

Le comportement des métaux traces dans les lacs. Les lacs peuvent-ils servir d'épurateurs aux rivières ?



***Encadrement : Mme Nathalie GASSAMA, Université de Tours,
Laboratoire de Géologie et d'Hydrologie***

Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Nathalie Gassama, chercheuse au Laboratoire de Géologie et d'Hydrologie de l'Université de Tours, pour la délivrance d'un sujet intéressant et bien adapté aux problématiques du parcours Transfert du Master 2 Géohydrosystèmes, ainsi que pour son encadrement au cours de la réalisation de cette étude.

Je remercie également la bibliothèque universitaire de l'Université de Tours, pour le prêt des ouvrages ayant permis la réalisation de ce dossier.

RESUME

Les métaux traces sont présents à l'état de trace dans la croûte terrestre. Leur présence dans les eaux naturelles résulte de processus naturels et des activités humaines. Celles-ci sont les principales sources de contamination des eaux par les métaux traces. En outre, le développement des sociétés industrialisées et des activités industrielles a entraîné l'utilisation d'éléments chimiques et notamment de métaux lourds, créant un flux contaminant supplémentaire s'ajoutant au flux naturel lié à l'altération des roches, au volcanisme... Après un transfert par l'atmosphère, l'hydrosphère ou la biosphère, les polluants métalliques s'accumulent dans les sols, les sédiments, les eaux. Ils génèrent donc des pollutions à la fois concentrées et diffuses dans l'environnement.

La présente étude a pour objet l'étude du comportement des métaux traces dans les lacs des régions tempérées. En outre, les systèmes lacustres forment des écosystèmes intéressants, et peuvent être associés à des fonctions d'épuration, notamment des eaux de rivière. Il est donc nécessaire de les protéger. Or, la pollution par les métaux traces est considérée comme la plus dommageable pour l'environnement et la plus toxique pour les organismes et les hommes, du fait du caractère persistant des métaux. Accumulés dans l'eau, les sédiments et les organismes, les métaux traces y demeurent pendant de très longues périodes.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de Directive Cadre Eau (2000) établit un cadre pour maintenir et améliorer la qualité des eaux d'ici 2015. Cette directive présente, en particulier, une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances les plus préoccupantes en imposant la définition de normes de qualité. Les objectifs de cette étude sont donc d'identifier les sources de métaux traces présents dans les lacs, de déterminer le comportement des métaux traces dans les systèmes lacustres par la description et la compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques régulant les concentrations dans les eaux et agissant sur le devenir des métaux traces à moyen et long terme. Nous nous intéresserons d'autre part aux capacités d'épuration des rivières par les lacs.

SUMMARY

Trace metals are present at very low concentrations in terrestrial crust. Their presence in natural waters may result from both natural process and human activities. Those are the most important sources of water pollution by trace metals. Indeed, development of industrialized societies and industrial activities aroused the use of chemical elements and notably trace metals, creating an important contaminant flux, that increase the natural flux already present in the environment owed to the alteration of rocks and volcanic emissions... After transfers by atmosphere, hydrosphere and biosphere, metallic pollution is accumulated in soils, in sediments, and in waters. Thus, they constitute both concentrated and diffuse pollutions in the environment.

The main of the present study is the analysis of the behaviour of trace metals in lakes of temperate areas. Indeed, lakes form very interesting ecosystems, and may be associated with epuration functions, notably of fresh waters. Therefore, it is necessary to protect them. All the more that pollution by trace metals can be considered as the more harmful and the more toxic for both humans and animals, because of the persistence of metals. Accumulated in aquatic middle, in sediments and in organisms, the residence time of trace metals are very long.

This study can be placed in the European context, which has established a new law (Water Directive, 2000), whose objective is the integrated management of surface waters in order to reach the limitation, the decrease and the monitoring of their pollution, by 2015. This law imposes the definition of norms' water quality and the check of rejects in the environment. So the goals of this study are to identify sources of trace metals and their behaviour in lakes, by the analysis of physical, chemical and biological processes, that regulate concentrations of trace metals in water at short and long term. We will also focus on the epuration capacities of fresh water by lakes.

