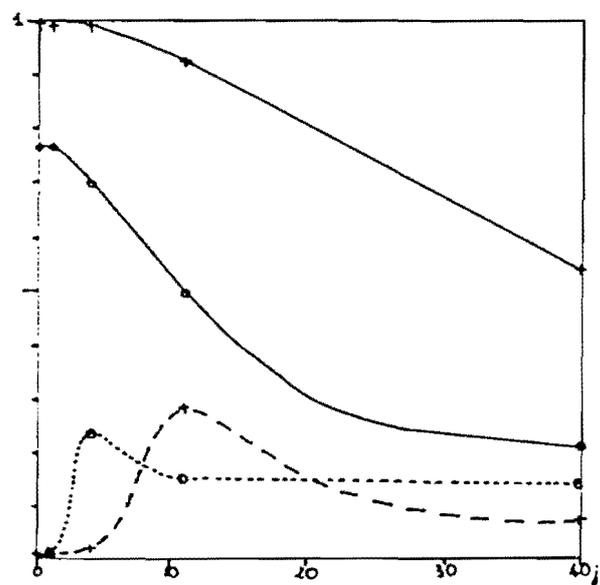
Le comportement des métaux en fonction de la température n'apparaît pas suivre une règle simple : on note un relargage plus important à 20° C pour Cu, Pb, Zn et Mn, mais l'inverse pour Fe et dans une moindre mesure Cd. En fait, le comportement global observé est la résultante de plusieurs phénomènes, chacun dépendant à sa façon de la température.



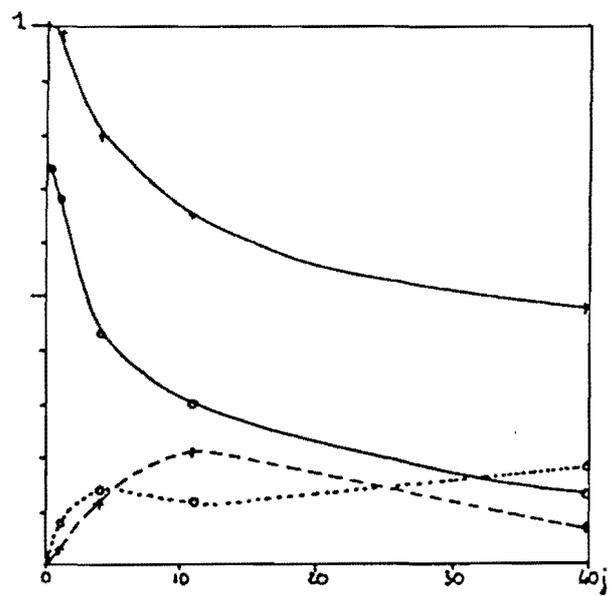
Cd



Cu

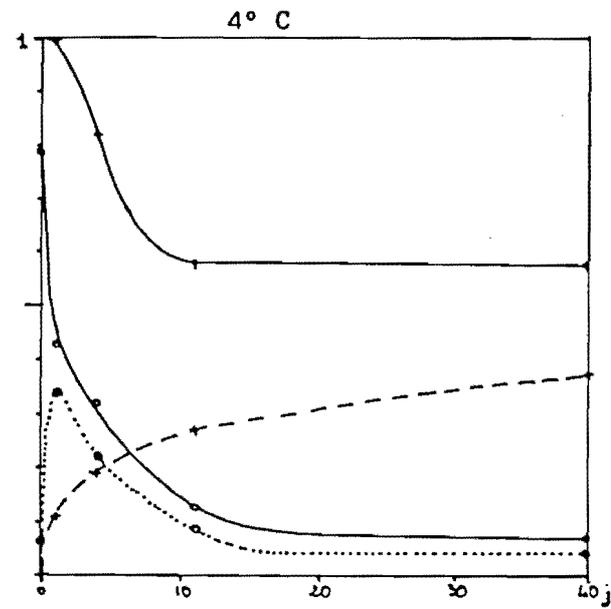


Pb

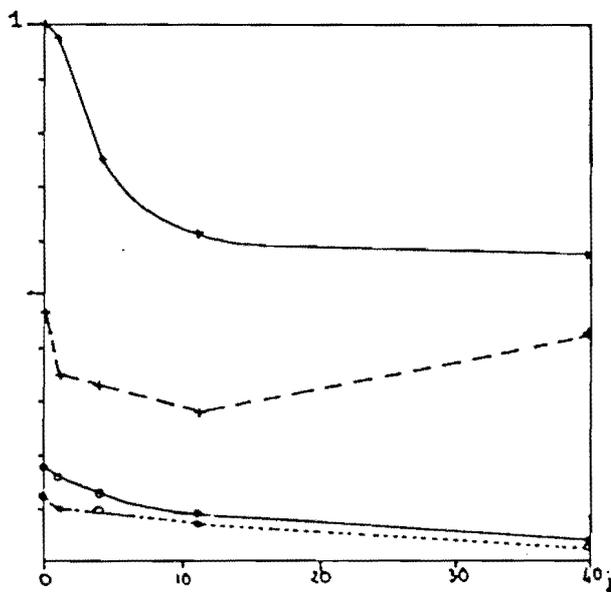
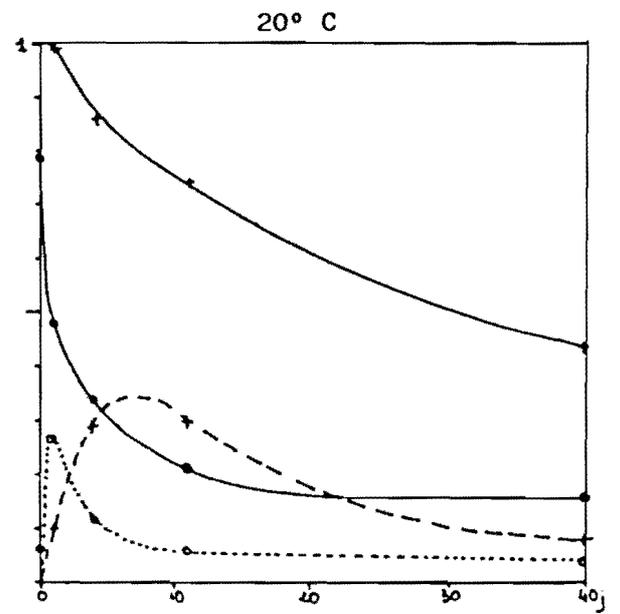


—+— Total  
—o— Sulfures

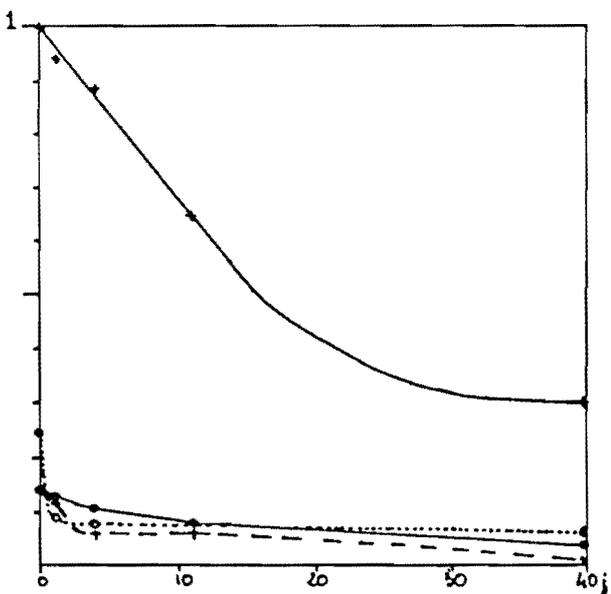
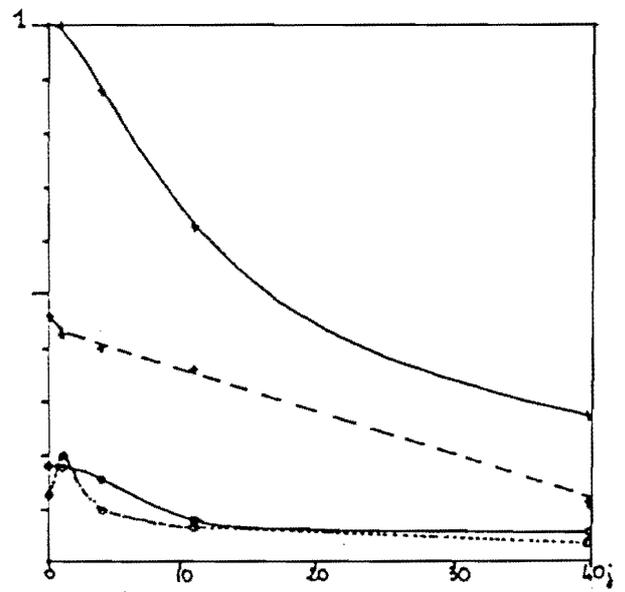
-+ - Carbonates  
...o... Facilement réductible



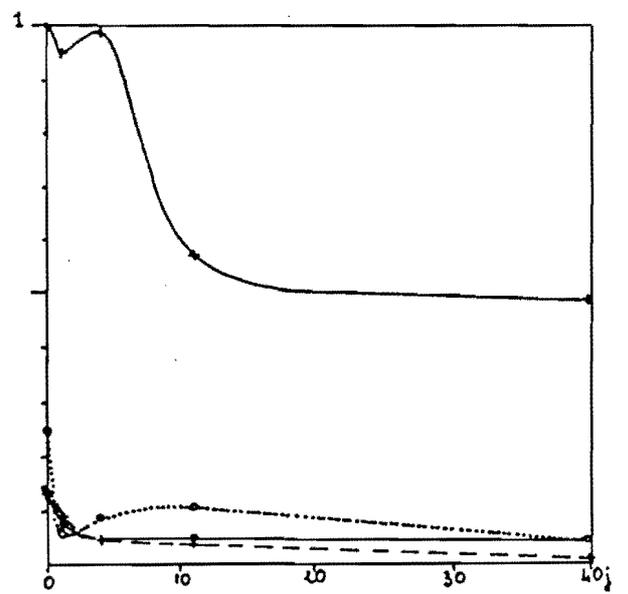
Zn



Mn



Fe



—+— Total      - - + - - Carbonates  
 —o— Sulfures      .....o..... Facilement réductible

## 2-2) EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES METALLIQUES

Le fractionnement géochimique des métaux de la vase D6 brute (fig. 2 et 3, tab. 3) montre qu'au départ les métaux Cd, Cu, Pb et Zn sont essentiellement (74 à 86 %) sous forme de sulfures, tandis que Mn et Fe (métaux constitutifs) se répartissent entre les différentes phases.