TABLE DES FIGURES

<u>Figure n° 1</u> : Evolution des densités de l'eau en fonction des températures.....	5
<u>Figure n° 2</u> : Zonation des différentes masses d'eau d'un lac en milieu tempéré.....	6
<u>Figure n° 3</u> : Cycle global des éléments dans les sols et les hydrosystèmes.....	8
<u>Figure n° 4</u> : Concentration en métaux traces dans les différents types de roches à la surface du globe.....	8
<u>Figure n° 5</u> : Les différentes couches présentes entre un ion métallique et la solution ambiante.....	14
<u>Figure n° 6</u> : Représentation du phénomène d'adsorption à partir d'éléments contaminants.....	16

SOMMAIRE

INTRODUCTION	2
I. PRESENTATION ET DEFINITION DES OBJETS DE L'ETUDE : METAUX TRACES ET SYSTEMES LACUSTRES.....	3
1. Définition et description des métaux traces.....	3
2. Définition et description des systèmes lacustres.....	4
II. ORIGINES ET MODES DE TRANSFERT DES METAUX TRACES DANS L'ENVIRONNEMENT.....	7
1. Caractéristiques des transferts de métaux traces dans l'environnement	7
2. L'origine naturelle et terrestre des métaux traces.....	8
a) <i>Les métaux traces dans les roches : le fonds géochimique</i>	8
b) <i>Les apports atmosphériques de métaux traces</i>	9
3. L'origine anthropique des métaux traces dans l'environnement.....	10
a) <i>Les apports agricoles des métaux traces</i>	10
b) <i>Les apports industriels des métaux traces</i>	10
4. Processus de transferts vers les systèmes lacustres.....	11
III. COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES METAUX TRACES DANS LES SYSTEMES LACUSTRES.....	12
1. Processus physico-chimiques naturelles, réactions en solution.....	12
a) <i>Généralités sur le comportement des métaux traces dans les lacs</i>	12
b) <i>Les formes chimiques des métaux traces en solution : dissolution et précipitation</i>	13
c) <i>Les réactions d'oxydo-réduction : le potentiel redox de l'eau</i>	14
2. Processus physico-chimiques en interaction avec des surfaces.....	16
a) <i>Processus d'adsorption des métaux traces dans les lacs</i>	16
b) <i>Processus de complexation au sein des systèmes lacustres</i>	19
3. Processus biologiques et microbiens dans les systèmes lacustres : le rôle des organismes.....	20
a) <i>Processus non spécifiques de solubilisation microbienne des métaux traces</i>	21
b) <i>Processus non spécifiques d'insolubilisation microbienne des métaux traces</i>	21
c) <i>Processus spécifiques de solubilisation et d'accumulation des métaux traces</i>	21
IV. BILAN DES PROCESSUS PHYSIQUES, CHIMIQUES, BIOLOGIQUES ET PROCESSUS D'EPURATION DANS LES LACS.....	22
1. Bilan des processus et du comportement des métaux traces.....	22
2. Flux d'échange et remobilisation des métaux traces entre colonne d'eau et sédiment.....	24
3. Les mécanismes d'épuration au sein des systèmes lacustres.....	25
CONCLUSION.....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	30
ANNEXE.....	31

INTRODUCTION

Les métaux traces sont présents à l'état de trace dans la croûte terrestre. Leur présence dans les eaux naturelles résulte de processus naturels (précipitations, érosion et altération, émissions volcaniques) et des activités humaines. Celles-ci sont les principales sources de contamination des eaux par les métaux traces. L'importance relative des sources de contamination anthropique (industrielle, domestique, ou agricole) est variable selon l'élément considéré et l'occupation des sols sur le bassin versant. Le développement des sociétés industrialisées a entraîné l'utilisation de métaux, d'éléments rares, de minéraux, ainsi que des extractions de matières premières, le traitement et le stockage des déchets, créant un flux contaminant supplémentaire, qui s'ajoute au flux naturel lié à l'altération des roches, au volcanisme... Après un transfert par l'atmosphère, l'hydrosphère ou la biosphère, les polluants métalliques vont s'accumuler dans les sols et les sédiments. Ils génèrent donc des pollutions à la fois concentrées et diffuses dans l'environnement. Les concentrations atteintes peuvent parfois être très toxiques et se trouver, dans des conditions particulières, sous des formes chimiques favorisant une plus forte mobilité des éléments. Parfois, les métaux traces ont pu être libérés par le passé et fixés dans le milieu naturel, engendrant encore actuellement, des années après rejet, une pollution diffuse ou concentrée. Le volume, la nature et la concentration des métaux traces déterminent à la fois la toxicité et les effets sur l'environnement. En outre, au-delà d'une certaine concentration (parfois très faible) dans le milieu, les métaux ont des effets néfastes.