Pour Cd, Cu, Pb et Zn, le passage de la vase anoxique dans un environnement oxydant se traduit avant tout par une oxydation des sulfures majoritaires.

La vitesse et l'importance de cette oxydation paraissent dépendre de la nature du métal et de la température. L'oxydation est toujours plus rapide et plus complète (du moins en 40 j) à 4° C qu'à 20° C. La cinétique n'est pas simple et rappelle fortement celle de l'oxydation superficielle des métaux, avec une phase initiale, une phase de croissance de la couche d'oxyde et enfin un arrêt ou une limitation due à l'oxyde formé (37). Ceci pourrait être transposé à l'oxydation des particules sédimentaires par l'oxygène dissous, avec une oxydation superficielle très rapide (1j) limitée après quelques dizaines de jours (palier) par la diffusion de l'oxygène à travers les couches déjà oxydées. La vitesse de réaction plus grande à 4° C qu'à 20° C peut alors s'expliquer par la teneur en oxygène dissous qui passe, à saturation, de 5,2 mg/l (20° C) à 1,3 mg/l (4° C) (9).

Une deuxième étape est la refixation du métal libéré des sulfures par les autres phases géochimiques du sédiment. La phase d'hydroxydes de fer et de manganèse amorphe ("facilement réductible") voit sa concentration en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn) augmenter fortement entre le 1er et le 4e jour (selon la rapidité d'oxydation des sulfures, voir cuivre), puis décroître. Elle apparaît donc comme un intermédiaire.

En troisième étape ou parallèlement, les métaux sont fixés sous forme de carbonates ou liés aux carbonates, dont les teneurs métalliques, nulles au départ, augmentent continuellement dans le temps, à 4° C, pour Pb, Zn, Cu. A 20° C au contraire, la phase carbonatée joue un rôle de support intermédiaire, avec des concentrations métalliques maximales entre le 4e et le 11e jour, puis décroissantes. Ce relargage des carbonates explique le fait que bien qu'il y ait moins de métal libéré des sulfures, le relargage total soit plus important à 20° C qu'à 4° C.

Cette diminution des carbonates apparaît liée aux équilibres calcocarboniques et à l'activité bactérienne, ce qui sera discuté plus loin. Pour le cadmium, on constate un phénomène analogue de disparition de la phase carbonatée. Toutefois, la cause apparaît différente puisque se produisant à 20° C et à 4° C.

La facilité, pour le cadmium, de former des chlorocomplexes  $CdCl_4^{--}$  solubles est l'explication la plus courante et la plus raisonnable (36) (40) à la grande mobilité de ce métal, particulièrement en eau de mer. L'addition du cadmium libéré et du cadmium qui ne va pas tarder à l'être (phase échangeable), soit 90 à 98 % du métal initial, montre l'importance de sa mobilité.

Pour Mn et Fe, le schéma est en partie le même que pour les métaux précédemment étudiés. La part plus faible des sulfures rend seulement leur oxydation quantitativement moins importante. Le relargage global est conditionné par les carbonates et la quasi disparition de la phase facilement réductible.

### 3 - EVOLUTION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Les pesticides organochlorés et les PCB ont été recherchés dans la vase D6 brute et après aération de 40 jours à 4 et 20° C. Ces composés chlorés couvrent une large gamme de solubilités ( $\alpha$  à  $10^4$   $\mu$ g/l), de pressions de vapeur et de biodégradabilités, les produits les plus lourds étant les moins solubles, volatils et biodégradables (DDT, PCB).

Il s'est avéré qu'un certain nombre de pesticides étaient absents (<0,5  $\mu$ g/kg) de la vase portuaire ( $\beta$  et  $\sigma$  HCH, heptachlore et heptachlore époxyde, aldrine, DDD). Le tableau 5 donne les concentrations ( $\mu$ g/kg de sédiment sec) des composés retrouvés.

	HCB	$\alpha$ HCH	$\gamma$ HCH	Dieldrine	pp'DDE	pp'DDD	op'DDT	pp'DDT	PCB
j 0	1	1,8	14	1	3,6	0,7	1,5	1,7	570
j40 (4° C)	1	0,8	6,2	<0,5	0,8	<0,5	<0,5	<0,5	320
j40 (20° C)	1	0,5	5,2	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	230

Tableau 5 - Concentration en composés organo-chlorés  
de la vase avant et après aération

Les concentrations en pesticides de la vase de la darse 6 sont faibles, cette partie du port recevant peu d'apports d'eau de l'arrière-pays et donc peu de pesticides.

En revanche, les teneurs en PCB, polluant industriel, sont élevées.

Après 40 jours d'aération, hormis l'hexachlorobenzène dont les teneurs sont constantes, les concentrations de tous les composés organochlorés diminuent, à 20° C plus qu'à 4° C, jusqu'à devenir indécélables pour certains produits. Le relargage des pesticides va de 56 % à 78 % à 4° C et de 63 à plus de 86 % à température ambiante. Pour les PCB, 44 % (4° C) et 50 % (20° C) des quantités initiales disparaissent du sédiment et passent dans l'eau.

Le relargage est donc important et toujours plus intense à 20° C qu'à 4° C (désorption).

EVOLUTION <u>IN VITRO</u> D'UNE VASE PORTUAIRE PILOTE "OUVERT"
---

L'essai en pilote "ouvert" diffère du précédent du fait du renouvellement régulier de l'eau de mer, dans le but de mieux simuler un rejet de déblai de dragage portuaire en pleine mer où, après quelques heures de dispersion, chaque particule sédimentaire est plongée dans un volume illimité d'eau.

#### 1 - PROCOLE EXPERIMENTAL

L'essai est conduit dans le même matériel que précédemment (tonnelet 10 l, agitation mécanique et bullage d'air), à la température du laboratoire ( $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ) et pendant 30 jours.

En raison des analyses supplémentaires nécessitant plus d'échantillons, la masse de vase D6 humide est portée à 200 g pour un volume d'eau de mer de 10 l. Cette eau est régulièrement changée afin de réaliser un lessivage par un grand volume d'eau et de maintenir la composition, en particulier en bicarbonates qui ont tendance à diminuer à cause du bullage d'air. A chaque vidange (aux jours 1, 4, 7, 10, 15, 18, 21, 25 et 28), l'eau usée est filtrée (Whatman n° 3). Le tonnelet est alors rechargé avec le sédiment, récupéré sur le filtre, et 10 litres d'eau de mer tamisée à 100  $\mu\text{m}$  et décantée.

Le même sédiment a donc été mis au contact de 100 litres d'eau, par fractions successives, avec un pH et un Eh/Ag/AgCl de respectivement 8,1 et 39 mV au début, 8,7 et 430 mV à partir du 4<sup>e</sup> jour.

A l'occasion des vidanges réalisées aux jours 1, 4, 10, 21 et 30, un échantillon du sédiment est prélevé et analysé en :

- métaux : spéciation de Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Fe,

- micropolluants organiques : pesticides organochlorés et PCB. Les concentrations en pesticides étant très faibles, les hydrocarbures polycycliques aromatiques, abondants dans les fonds de ports et carcinogènes notoires, ont également été recherchés, ainsi que le phtalate de dibutyle.

## 2 - EVOLUTION DES METAUX

L'évolution des principales phases géochimiques des métaux est représentée par les figures 4 et 5. Les phases "résiduelle" et "modérément réductible", dont les faibles variations ne sont pas significatives, n'ont pas été représentées. On trouvera dans le tableau 6, ci-dessous, la spéciation détaillée des métaux aux temps 0 et 30 jours.

% Total initial	Cd		Cu		Pb		Zn		Mn		Fe	
	0j	30j	0j	30j	0j	30j	0j	30j	0j	30j	0j	30j
Echangeable	<0,4	4,3	0,1	10,2	0,1	0,7	0,002	13,0	5,9	4,1	<0,1	<0,1
Carbonates	<0,4	15,9	0,4	39,3	<0,4	21,6	0,02	80,3	49,3	88,8	9,4	3,8
Facilement réductible	1,4	3,5	<0,6	29,1	0,2	16,9	5,8	14,5	14,3	13,3	31,5	9,4
Sulfures	80,9	13,5	85,9	39,3	62,4	13,5	78,5	16,7	15,4	18,5	11,8	37,2
Modérément réductible	2,5	0,4	2,9	2,6	17,0	3,4	2,4	0,6	1,8	2,3	7,9	15,7
Résiduel	15,2	10,4	10,7	5,5	20,3	16,2	13,3	12,9	13,3	15	39,4	48,4
∑ des phases	100	48,0	100	126	100	72,3	100	138	100	142	100	114,5

Tableau 6 - Répartition des métaux dans la vase  
initiale et après oxydation (pilote "ouvert").

### 2-1) EVOLUTION GLOBALE

Pendant le premier jour et donc sans renouvellement de l'eau, on observe un relargage de métaux ( 20 %) comme lors de l'essai en pilote "fermé".

Seul le cadmium continue de se relarguer après le premier changement d'eau, tandis que le plomb reste à peu près stable et qu'au contraire, il se produit un enrichissement progressif en Cu, Zn, Mn et Fe, indiquant que le sédiment possède encore une apparente capacité de fixation

et qu'il a retenu les métaux initialement présents dans l'eau de mer. Cette dernière a été, comme la vase, prélevée à Dunkerque et elle contient des métaux à des concentrations (Tab. 7) supérieures à celles d'une eau de mer propre, les concentrations les plus importantes étant en Cu, Zn, Mn et Fe.

Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
0,7	4,1	2,5	38	2,6	6,8

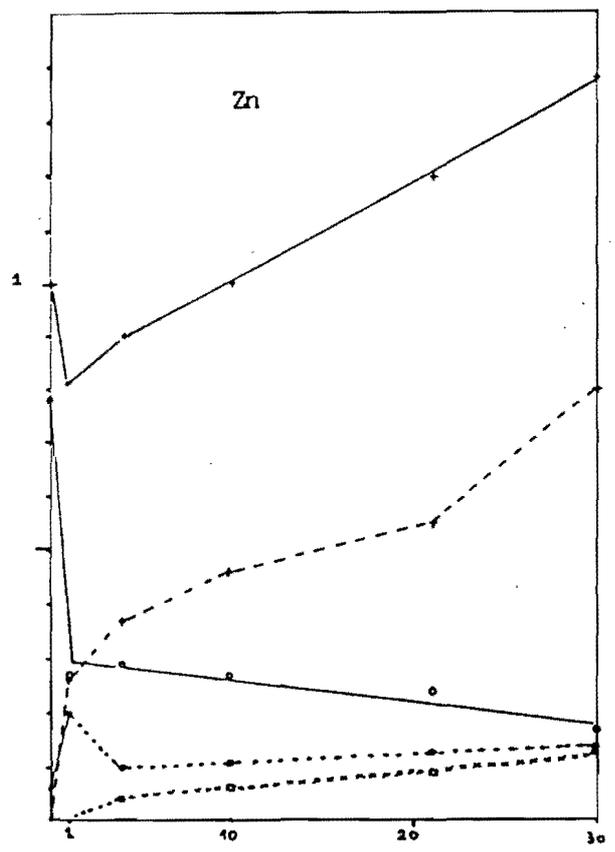
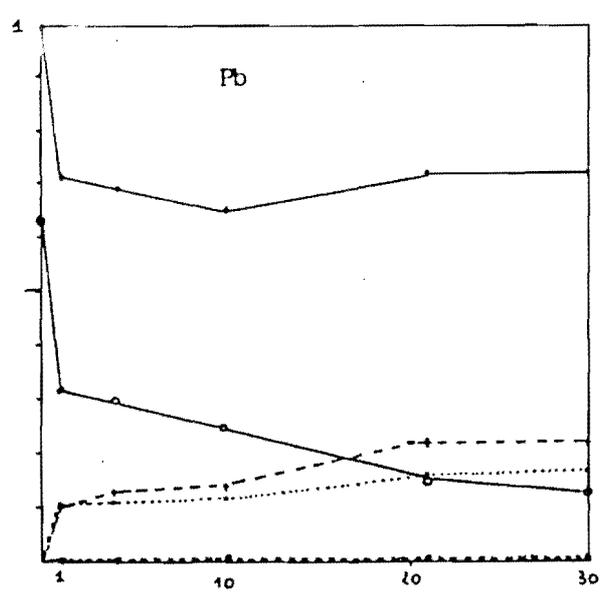
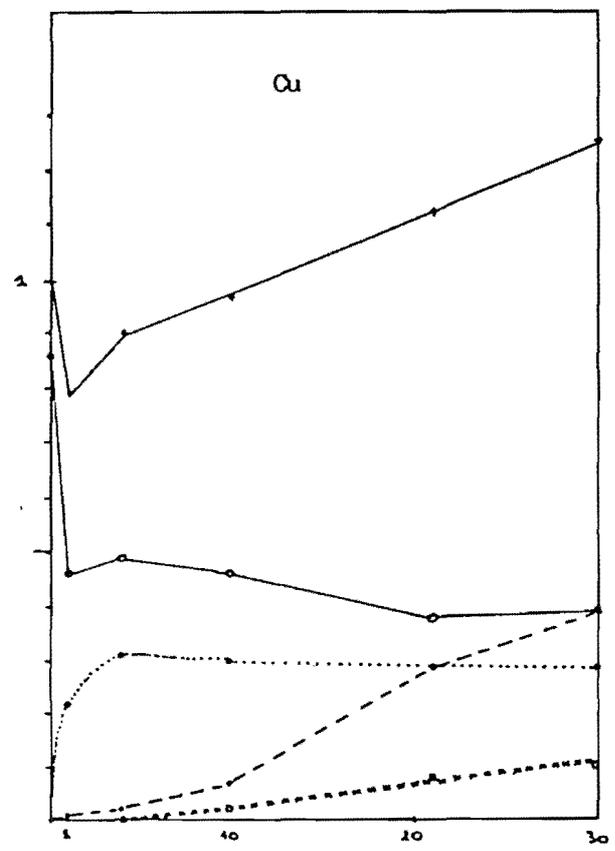
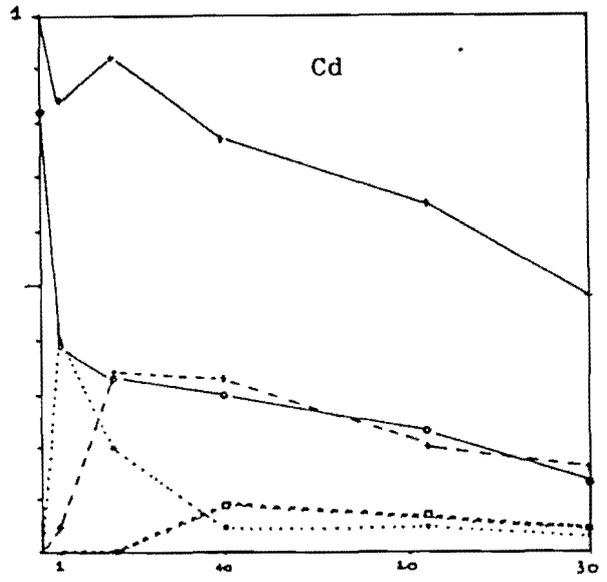
Tableau 7 - Concentrations moyennes (3 mesures)  
des métaux de l'eau de mer ( $\mu\text{g/l}$ )

## 2-2) EVOLUTION DES DIFFERENTES FORMES METALLIQUES (FIG. 4 et 5)

Bien que les résultats globaux soient différents, à cause de l'apport de métaux par l'eau de mer, les mécanismes de fixation observés au précédent chapitre (pilote "fermé") s'appliquent à cette expérience.

Pour Cd, Cu, Pb et Zn, la première transformation est l'oxydation des sulfures, très importante pendant le premier jour. Les métaux libérés se dissolvent partiellement (baisse des métaux totaux), ou se refixent transitoirement dans la phase "facilement réductible" (Cd, Zn), puis plus fortement dans la phase "carbonates". Pour Cu, Pb, Zn, les concentrations dans cette phase augmentent continuellement parallèlement aux concentrations totales, tandis que le cadmium repasse finalement en solution (chlorocomplexes) ce qui entraîne une diminution lente de sa concentration dans la phase "carbonates" et du cadmium total (relargage en 30 jours : 52 % du cadmium initial).

La phase carbonates apparaît donc comme la phase de stockage final des métaux non constitutifs dans un sédiment oxydé, les métaux pouvant provenir soit du sédiment lui-même (perturbation des autres phases) soit de l'eau environnante (piégeage par le sédiment des métaux dissous : Mn, Cu, Zn).