La présente étude a pour objet l'étude et l'analyse du comportement des métaux traces dans les lacs des régions tempérées. En outre, les systèmes lacustres forment des écosystèmes intéressants, et peuvent être associés à des fonctions d'épuration, notamment des eaux de rivière. Ils appartiennent à un bassin-versant caractérisé par le relief, la géologie, le climat, ainsi que par l'urbanisation, les activités humaines, agricoles et industrielles. Ces éléments déterminent d'une part, le fonctionnement du système aquatique global, et d'autre part, les pollutions des hydrosystèmes fluviaux et lacustres le constituant. En effet, en s'écoulant au sein du bassin-versant, l'eau va se charger de diverses substances, organiques et inorganiques, d'origine naturelle ou anthropique, et générer différents types de pollutions. La pollution par les métaux traces ou métaux lourds est considérée comme la plus dommageable pour l'environnement et la plus toxique pour les organismes et les hommes, du fait du caractère persistant des métaux. Accumulés dans l'eau, les sédiments et les organismes, les métaux traces y demeurent pendant de très longues périodes.

A ce titre, la Directive Cadre Eau (2000) établit un cadre pour maintenir et améliorer la qualité des eaux d'ici 2015. Cette directive présente, en particulier, une stratégie pour le contrôle de la pollution par les substances les plus préoccupantes en imposant la définition de normes de qualité. Celles-ci sont des concentrations seuils qui ne doivent pas être dépassées dans l'eau pour assurer la protection des écosystèmes et de la santé humaine. Quatre métaux font partie de la liste des substances prioritaires accompagnant cette directive : le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel. Dans ce contexte, il est intéressant d'analyser l'impact des métaux traces sur les systèmes lacustres. Cette étude a donc pour objectifs d'identifier et d'évaluer l'importance des sources de métaux traces présents actuellement dans les lacs, de déterminer le comportement des métaux traces dans les systèmes lacustres par la description et la compréhension des processus – couplés – physiques, chimiques et biologiques régulant les concentrations dans les eaux et agissant sur le devenir des métaux traces à moyen et long terme. Nous nous intéresserons d'autre part aux capacités d'épuration des rivières par les lacs.

Nous procéderons donc d'abord à la définition des objets constituant notre étude, à savoir les métaux traces et les systèmes lacustres. Nous analyserons ensuite l'origine – naturelle, anthropique – et les modes de transfert des métaux traces dans l'environnement. Une troisième partie sera consacrée aux processus physico-chimiques et biologiques caractéristiques des métaux traces, de façon générale. Une partie des annexes sera d'ailleurs consacrée à l'étude du comportement particulier des trois métaux considérés comme les plus toxiques, à savoir le plomb, le cadmium et le mercure. Enfin, une dernière partie établira un bilan de ces processus et analysera la capacité des lacs à épurer l'eau des rivières y transitant. Chacun des métaux traces ne sera pas étudié en détail, mais nous déterminerons les comportements généraux les caractérisant. Des exemples de lacs seront fournis à travers différents exemples ou lors de la description de chacun des métaux. Les processus mis en œuvre par les microorganismes et les bactéries ne seront évoqués que sous l'angle du rôle, des mécanismes et des interactions qu'ils génèrent vis-à-vis des métaux traces dans les lacs, dans la mesure où ils interviennent directement ou indirectement dans leur devenir. En revanche, les problématiques de bioaccumulation et de biodisponibilité, autrement dit les conséquences des métaux traces sur le comportement des organismes vivants ne seront pas traitées ici, car elles ne conditionnent pas le devenir des métaux traces mais sont des processus intrinsèques aux organismes.

I. PRESENTATION ET DEFINITION DES OBJETS DE L'ETUDE : METAUX TRACES ET SYSTEMES LACUSTRES

Avant d'analyser le comportement des métaux traces dans les systèmes lacustres des milieux tempérés, il est nécessaire de procéder à une définition et une description fondamentale des éléments constituant notre étude. Nous définirons donc d'abord les « métaux traces », puis les systèmes lacustres.

1. Définition et description des métaux traces

Actuellement, la notion de « métaux traces » est une notion floue, qui ne comporte pas de définition scientifique, technique ou juridique, officiellement établie et unanimement reconnue. Cette notion, souvent péjorative, fait appel à différents termes se recoupant les uns les autres. En outre, les éléments traces métalliques (ETM) sont parfois considérés par certains comme les anciens « métaux lourds ». Autrement dit, la notion d'ETM tendrait peu à peu à supplanter celle de métaux lourds. Les définitions des métaux lourds sont donc multiples et variables selon les auteurs. Certains définissent les « métaux traces » comme les éléments métalliques ayant une masse volumique comprise entre 4 000 et 5 000 kg/m³. D'autres les définissent par rapport au tableau périodique des éléments : soit en admettant que les métaux lourds sont les éléments métalliques du tableau compris entre le Cuivre et le Plomb, excluant donc le Fer et le Chrome ; soit en considérant qu'il s'agit de tous les éléments métalliques compris à partir de la quatrième période du tableau périodique des éléments. Enfin, certains incluent dans la catégorie des métaux traces certains composés organiques toxiques, n'ayant pas de propriétés métalliques. Il subsiste donc un flou, une imprécision dans la définition. Les deux termes, « métaux traces » et « métaux lourds » seront donc employés au cours de cette étude.

Selon le tableau de classification périodique des éléments, les métaux lourds appartiennent à la catégorie des « éléments traces métalliques ». Au total, cette catégorie comprend les éléments alcalins, les alcalino-terreux, les métalloïdes, les terres rares (lanthanides), les actinides, les familles du Scandium et du Titane, et les métaux traces, qui comprend les éléments suivants : Cr, Mn, (Fe), Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sn, W, Hg, Pb. L'expression « en trace » connote l'idée que les éléments en trace sont un vestige de la formation de l'univers. Les éléments en trace se différencient des éléments majeurs. Dans la présente étude, nous considérerons les principaux métaux traces que sont le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et le plomb (Pb). Tous les éléments traces ont été classés par Goldschmidt (1954) en sous-catégories, selon deux critères, à savoir la charge de l'ion et le rayon ionique. Ainsi, une majorité des métaux traces (Mn, Co, Cd, Ni, Zn, Pb) appartiennent aux éléments du groupe I, au sein duquel ils sont toujours sous forme de cations et par conséquent, solubles dans l'eau quel que soit le pH. Seul Cu appartient aux éléments du groupe II, sous formes d'oxydes et d'hydroxydes, toujours solubles. Le groupe III regroupe les complexes solubles, dont fait partie Cr. Cette classification s'avère très utile pour évaluer le comportement des ETM. En outre, la connaissance des formes dans lequel se trouve un élément, c'est-à-dire sa « spéciation », détermine, d'une part, sa capacité à être transporté en solution dans l'eau, et d'autre part, son niveau de toxicité (Atteia, 2005).

Tous les ETM sont naturellement présents dans la croûte terrestre et dans les sols, mais les activités humaines ont grandement contribué à renforcer leur présence. En outre, nombres d'ETM sont des composés essentiels de certaines substances utilisées quotidiennement dans les activités industrielles (fer, plomb, cuivre, nickel, mercure, zinc...). De façon générale, les données montrent une diminution des flux de métaux lourds vers les sols, ces dernières années. En ce qui concerne leur impact toxicologique, on considère que trois métaux lourds (mercure, plomb, cadmium) n'ont aucun rôle favorable à l'activité biologique, et sont à l'origine de toxicité importantes pour les organismes et de maladies graves chez les humains (saturnisme lié au plomb...). Certains sont à l'inverse nécessaires voire indispensables aux processus biologiques, notamment le fer, le cuivre et le zinc, qui sont des oligo-éléments indispensables. L'impact toxicologique des métaux traces dépend de leur forme chimique, de leur concentration, du contexte environnemental et de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Sous une forme chimique biodisponible, et pour des teneurs élevées, les métaux traces peuvent rapidement devenir toxiques. Les relations entre doses et effets sont donc très variables selon le type de métal considéré, mais de façon générale, tous les métaux lourds sont, à partir d'une certaine concentration, toxiques pour les organismes vivants.