— + — Total  
 — o — Sulfures  
 - - + - - Carbonates  
 ···· o ···· Facilement réductible  
 - - o - - Echangeable

Figure 5 - Evolution des formes métalliques (pilote "ouvert")

- +— Total
- Sulfures
- xxx□xxx Echangeable
- - + - - Carbonates
- .....○..... Facilement réductible
- .△. Résiduel

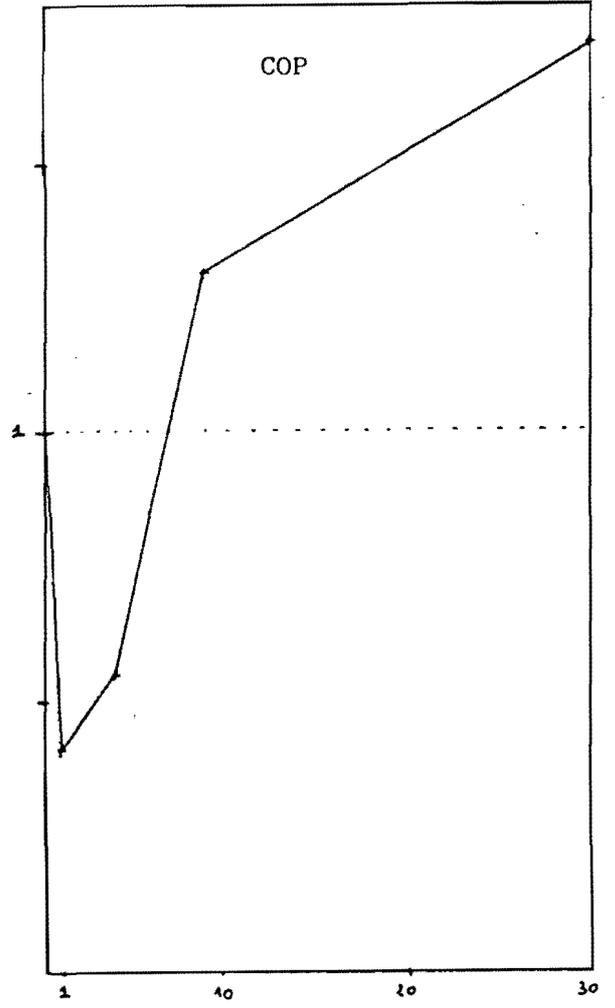
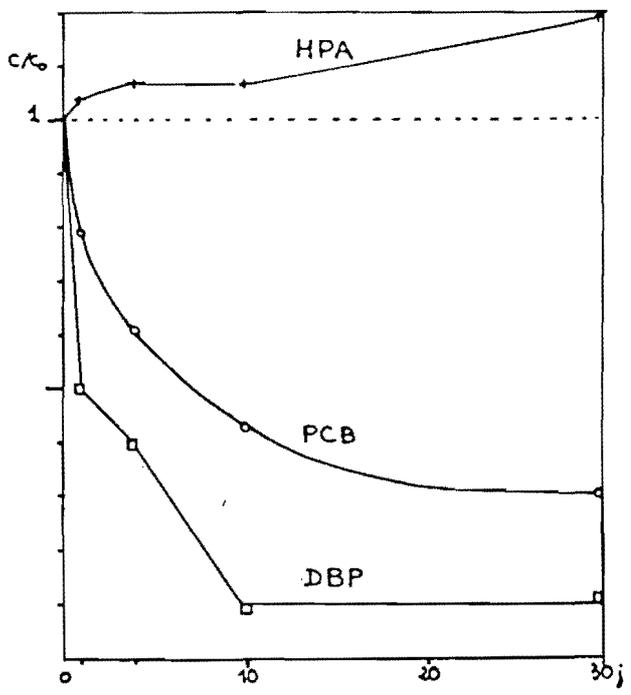
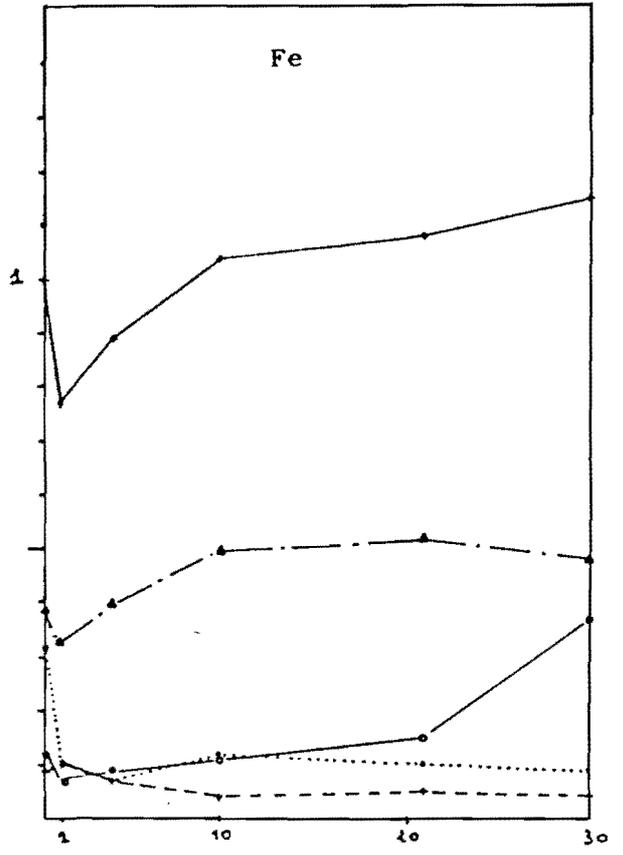
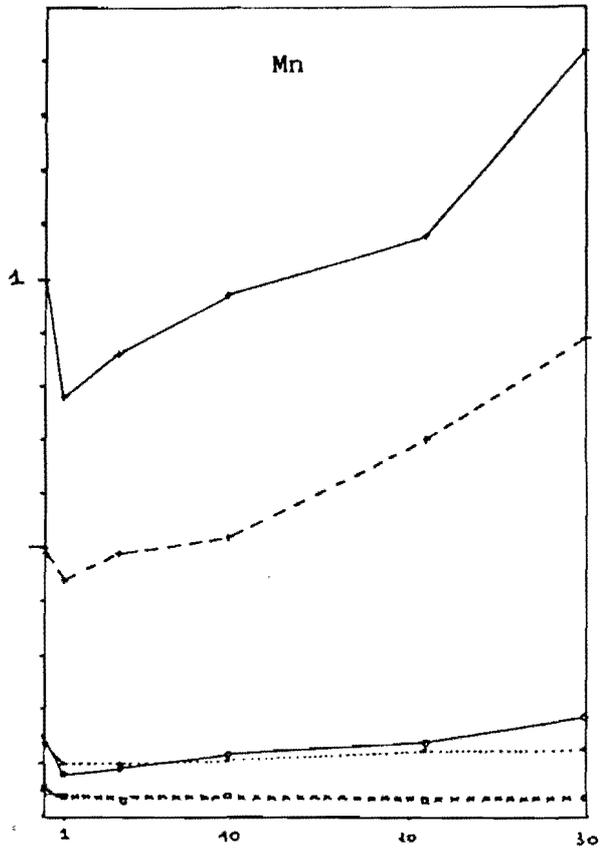


Figure 6 - Evolution des micropolluants organiques

Figure 7 - Evolution du carbone organique particulaire

### 3 - EVOLUTION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

#### 3-1) PESTICIDES ORGANOCHLORES

Les concentrations dans la vase D6 sont extrêmement faibles : pour les 15 produits recherchés, elles vont de moins de 0,5 µg/kg jusqu'à 10 µg/kg de sédiment.

On n'observe pas de solubilisation, de dégradation (peu probable en 30 jours avec des produits réputés stables) ou inversement de fixation significatives : les concentrations en lindane (γHCH) restent entre 0 et 30 jours à  $7 \pm 1$  µg/kg, celles du pp'DDD à  $10 \pm 1$  µg/kg, ces variations étant du niveau de l'hétérogénéité du sédiment et de la représentativité des échantillons.

#### 3-2) AUTRES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES

Les évolutions des concentrations normalisées du phtalate de dibutyle (DBP), de la somme des 6 hydrocarbures polycycliques aromatiques de référence (HPA) et des polychlorobiphényles (PCB) sont représentées fig. 6. Les concentrations initiales et finales du sédiment et le relargage figurent dans le tableau 8 ci-dessous :

	PCB	HPA	DBP
Concentration initiale mg/kg MS	0,94	32,5	5,09
Concentration finale mg/kg MS	0,28	39,7	0,61
Relargage %	70	0	88

Tableau 8 - Concentrations des micropolluants organiques avant et après 30 jours d'aération.

Le DBP et les PCB sont ainsi largement relargués dans l'eau de mer. Les HPA sont très fortement fixés au sédiment et leur teneur ne baisse pas malgré le traitement subi (aération, lessivage par 100 litres d'eau, exposition à la lumière). On constate même une légère augmentation des concentrations dans la vase (incorporation des matières en suspension dans l'eau ?). L'affinité des HPA pour les particules est connue mais la stabilité constatée laisse penser que les HPA sont vraisemblablement incorporés au sédiment, et pas simplement adsorbés en surface, sous forme de particules de suies, retombées des fumées industrielles de Dunkerque.

#### 4 - COMPARAISON DES DEUX ESSAIS D'AERATION A 20° C - DETERMINATIONS COMPLEMENTAIRES

Les deux essais réalisés à 20° C, avec et sans renouvellement de l'eau, fournissent des résultats comparables pour les PCB, avec un relargage logiquement un peu supérieur avec lessivage : 70 % du PCB initial est relargué contre 60 % sans changement d'eau.

En revanche, on observe, pour les métaux, des différences (tab. 9) que n'explique pas la faible différence de durée des essais (30 et 40 j). En effet, l'évolution des diverses phases métalliques est faible

Renouvellement d'eau	Cd	Cu	Pb	Zn	Mn	Fe
sans	89	45	52	57	73	51
avec	52	-	28	-	-	-

Tableau 9 - Relargage de métaux par la vase  
après oxydation à 20° C  
(- : absence de relargage)

après 30 jours (carbonates du 2<sup>e</sup> essai mis à part) et on aurait pu s'attendre à un état final proche de l'équilibre et peu différent pour les deux essais, conduisant à des relargages comparables.