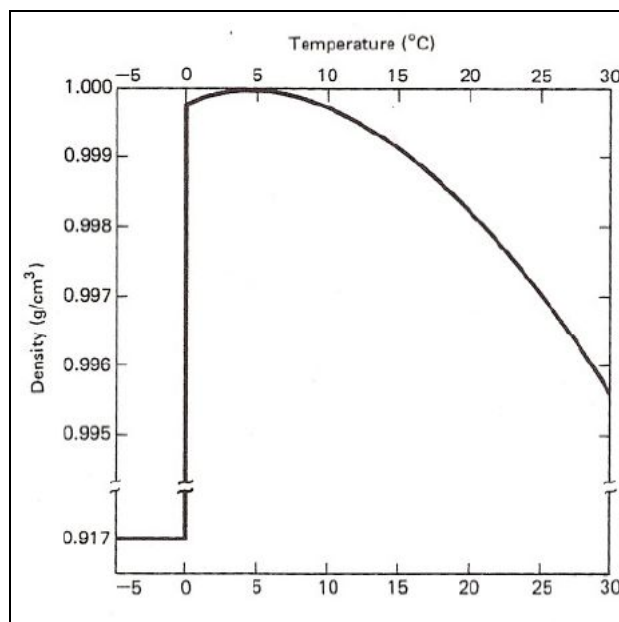
L'utilisation des ETM est donc strictement réglementée, voire interdite dans certains cas. La réglementation implique de recycler les métaux lourds, et d'éviter les rejets directs de ces métaux ou de certaines substances les contenant dans l'environnement (Rapport d'information au Sénat français, 2000). Les trois éléments métalliques lourds les plus préoccupants et dangereux pour l'environnement et la santé humaine sont le mercure, le cadmium et le plomb, qui sont de véritables poisons. D'autres posent moins de problème, soit parce qu'ils sont peu présents naturellement à la surface de la terre, soit parce qu'ils comportent une utilisation spécifique et donc très limitée, soit parce qu'ils ne sont toxiques qu'à des concentrations exceptionnelles et que les écosystèmes s'y adaptent (cuivre, zinc, nickel...). Les teneurs en métaux traces, nécessaires, acceptables ou toxiques, sont très variables pour chacun des organismes : un élément utile pour une plante peut devenir très toxique en cas de forte concentration.

2. Définition et description des systèmes lacustres

Un lac représente une grande étendue d'eau douce, entourée par des terres, qui peut s'écouler en direction de la mer par un cours d'eau nommé « émissaire », ou ne pas avoir de débouché maritime, formant parfois une mer intérieure, à l'instar de la mer Caspienne ou de la mer d'Aral. Ces plans d'eau agissent sur le cycle de l'eau à la fois comme régulateurs en écrêtant les crues et en soutenant les étiages, et sont soumis à de multiples usages : hydroélectricité, approvisionnement en eau potable, réserve pour l'irrigation agricole, activités nautiques, baignade, pêche... Les eaux d'un lac sont caractérisées par des éléments tels que la profondeur, la lumière, la température de l'eau, la salinité, la quantité de nutriments disponible, la colonisation par la végétation et autres microorganismes... Les lacs sont formés d'eau douce, dont la teneur totale en sels marins ne dépasse pas 0,6 ‰. Ils peuvent avoir plusieurs origines, en lien avec leur formation : marine (en cas de débouché maritime), tectonique (effondrement de portions de la croûte terrestre), volcanique (lac de cratère au sein d'un volcan actif ou d'une caldeira), glaciaire ou morainique (lacs dus à l'érosion glaciaire), alluvionnaire (lorsqu'un cours d'eau rencontre des dépôts alluvionnaires sur son cours), karstique (érosion et dissolution en zone calcaire), de déflation éolienne (érosion par le vent) ou enfin, artificielle (lac de barrage, lac réservoir) (Encyclopédie Wikipédia Internet).

Les lacs sont présents partout à la surface du globe, à toutes les altitudes et dans toutes les zones climatiques, mais ils sont présents essentiellement dans les régions subpolaires et de montagne. Ils sont alimentés en amont par un ou plusieurs cours d'eau, par des résurgences karstiques, ou la fonte des glaciers. Mais tous ne sont pas alimentés par un cours d'eau. L'eau s'évacue naturellement par évaporation ou par les cours d'eau en aval (émissaires). La masse d'eau que forme un lac n'est pas immobile ; il existe des courants créés par les cours d'eau se déversant dans le lac, ainsi que par des sources souterraines parfois présentes au fonds des lacs. Les facteurs climatiques (chaleur, orages, vents) sont également susceptibles de produire des perturbations de type tourbillons et ondulations, brassage des masses d'eau, des particules et des sédiments, et par conséquent leur remise en suspension. Les lacs sont donc sujets à des mouvements, à des déplacements latéraux des masses d'eau qui entraînent des variations de niveau pouvant aller jusqu'à 50 cm (Drever, 1988).

Un lac est en réalité formé de différentes masses d'eau, qui se différencient par leur densité. Ceci est lié à plusieurs caractéristiques des systèmes lacustres qui sont d'une part, une faible circulation et un faible brassage des eaux, d'autre part, une faible lumière et par conséquent, un faible réchauffement des eaux, et enfin, un faible renouvellement des eaux. Les masses d'eau ont donc tendance à s'individualiser les unes des autres, en fonction de leur température qui détermine leur densité. Ceci est d'autant plus vrai que le lac est profond. Le graphique suivant présente les changements de densité des eaux en fonction des températures, les températures les plus basses correspondant aux eaux des profondeurs :



Source : Drever, 1988

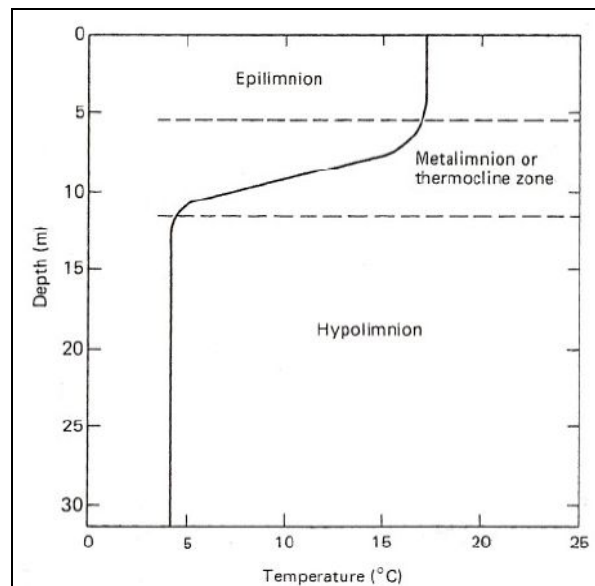
Figure n° 1 : Evolution des densités de l'eau en fonction des températures

Le maximum de densité ne correspond pas forcément aux eaux les plus froides (-5 à 0°C), mais à des eaux dont la température varie entre 0 et 4°C. La densité des eaux est donc faible pour de fortes températures (20 à 30°C) et pour les températures minimales (Drever, 1988).

Ainsi, en profondeur du lac, les masses d'eau sont soumises à un réchauffement très faible ou absent, ce qui les rend très froides et denses, et presque immobiles. Dans cette zone de fonds de lac, les conditions sont souvent anaérobiques : la décomposition de matière organique consomme l'oxygène, ce qui peut aboutir à des conditions anoxiques, avec absence totale d'oxygène et formation de bactéries sulfato-réductrices. Les processus sédimentaires peuvent ainsi fonctionner en anoxie, et ceci d'autant plus que les apports de matières organiques sont importants. A l'inverse, les masses d'eau de surface sont soumises au réchauffement thermique par l'énergie solaire, et elles présentent donc des températures plus importantes et des densités plus faibles, ce qui les fait rester en surface. Les masses d'eau entre la surface et la profondeur présentent des conditions intermédiaires, plus ou moins chaudes et denses. Ainsi, la thermocline est une ligne imaginaire qui correspond à la couche de transition thermique entre les eaux superficielles et les eaux profondes. Juste au dessous de la thermocline, la température chute. C'est dans la couche d'eau superficielle, sur les premières dizaines de mètres de profondeur, que les mouvements des eaux du lac se produisent (tourbillons, ondulations).

L'apport de nouvelles eaux par les précipitations et les rivières amont entraîne un plus ou moins important brassage des eaux. Ce brassage se produit également naturellement au sein des systèmes lacustres, sous l'action de la thermocline qui entraîne deux fois par an, au printemps et au début de l'hiver, une inversion entre les couches profondes et les couches superficielles. Des micro-courants font en effet couler la couche superficielle en profondeur, ce qui a pour effet un brassage global des eaux, et une certaine remontée des eaux des profondeurs.