Ce n'est pas le cas et la cause doit être reliée au changement de l'eau, qui est le seul paramètre variable.

Deux hypothèses peuvent être avancées :

- le changement d'eau (lessivage) élimine un composant participant aux équilibres, en particulier des matières organiques complexantes qui, dans un milieu fermé, pourraient maintenir en solution les métaux libérés, entraînant un relargage plus important (essai en pilote "fermé"). Les changements d'eau peuvent également perturber l'activité microbienne.
- inversement, le changement d'eau apporte ou maintient un composant qui a tendance à disparaître.

Les bicarbonates pourraient être ce composant, ce qui sera développé plus loin.

#### 4-1) INFLUENCE DES MATIERES ORGANIQUES

Il a déjà été montré que l'immersion d'une vase portuaire s'accompagne d'une solubilisation partielle des matières organiques (26).

Ce phénomène a également été constaté pendant l'essai en pilote ouvert. La figure 7 représente l'évolution de la concentration normalisée du carbone organique particulaire (COP) et il apparaît que 60 % du COP initial (4,4 % MS) se dissout en 1 jour, et donc ou bien est évacué au premier renouvellement d'eau (pilote "ouvert") ou bien reste dans le pilote "fermé" et peut maintenir les métaux en solution, si les matières organiques (acides humiques) présentent une notable capacité de complexation.

##### 4-1-1) Mesure de la capacité de complexation des matières humiques sédimentaires

Les acides humiques de 50 g de sédiment humide, ont été extraits par 400 ml de soude 0,1N. L'extrait a été filtré à 0,45  $\mu$ m et acidifié pour précipiter les acides qui sont séparés par centrifugation et séchés.

Ils représentent 2,3 grammes de carbone/kg de sédiment sec, soit environ 5,9 grammes d'acides humiques/kg. Sur une solution à 1,5 g d'acides humiques/l, la capacité de complexation est mesurée par polarographie selon la technique de Chau et al (7), avec du plomb et du cadmium.

#### 4-1-2) Résultats

Pour le plomb, le déplacement de potentiel du pic polarographique est très faible ( $< 5$  mV) ce qui signifie que les complexes formés sont également faibles. La capacité de complexation est de  $67 \mu\text{g Pb/g}$  d'acide humique, soit  $0,4 \text{ mg Pb/kg}$  de sédiment sec.

Cette valeur est à rapprocher de la concentration totale en plomb du sédiment ( $4000 \text{ mg/kg}$ ).

Pour le cadmium, le déplacement électrochimique et la capacité de complexation mesurée sont nuls, ce qui correspond aux résultats de Piotrowicz (35) sur les interactions métal-matière organique dans l'eau de mer.

Il est donc peu probable que les matières organiques jouent un rôle appréciable dans le maintien en solution des métaux.

#### 4-2) INFLUENCE DE MICROORGANISMES

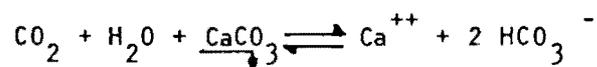
Au cours des présents essais, et ceux d'autres auteurs, les phénomènes microbiologiques sont les moins bien maîtrisés. Prause (36) a montré leur existence, tandis que Santschi (41) reste très réservé quant à l'intervention de microorganismes sur le relargage de métaux.

Au cours de l'essai en pilote ouvert, la très forte augmentation du COP après le 4<sup>e</sup> jour, qui correspond également à un maximum de concentration en COT de l'eau ( $29,3 \text{ mg/l}$ ), peut être l'indice d'une forte activité microbienne sans que l'on puisse la relier à un effet direct sur la mobilité des métaux. Indirectement, le métabolisme du carbone organique par des bactéries hétérotrophes conduit à la formation de  $\text{CO}_2$  et ainsi à un effet sur les équilibres calco-carboniques.

La colonisation bactérienne des particules (voir COP) peut également freiner la diffusion de l'oxygène ce qui, avec les différences de concentration en oxygène dissous, rendrait l'oxydation des sulfures moins rapide à 20° C qu'à 4° C.

#### 4-3) ROLE DES EQUILIBRES CALCOCARBONIQUES

Le rôle très important des carbonates dans la fixation finale des métaux a été souligné plus haut. La stabilité de cette phase - solubilisation ou précipitation - est faible car dépendant de la teneur en gaz carbonique de l'eau selon l'équation classique :



Toute variation du CO<sub>2</sub> dissous se traduira par une dissolution ou une précipitation de CaCO<sub>3</sub> et des métaux lourds associés.

Or cette teneur en CO<sub>2</sub> dissous varie avec la production et la consommation biologiques (cycles journaliers avec la chlorophylle, par exemple) et avec les dégazages.

L'aération, réalisée pendant les deux essais en pilote aurait dû amener l'eau de mer à un état d'équilibre, en O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, proche de celui d'une eau de mer naturelle. Mais il peut arriver que l'aération élimine non seulement le CO<sub>2</sub> agressif mais également une partie du CO<sub>2</sub> équilibrant, ce qui rend l'eau entartrante.

Afin de vérifier ce point, des mesures de carbone minéral total (CIT) ont été réalisées sur l'eau du second pilote. On constate effectivement une légère baisse du CIT de 2 % par jour, pour un CIT initial de 28,5 mg/l. Il y a donc une diminution des concentrations en bicarbonates et en CO<sub>2</sub> et une précipitation de carbonates.

Celle-ci est de l'ordre de 25 mg CaCO<sub>3</sub>/jour, pour les 10 litres d'eau de mer du pilote, ce qui correspond à une incorporation au sédiment de 0,5 g CaCO<sub>3</sub>/kg sédiment/jour.

Les modifications de la phase carbonates sont difficilement perceptibles par la technique de micro-dosage des carbonates particulières utilisée ; elles sont suffisantes pour expliquer l'évolution des teneurs en métaux des sédiments :

- dans le pilote "ouvert", il y a en continu précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et coprécipitation de métaux lourds, causées par le renouvellement de l'eau (apport de CIT et de métaux) et l'aération,
- dans le pilote "fermé", le phénomène doit se produire au commencement puis être limité par la suite faute d'apports, un semblant d'équilibre s'établissant entre le CIT dissous et le  $\text{CO}_2$  atmosphérique (cf courbes d'évolution à 4° C). A 20° C en revanche, la dégradation microbienne des matières organiques n'apparaît plus négligeable comme à 4° C, et le  $\text{CO}_2$  produit après le 4<sup>e</sup> jour redissout les carbonates formés et les métaux associés, d'où la forme des courbes d'évolution des carbonates (du type "intermédiaire réactionnel") et le relargage proportionnellement plus important de métaux à 20 qu'à 4° C.

#### 4-4) CONCLUSION PARTIELLE

L'importance des carbonates pour la fixation des métaux, dans un sédiment oxydé, apparaît à l'étude des formes géochimiques et de l'essai de renouvellement de l'eau. Ce renouvellement présentant de nombreuses difficultés techniques (lourdeur des manipulations, approvisionnement en eau de mer non contaminée par des micropolluants) est donc à rejeter pour des essais de routine.

L'aération d'un sédiment en pilote "fermé", plus simple et plus fiable, peut être un test parmi d'autres (voir chapitre suivant) permettant d'apprécier les effets d'une immersion de déblais de dragages. Il faut toutefois faire très attention aux équilibres calco-carboniques et un prétraitement de l'air utilisé (par barbottage dans de l'eau de mer renouvelée) apparaît souhaitable.

PREVISION DU COMPORTEMENT D'UN DEBLAI DE DRAGAGE
---

L'appréciation du risque pour l'environnement que pourrait présenter l'immersion d'un déblai portuaire, conduisant à décider du mode d'élimination (immersion ou dépôt à terre), fait partie des objectifs définis par les groupes de travail internationaux sur les rejets en mer.

La difficulté d'apprécier in situ le comportement d'un sédiment et la mobilité des micropolluants a été évoquée dans l'introduction, et les essais in vitro confirment que l'évolution d'une vase n'est stabilisée qu'après quelques dizaines de jours, donc bien après la dispersion du sédiment par les courants marins dans les régions à hydrodynamisme intense comme le Nord - Pas de Calais.

En conséquence et dans un premier temps, les essais in vitro sont pratiquement les seuls à pouvoir fournir des éléments d'appréciation de la mobilité des polluants sédimentaires. Dans un deuxième temps, et à l'aide des résultats expérimentaux, des modèles pourraient être développés et utilisés.

Dans l'idéal, un test in vitro devrait répondre aux critères suivants :

- simulation fidèle des principaux phénomènes marins naturels,
- mesure du relargage vrai,
- application à tous les types de sédiments : vaseux, sableux, plus ou moins oxydés, pollués ... correspondant aux diverses localisations (zones confinées, libres, intermédiaires),
- prise en compte d'un maximum de polluants, tant minéraux qu'organiques,
- reproductibilité,
- simplicité (et coût réduit),
- rapidité.

## 1 - PRINCIPAUX TESTS DE MOBILITE DES POLLUANTS

### 1-1) EXTRACTIONS A L'ACIDE

Cet essai, le plus simple, consiste à extraire les métaux des sédiments à l'aide de solutions acides.

L'acide peut être l'acide carbonique et sous le nom de lixiviation, ce test est appliqué à la caractérisation des déchets devant être mis en décharge (1).

Les acides acétique et chlorhydrique à différentes concentrations sont souvent proposés (2, 16, 28, 34) pour extraire les métaux des sédiments ("leaching"), mais il est évident que les relargages ainsi déterminés sont totalement artificiels. Si l'on considère les formes géochimiques des métaux, on s'aperçoit que l'extraction acide d'un sédiment oxique détruira totalement les carbonates et il y aura surestimation du relargage (dans ce cas, l'expression "métal potentiellement libérable" est employée). Inversement, l'extraction acide d'une vase portuaire anoxique sera incapable de libérer les métaux lourds, cuivre et plomb notamment, de leurs sulfures et il y aura sous-estimation du relargage.

### 1-2) EXTRACTIONS SEQUENTIELLES OU FRACTIONNEMENT GEOCHIMIQUE

Un schéma d'extraction séquentielle a été précédemment décrit (cf Méthodes) et appliqué à des fins analytiques. La prévision de l'évolution des différentes phases géochimiques est plus délicate. Ainsi, la phase "matières organiques et sulfures" ou "oxydable" est très largement détruite par oxydation, mais les métaux libérés ne repassent pas totalement en solution grâce à la refixation sur les autres phases. La modélisation et la prévision des réadsorptions nécessiteraient encore d'importantes recherches.

A l'heure actuelle, la diversité des protocoles d'extraction et des résultats obtenus, et la lourdeur des manipulations rendent cette technique inapplicable à la détermination routinière des relargages. De plus, elle n'est pas applicable aux polluants organiques.

### 1-3) ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DU SEDIMENT

Comme pour les extractions, cette technique ne prend pas en compte une possible évolution du sédiment. Elle peut être employée sur un sédiment déjà oxydé, mais pas sur un sédiment réducteur.

Ce test est donc limité à certains matériaux mais a l'avantage d'être applicable à de nombreux micropolluants.

### 1-4) TEST D'"ELUTRIATION" (US.EPA)

Evoqué dans l'introduction, ce test tente de simuler l'immersion du sédiment mais sa rapidité est en fait un défaut puisque, là encore, les modifications lentes du matériau ne sont pas appréciées. Les données obtenues sont l'état de pollution de l'eau 30 minutes après le clapage.

Les évolutions ultérieures de ce test - introduction d'air, durée augmentée - conduisent au test suivant.

### 1-5) TEST D'AERATION PROLONGEE

Il peut être réalisé avec un contrôle de l'oxydation par régulation du Eh, ou bien à saturation d'air comme dans cette étude. Les durées d'aération vont de 14 à 80 jours et le rapport massique eau/sédiment sec de 8 à 100 selon les auteurs (13, 18, 36). Pour la présente étude, les durées étaient de 30 à 40 jours et le rapport eau/sédiment de 170.

Les qualités de ce test sont :

- bonne simulation du milieu naturel,
- prise en compte des évolutions lentes,
- application aux micropolluants minéraux et organiques et à tous les types de sédiments,
- simplicité, matériel peu onéreux (sans régulation du Eh), temps personnel réduit.

Deux inconvénients doivent être signalés :

- sa durée ne permet pas d'obtenir rapidement une réponse quant aux risques que présenterait l'immersion du matériau testé. Ceci est un inconvénient majeur dans le cas d'un dragage imprévu, mais le délai de réponse reste acceptable dans la majorité des cas, les plans de dragage étant établis plusieurs mois à l'avance,
- le dosage direct des micropolluants relargués dans l'eau n'étant pas possible (adsorptions sur les parois), il est nécessaire de travailler par différence entre les teneurs initiales et finales du sédiment, ce qui suppose que le paramètre mesuré est conservatif. Si des dégradations biologiques, physiques ou chimiques se produisent, le relargage est surévalué.

## 2 - ESSAIS D'AMELIORATION DU TEST D'AERATION

En fonction du schéma d'évolution d'un sédiment vu plus haut, un essai de mobilité des polluants (en particulier des métaux lourds) d'un sédiment devrait, sur un plan chimique, respecter les points suivants :

- 1) oxydation quantitative des sulfures,
- 2) maintien des équilibres calco-carboniques de l'eau de mer,
- 3) minéralisation identique à celle de l'eau du site de rejet.

Il n'est pas encore évident que des facteurs microbiologiques interviennent directement dans les relargages. Leur influence indirecte (respiration) devrait être négligeable si les conditions 2 et 3 ci-dessus sont respectées.

L'amélioration la plus importante que l'on puisse apporter aux tests d'aération concerne la rapidité. Celle-ci est liée à la vitesse d'oxydation des sulfures qui peut être augmentée en changeant l'oxydant et/ou les concentrations, ce qui implique l'abandon de l'air comme agent d'oxydation.

Ces deux voies seront explorées, avec des métaux et comme oxydant :

- l'oxygène, mais pour augmenter sa concentration dans l'eau, il sera utilisé pur,
- le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). D'autres oxydants seraient aussi efficaces pour la destruction des sulfures mais, par eux-mêmes ou par leurs produits de réduction, risqueraient de perturber le système eau/sédiment.

#### 2-1) OXYDATION PAR L'OXYGENE

Trois flacons de 1 litre en verre sont chargés simultanément avec 600 ml d'eau de mer et 10 g de vase D6 humide et un barreau magnétique téflonné. L'air surnageant est chassé et remplacé par de l'oxygène pur. Le flacon est alors fermé à l'aide d'un septum et placé sur un agitateur magnétique.

Le flacon 1 est agité pendant 21 heures, le flacon 2 pendant 96 h. Le flacon 3 est un témoin servant aux mesures physico-chimiques et au contrôle de la consommation d'oxygène (manomètre).

#### Conditions expérimentales :

Agitation	1250 tr/min.
Température	22 $\pm$ 2° C
pH	8,10 constant
$O_2$	37,5 à 37,8 mg/l (0 - 21 h)
	37,8 à 40,2 mg/l (21 - 96 h)

Le sédiment récupéré après 21 et 96 heures d'oxydation est soumis à une extraction séquentielle des métaux. Les eaux ont également été analysées après filtration à 0,45  $\mu$ m mais les résultats sont inexploitable, à cause des adsorptions sur les parois des récipients, les quantités de métaux dissous étant très inférieures aux quantités libérées du sédiment.

Les résultats des analyses du sédiment seront présentés plus loin.

## 2-2) OXYDATION PAR H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

10 g de vase D6 humide et 200 ml d'eau sont placés dans un bécher en téflon de 250 ml, et agités à l'aide d'un barreau magnétique téflonné (750 tr/min). Le pH est contrôlé en permanence (électrode verre et pH mètre CG 819 Schott).

5 ml d'une solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 30 % sont ajoutés par petites fractions. Simultanément, des ajouts de soude 1N permettent de compenser l'acidification et de maintenir le pH à 8,1 ± 0,1.

Dans les mêmes conditions, 2 ml d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % sont rajoutés après 22 h et l'agitation est maintenue jusqu'à 48 h.

Comme précédemment, des analyses ont été réalisées sur l'eau filtrée. Malgré l'usage d'un matériel entièrement en téflon, on constate de fortes adsorptions de Zn et Pb particulièrement.

Les résultats des analyses du sédiment sont présentés ci-dessous.

## 2-3) RESULTATS ET DISCUSSION

La répartition des métaux, en pourcentage du métal total initial, dans les principales phases géochimiques de la vase, figure dans le tableau 10.

### 2-3-1) Evolution des phases géochimiques

#### - Oxydation des sulfures

C'est l'étape la plus lente du processus d'oxydation et il est intéressant d'apprécier le gain en rapidité dû aux changements d'oxydants.

Le tableau 11 donne les durées d'aération, à 4 et 20° C, nécessaires pour arriver aux dégradations des sulfures obtenues avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

Phase	Métaux	Cd			Cu			Pb			Zn			Mn			Fe		
	oxydation	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> 21	O <sub>2</sub> 96
Echangeable		9	1	3	11	1	5	0,3	0,1	0,2	9	2	2	0,4	6	4	0	0	0
Carbonates		33	40	18	34	3	3	11	16	17	43	46	40	48	52	52	9	12	6
Facilement réductible		4	7	6	17	36	21	30	11	13	9	12	6	16	7	7	20	17	11
Sulfures		22	26	14	11	54	30	11	42	42	13	24	16	10	13	11	21	29	31
Modérément réductible + résiduel		6	6	9	5	6	6	1	2	2	8	7	8	14	12	13	50	42	52
Relargage		26	20	50	22	0	35	47	29	26	18	9	28	12	10	13	0	0	0

Tableau 10 - Répartition des métaux dans le sédiment  
oxydé par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> (21 et 96 heures) et relargage

	Aération 4° C	Aération 20° C
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2 j	12,4	8,5 (Cd, Mn) >40 (Cu, Pb, Zn)
O <sub>2</sub> ~1 j	5,0	7,2
O <sub>2</sub> 4 j	7,6	13,4

Tableau 11 - Oxydation des sulfures - Durées moyennes  
d'aération équivalentes (jours)

Comme espéré, l'augmentation de la concentration en réactif oxydant apporte un gain en rapidité d'un facteur ~ 6 pour les premiers jours. Avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, l'oxydation en deux jours des sulfures est meilleure que celle obtenue par 40 jours d'aération à 20° C (Cu, Pb, Zn). On observe toutefois une baisse sensible de l'efficacité avec l'oxygène entre le 1er et le 4è jour. Comme avec l'aération, la diffusion de l'oxydant paraît se réduire au cours du temps par formation d'une couche protectrice : gangue de produits oxydés (soufre par exemple) et/ou colonisation bactérienne des particules sédimentaires.