Le schéma suivant présente les différentes masses d'eau présentes au sein d'un lac, et les noms qui leur sont associés : l'Epilimnion, en surface, le Métalimnion, zone intermédiaire ou zone thermocline, et l'Hypolimnion, en profondeur, dans lequel se produisent les phénomènes d'anoxie :



Source : Drever, 1988

Figure n° 2 : Zonation des différentes masses d'eau d'un lac en milieu tempéré

Dans les lacs, les conditions redox sont déterminées par la balance entre la décomposition de la matière organique et l'apport d'oxygène. Celui-ci est lié à l'aération du milieu et à l'équilibre avec l'oxygène de l'atmosphère, à l'apport de nouvelles eaux (rivières, précipitations), et à la circulation des eaux. Le potentiel d'oxydo-réduction des lacs est donc à relier avec la stratification des eaux qui s'y exercent. Celle-ci est augmentée en hiver, lorsque les eaux refroidissent, et diminuée en été, lorsque se réchauffent les eaux. Un lac oligotrophe a peu de nutriments, donc il y a peu de production photosynthétique, donc peu de décomposition de matière organique, et l'eau est bien oxygénée à toutes les profondeurs ; le potentiel d'oxydo-réduction y est donc quasiment constant, même dans la zone Hypolimnion. A l'inverse, un lac eutrophe présente beaucoup de nutriments, une production photosynthétique forte, et un Hypolimnion anaérobique voire anoxique ; le potentiel d'oxydo-réduction y décroît donc avec la profondeur (Drever, 1988). Pour ces deux types de lacs (eutrophe et oligotrophe), l'apport de polluants, et notamment de métaux traces, dans les lacs peut avoir des conséquences sur les teneurs en oxygène, et donc modifier le potentiel redox, en agissant sur l'activité biologique. D'une part, le caractère trophique des eaux d'un lac agit sur les réactions d'oxydo-réduction et par conséquent sur la spéciation et le comportement des métaux traces au sein des lacs. Le potentiel redox sera étudié plus en détail par la suite. D'autre part, on constate que les métaux traces peuvent avoir des conséquences directes sur la physico-chimie des lacs.

Les caractéristiques des lacs que nous venons d'étudier, correspondent à des conditions climatiques tempérées, intervenant dans les moyennes latitudes du globe. Le terme de tempéré fait référence à un état équilibré du climat, qui correspond à des alternances saisonnières marquées mais cependant « raisonnables », modérées, en terme de températures et de précipitations. En outre, les climats tempérés englobent différents types de climats : océanique, continental, méditerranéen... qui sont des climats peu excessifs (exception faite du climat montagnard), comportant peu ou relativement peu de phénomènes extrêmes, telles que sécheresses intenses, phénomènes de mousson, cyclones... Le climat de la zone tempérée peut donc être défini comme un climat « normal », aux conditions régulières, et on peut l'opposer aux climats tropicaux ou glaciaires. De ce fait, et du fait des conditions normales en climat tempéré, une attention particulière ne nécessite pas d'être portée, pour chacun des processus physico-chimiques et biologiques, aux conditions régnant en climat tempéré. Celui-ci peut en outre s'apparenter à un système par défaut, ne faisant apparaître aucune anomalie, sauf en cas de conditions particulières ou locales. A l'inverse, l'analyse du comportement des métaux traces dans les systèmes lacustres de milieux tropicaux ou glaciaires nécessiterait d'examiner en détail les conditions et les caractères particuliers des conditions climatiques et des facteurs y étant liés (température, pH, acidité, précipitations...). De ce fait, nous ne précisons pas toujours, tout au long de cette étude, que les processus sont analysés pour les lacs des milieux tempérés.

II. ORIGINES ET MODES DE TRANSFERT DES METAUX TRACES DANS L'ENVIRONNEMENT

1. Caractéristiques des transferts de métaux traces dans l'environnement

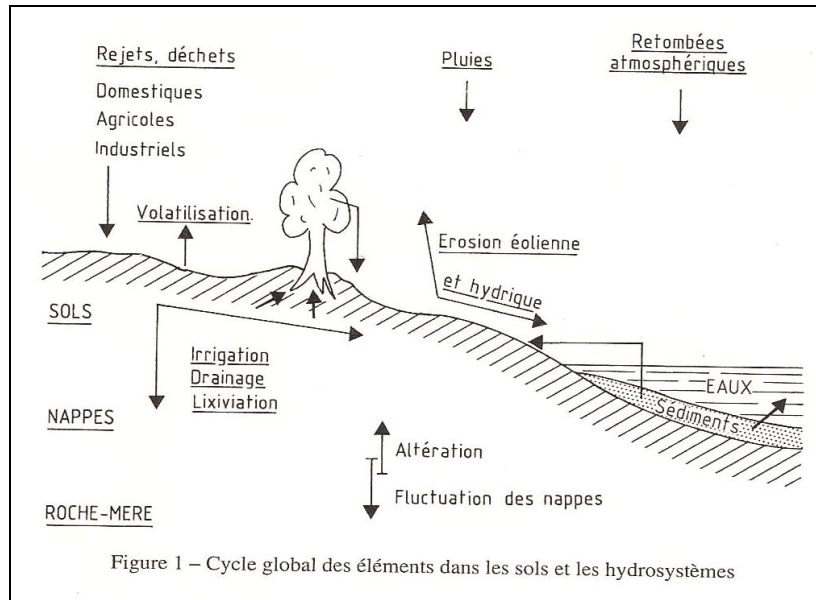
Les métaux traces constituent l'un des principaux groupes de contaminants dans l'environnement et dans les hydrosystèmes aquatiques. Ils ont à la fois une origine naturelle et anthropique : d'une part, ils sont contenus naturellement dans les sols et les roches des terrains naturels, et sont libérés progressivement dans l'atmosphère et les hydrosystèmes (lacs et rivières), du fait des processus de dégradation et d'érosion. D'autre part, les métaux lourds comportent de nombreuses utilisations domestiques, agricoles et industrielles, et leurs rejets – directs ou indirects – dans le milieu naturel, constituent alors des effluents très polluants. L'apport dans l'environnement peut en effet être direct (déversements industriels dans le milieu naturel...) ou indirect (ruissellement sur décharges, parcelles agricole...).