L'activité microbienne est peu évidente avec l'eau oxygénée, mais est intense en présence d'oxygène pur (O<sub>2</sub> dissous : 40 mg/l). Des mesures, réalisées dans le flacon témoin après 10 jours d'oxygénation, révèlent un nombre important de germes totaux (bacilles) :  $1,5 \cdot 10^8$ /ml dénombrés par épifluorescence, dont 13 % en activité (INT+).

Parallèlement, leur respiration a produit du CO<sub>2</sub> qui n'ayant pu s'échapper (flacons fermés) a fait monter le carbone minéral de l'eau de mer de 28,5 à 40 mg/l.

L'oxydation par  $H_2O_2$  en deux jours apparaît globalement plus performante que l'oxydation par  $O_2$  en quatre jours, en particulier pour Pb et Cu, dont les sulfures sont les plus stables et seront les moins atteints en cas d'oxydation incomplète.

#### - Phases réductibles

Les proportions de métaux liés à cette phase sont supérieures aux proportions obtenues par aération prolongée. Au cours de celle-ci, il a été observé que les hydroxydes, de fer essentiellement, jouent un rôle de stockage intermédiaire des métaux libérés des sulfures, du moins pendant les dix premiers jours (fig. 2 et 3). Après 1 à 4 jours d'oxydation ( $H_2O_2$  ou  $O_2$ ), les fortes proportions de fer et de métaux associés aux phases réductibles indiquent que l'évolution du fer dans la vase n'a pas été complète.

#### - Phase carbonates

Cette phase se confirme être la phase ultime de fixation des métaux au sédiment. Ceci est particulièrement visible avec Mn, Zn et Cd, quel que soit le mode d'oxydation. Pour Cd, une solubilisation comparable à celle des essais d'aération, est notable en 4 jours ( $O_2$ ).

Pour Cu et Pb, l'efficacité de l'oxydation par l'eau oxygénée se traduit également par une forte diminution de la phase sulfures et un stockage dans la phase carbonates. Mais avec l'oxygène, moins efficace, le peu de métal libéré reste surtout lié à la phase intermédiaire réductible.

#### 2-3-2) Relargage global

Lors d'une aération prolongée, l'oxydation lente des sulfures impose sa cinétique à tout le système. Ce n'est plus le cas avec l'oxydation rapide par  $H_2O_2$  et  $O_2$ . D'autres phénomènes se révèlent alors limiter les vitesses d'évolutions et donc les éventuels relargages.

Le tableau 12 donne les durées d'aération (4, 20° C) nécessaires à l'obtention d'un relargage équivalent à celui obtenue avec  $H_2O_2$  et  $O_2$ .

	Aération 4° C	Aération 20° C
$H_2O_2$ 2 j	6,0	11
$O_2$ 2 j	2,6	4,2
$O_2$ 4 j	4,8	12

Tableau 12 - Relargages - Durées moyennes d'aération équivalentes (jours)

Le gain de rapidité apporté par les oxydants concentrés est sensible, mais inférieur à celui obtenu sur la seule oxydation des sulfures (tab. 11).

Quantitativement, les proportions de métaux relargués au cours des essais sont généralement inférieures à celles obtenues lors des essais d'aération : pour les quatre métaux Cd, Cu, Pb et Zn, le rapport métal libéré par oxydation rapide / métal moyen libéré par aération s'établit à 0,56 avec  $H_2O_2$  et 0,64 avec  $O_2$ .

Une oxydation incomplète contribue certainement à la faiblesse de ces résultats mais ne l'explique pas totalement. Avec l'oxydation par  $H_2O_2$ , le cadmium de la phase sulfures est trop important et le relargage de cadmium trop faible, alors que le plomb, par exemple, ne présente pas ces anomalies. Faute d'explication chimique à ce phénomène, l'idée avancée par Prause (36) d'une augmentation de la mobilisation de Cd sous l'effet des bactéries permettrait de justifier le relargage plus important avec  $O_2$  qu'avec  $H_2O_2$ .

#### 2-4) CONCLUSION PARTIELLE

Les deux essais d'oxydation rapide se sont avérés un peu trop brefs pour permettre une évolution complète du sédiment. La durée des essais a été estimée à partir de la cinétique d'oxydation des sulfures qui n'apparaît plus être le seul facteur limitant.

Le test rapide (1 à 2 jours) d'un sédiment portuaire semble ainsi irréalisable.

La prédiction du comportement d'un sédiment demande des essais de plus longue durée. L'utilisation d'oxydants doit pouvoir fournir en une semaine une idée assez exacte du relargage de métaux lourds, puisque les phénomènes mis en jeu, par aération ou utilisation d'oxydant, sont les mêmes. Des aménagements sont toutefois nécessaires, comme le contrôle précis de la teneur en  $\text{CO}_2$  qui doit rester constante malgré la production biologique.

L'aération prolongée permet d'apprécier le relargage des métaux et surtout des micropolluants organiques.

Le choix entre ces deux techniques ne pourra être définitif qu'après validation par des essais de terrain à long terme, car la complexité des phénomènes rend incertaine la maîtrise au laboratoire de tous les facteurs.

## C O N C L U S I O N

Les différents essais réalisés permettent de dresser un schéma général de l'évolution d'un sédiment après immersion. Pour une vase anoxique, les différentes étapes d'évolution des métaux sont :

- 1) Après clapage, l'excès de sulfures libres de la vase se combine avec les métaux dissous de l'eau de mer. Il y a enrichissement des particules en sulfures métalliques et appauvrissement de l'eau en métaux dissous. Cette étape dure quelques minutes.
- 2) Après dispersion des particules, l'oxygène dissous de l'eau oxyde les sulfures libres (éventuellement les sulfures métalliques bien que ce soit moins vraisemblable). La disparition du stock de sulfures libres entraîne un déplacement des équilibres avec libération de métaux et oxydation des sulfures libérés. Les métaux concernés sont d'abord ceux dont les sulfures sont les moins stables. Cette étape est la plus lente ( $\sim 1$  mois) et apparaît limitée par la diffusion de l'oxygène au coeur des particules. Les microorganismes semblent avoir un rôle actif bien que mal défini.
- 3) Parallèlement, les métaux libérés se fixent transitoirement sur les oxydes/hydroxydes, de fer principalement, tant que cette phase n'a pas elle-même évolué.
- 4) Les métaux libérés se fixent finalement dans la phase "carbonates" ou sous forme de carbonates.

- 5) Certains métaux peuvent alors se dissoudre dans l'eau (relargage), par formation de complexes solubles ( $\text{CdCl}_4^{--}$ ) ou sous l'effet de modifications des équilibres calco-carboniques.

Le schéma s'applique à d'autres sédiments que des vases anoxiques. Selon leur degré d'oxydation initial, l'évolution se produira à partir de l'une des étapes du schéma (cas de sédiments estuariens ou d'avant-ports) et pourra être assez rapide (quelques jours) si le sédiment ne contient pas beaucoup de sulfures, lents à oxyder.

Pour les micropolluants organiques, la fixation ne fait intervenir que des forces faibles (adsorption, faible complexation ...). Avec un lessivage suffisant des particules, les composés organiques, même réputés peu solubles comme les PCB, arrivent à être relargués si leurs concentrations dans le sédiment dépassent les concentrations d'équilibre. Au cours des essais, seuls les HPA sont restés fixés fortement à la vase.

Les différentes expériences réalisées lors de la présente étude montrent qu'une fraction notable de micropolluants, tant métalliques qu'organiques, est susceptible d'être relarguée dans l'eau et, par dispersion à l'état dissous, de contaminer l'environnement marin loin du site de clapage.

L'appréciation de ce risque doit se faire avant l'immersion du déblai et donc au laboratoire. Seul un test d'aération prolongée permet d'accéder aux relargages de métaux et de micropolluants organiques. Le délai de réponse - plus d'un mois - est un inconvénient dans le cas d'un dragage impromptu. Pour les métaux uniquement, ce délai peut être réduit à environ une semaine par utilisation d'oxydants plus concentrés que l'oxygène de l'air. Une méthodologie a été testée ici, qui fait intervenir l' $\text{O}_2$  pur ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Dans tous les cas et en regard des quantités de polluants mises en jeu, ces essais devront être validés par des mesures in situ à long terme.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A.N.R.E.D. - 1984  
"Analyse et caractérisation des déchets industriels".  
Cahier technique n° 12 : 141 p
- 2 - BADRI M.A. - ASTON S.R. - 1985  
"Heavy metal occurrence and geochemical fractionation : the relationships of catchment soils to associated estuarine sediments".  
Environ. Pollut., 10 : 61-75
- 3 - BONIFORTI R. - FENAROLI R. - FRIGIERI P. - QUEIRAZZA G. - 1984  
"Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water".  
Analytica Chimica Acta, 162 : 33-46
- 4 - BOURGAIN J.L. - DEWEZ S. - RICHARD A. - BECK C. - 1984  
"Effets de rejets de vases portuaires sur les sédiments et les peuplements benthiques".  
USTL - Station Marine de Wimereux - Contrat EPR/IFREMER/SMBC : 116 p.
- 5 - BRANNON J.M. - PLUMB R.H. - SMITH I. - 1978  
"Long-term release of contaminants from dredged material".  
U.S. Army - Corps of Engineers - Final report : 86 p.
- 6 - BRANNON J.M. - 1978  
"Evaluation of dredged material pollution potential".  
U.S. Army - Corps of Engineers - Final report : 39 p.
- 7 - CHAU Y.K. - GACHTER R. - LUM-SHUE-CHAN K. - 1974  
"The determination of apparent complexing capacity of lake waters".  
J. Fish. Res. Bd. Canada, 31 : 192
- 8 - C.N.E.X.O. - 1981  
"Synthèse des travaux de surveillance 1975-1979 du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin " : 358 p
- 9 - C.N.E.X.O. - 1983  
"Manuel des analyses chimiques en milieu marin".  
Ed. CNEXO - BNDO, Documentation Brest : 395 p
- 10 - DAVIES - COLLEY R.J. - NELSON P.O. - WILLIAMSON K.J. - 1985  
"Sulfide control of Cd and Cu concentrations in anaerobic estuarine sediments".  
Marine Chem., 16 : 173-186
- 11 - DELABRE D. - 1985  
"Les métaux lourds dans les sédiments du littoral Nord de la France et leur disponibilité lors des rejets de dragages".  
Thèse Univ. des Sciences et Techniques de Lille, n° d'ordre 1298 : 151 p  
+ annexes
- 12 - DELATTRE J.M. - 1980  
"Hydrobios 80 - Microbiologie des eaux, micropolluants des sédiments, cartes et commentaires".  
Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille  
Contrat CNEXO, Novembre : 70 p

- 13 - DELAUNE R.D. - SMITH C.J. - 1985  
"Release of nutrients and metals following oxydation of fresh water and saline sediment".  
J. Environ. Qual., 14 (2) : 164-168
- 14 - ENVIRONMENTAL EFFECT LABORATORY - U.S.A.E. - 1976  
"Ecological evaluation of proposed discharge of dredge or fill material into navigable waters".  
Final report - Appendix A : 7 p
- 15 - FAUCON N. - L'HOPITAULT J.C. - THOMAS P. - 1986  
"Etude comparée des formés métalliques du plomb et du cadmium en deux zones côtières de transfert".  
Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille - Contrat Ministère de l'Environnement - SRETI/4257, Janvier : 68 p
- 16 - FISZMAN M. - PFEIFFER W.C. - DRUDE DE LACERDA L. - 1984  
"Comparaison of methods used for extraction and geochemical distribution of heavy metals in bottom sediments from Sepetiba Bay, R.J.".   
Environ. Technol. Lett., 5 : 567-575
- 17 - GAMBRELL R.P. - KHALID R.A. - VERLOO M.G. - PATRICK W.H. - 1977  
"Transformation of heavy metals and plant nutrients in dredged sediments as affected by oxydation-reduction potential and pH.  
Vol. II : Matérials and methods".  
Final report - Contrat DACW 39-74-C-0076 : 308 p
- 18 - GAMBRELL R.P. - KHALID R.A. - PATRICK W.H. - 1980  
"Chemical availability of mercury lead and zinc in Mobile Bay sediment suspensions as affected by pH and oxidation-réduction conditions".  
Environ. Sci. Technol., 14(4) : 431-436
- 19 - JONES R.A. - LEE G.F. - 1978  
"Evaluation of the Elutriate Test as a method of predicting contaminant release during open-water disposal of dredged sediments - Vol. 1".  
U.S. Army - Corps of Engineers - Final report : 282 p
- 20 - KHEBOIAN C. - BAUER C.F. - 1987  
"Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments".  
Anal. Chem., 59 (10) : 1417-1423
- 21 - KREMLING K. - 1983  
"The behavior of Zn, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic baltic waters".  
Marine Chem., 13 : 87-108
- 22 - LATOUCHE C. - 1984  
"Effets des dragages sur le devenir des métaux lourds dans les environnements portuaires".  
Rapport : 58 p
- 23 - LEE F.Y. - KITTRICK J.A. - 1984  
"Elements associated with the cadmium phase in a harbor sediment as determined with the electron beam microprobe".  
J. Environ. Qual., 13 (3) : 337-340
- 24 - L'HOPITAULT J.C. - 1982  
"Mollusques 82 : Pollution chimique des moules et des coques du littoral Nord de la France".  
Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat CNEOX : 91 p

- 25 - L'HOPITAULT J.C. - DELATTRE J.M. - 1983  
 "Hydrobios II: Pollution chimique des sédiments du littoral Nord de la France - Cartes et commentaires".  
 Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat CNEXO 81/6620  
 Mars : 90 p
- 26 - L'HOPITAULT J.C. - 1983  
 "Dragages 82: Influence du dragage des ports sur la pollution marine dans la Région Nord - Pas de Calais".  
 Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat CNEXO 81/6633  
 Janvier : 133 p
- 27 - L'HOPITAULT J.C. - PHILIPPO A. - THOMAS P. - OUDART E. - DELATTRE J.M. - 1985  
 "Hydrobios III : Pollution chimique du littoral Nord - Pas de Calais - Etude spécifique de secteurs contaminés, Calais-Dunkerque et Boulogne".  
 Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat CNEXO 83/3047/B  
 Juin : 85 p
- 28 - LUOMA S.N. - BRYAN G.W. - 1981  
 "A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants".  
 Sci. Total Environ., 17 : 165-196
- 29 - MEGUELLATI N. - 1982  
 "Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments".  
 Thèse Univ. de Pau et des Pays de l'Adour - Inst. Univ. Rech. Scient.,  
 Décembre : 106 p
- 30 - OUDART E. - L'HOPITAULT J.C. - DELATTRE J.M. - 1985  
 Port de Dunkerque, étude physico-chimique des rejets industriels dans les bassins à flot.  
 Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat ADEMAP/PORT AUTONOME / AGENCE DE L'EAU, Septembre : 60 p
- 31 - OUDART E. - L'HOPITAULT J.C. - DELATTRE J.M. - FRANCO A. - PROIX N. - FISCHER J.C. - PUSKARIC E. - DESCAMPS A. - WARTEL M. - 1986  
 "Les ports de Boulogne sur Mer et de Calais - Etude physico-chimique et bactériologique".  
 Service des Eaux de l'Institut Pasteur de Lille - Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'USTL - Contrat EPR/IFREMER 85/0347, Novembre : 92 p
- 32 - OUDART E. - L'HOPITAULT J.C. - DELATTRE J.M. - 1987  
 "Etude des polluants associés aux déblais de dragage - Devenir après clapage en mer".  
 Institut Pasteur de Lille - Service Eaux-Environnement - Contrat EPR/IFREMER 86-3110 : 100 p
- 33 - PHILIPPO A. - L'HOPITAULT J.C. - DELATTRE J.M. - 1984  
 "Mollusques 84 : Etude complémentaire sur les polluants prioritaires dans les sédiments et les mollusques du littoral Nord de la France".  
 Institut Pasteur de Lille - Service des Eaux - Contrat CNEXO : 63 p

- 34 - PIOTROWICZ S.R. - HOGAN C.A. - SHORE R.A. - PSZENNY A.A.P. - 1981  
 "Variability in the distribution of weak acid leachable Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn in the sediments of Georges Bank / Gulf of Maine Region".  
 Environ. Sci. Technol., 15 (9) : 1067-1072
- 35 - PIOTROWICZ S.R. - SPRINGER-YOUNG M. - PUIG J.A. - SPENCER M.J. - 1982  
 "Anodic stripping voltammetry for evaluation of organic-metal interactions in sea water".  
 Anal. Chem., 54 (8) : 1367-1371
- 36 - PRAUSE B. - REHM E. - SCHULZ-BALDES M. - 1985  
 "The remobilization of Pb and Cd from contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment".  
 Environ. Technol. Lett., 6 : 261-266
- 37 - RAVAILLE M. - 1966  
 "Chimie générale".  
 J-B BAILLIERE Ed. Paris : 370 p
- 38 - ROGER B. - 1986  
 "Comparaison de deux schémas d'extractions sélectives - Phénomènes de réadsorption en cours de minéralisation".  
 Environ. Technol. Lett., 7 : 539-546
- 39 - ROWLATT S. - 1985  
 "The bioavailability of sediment components and their measurement".  
 Rapport au groupe de travail mixte - Conventions de Londres et d'Oslo - 28-30 Octobre 1985 : 15 p
- 40 - SALOMONS W. - FORSTNER U. - 1984  
 "Metals in the hydrocycle".  
 Ed. Springer-Verlag Berlin : 349 p
- 41 - SANTSCHI P.H. - LI Y.H. - CARSON S.R. - 1980  
 "The fate of trace metals in Narragansett Bay, Rhode Island : Radiotracer experiments in microcosms".  
 Estuarine and Coastal Marine Science, 10 : 635-654
- 42 - TESSIER A. - CAMPBELL P.G.C. - BISSON M. - 1979  
 "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals".  
 Anal. Chem., 51 (7) : 844-851
- 43 - TESSIER A. - CAMPBELL P.G.C. - BISSON M. - 1980  
 "Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Québec)".  
 Can. J. Earth Sci., 17 (1) : 90-105
- 44 - WELTE B. - BLES N. - MONTIEL A. - 1983  
 "Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. II. Applications".  
 Environ. Technol. Lett., 4 : 223-238