Les métaux traces se trouvent sur toute la surface de la terre ; ils sont persistants et peuvent provenir de sources proches ou éloignées. Il est impossible de les éliminer, car ils ne se décomposent et ne disparaissent jamais. Ils sont en revanche « transférés » continuellement dans l'environnement, par les courants atmosphériques et aquatiques, sur de plus ou moins grandes distances. Il est donc parfois difficile de déterminer formellement l'origine (industrielle ou anthropique) des métaux lourds présents dans l'environnement. Dans les hydrosystèmes continentaux, les métaux lourds se trouvent généralement à des concentrations de l'ordre du nanogramme ou du microgramme. Mais ces concentrations que l'on peut considérer comme « naturelles » peuvent être dépassées, ce qui constitue un problème de plus en plus préoccupant, notamment pour les métaux lourds contaminants, tels que le plomb, le cadmium et le mercure. L'augmentation de la concentration des métaux lourds sont imputables à différents facteurs, en lien avec le développement des territoires : la démographie croissante et l'urbanisation massive conséquente, l'extension de l'irrigation agricole, la progression des activités industrielles et l'exploitation des ressources naturelles (notamment minières). On peut ajouter à cela le non-respect ou le manque de réglementation concernant le rejet des substances et notamment des métaux lourds dans l'environnement (Étude des métaux lourds, C. Biney et Al.)

Pour la plupart des métaux lourds, les émissions anthropiques sont égales ou supérieures aux émissions naturelles. Le plomb (Pb), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le chrome (Cr) et le mercure (Hg), sont les éléments les plus courants dans l'environnement. Ils sont apportés aux différentes sphères de l'environnement, et notamment aux lacs, au moyen de pollutions diffuses, provenant des fumées des usines répandues par l'atmosphère, de certains engrais et pesticides, ou par les moteurs des voitures dans le cas du plomb. Les différents modes de transfert des pollutions prennent donc le relais à partir d'une pollution, pour l'amener aux différents compartiments de l'environnement : l'air, les sols, les nappes, les cours d'eau, les lacs... Ce sont les processus d'érosion (hydrique et éolienne), d'évaporation, de volatilisation, d'infiltration (lixiviation et entraînement en profondeur vers les nappes) ou de ruissellement qui vont être à l'origine de ces transferts vers l'atmosphère, les sols, les eaux et les sédiments aquatiques, notamment lacustres.

Par ailleurs, des apports en métaux lourds dans les lacs, les aquifères ou les sols peuvent être causés par des pollutions « ponctuelles », du fait des activités industrielles et des rejets directs qu'elles entraînent dans le milieu naturel. En outre, la proximité immédiate d'un cours d'eau constitue un vecteur de la pollution vers les sols, les nappes, un lac, se trouvant à proximité immédiate. Enfin, on peut noter que des modifications de milieux (aménagement des fleuves...) ou des conditions naturelles (acidification...) sont susceptibles de conduire respectivement à l'accentuation des transferts de matière par les hydrosystèmes, et à l'augmentation de la mobilité des métaux lourds (Atteia, 2005). Toutes les sources – atmosphériques, volcaniques, agricoles, industrielles – fonctionnent en interaction et entraînent des transferts vers les différents compartiments de l'environnement, par les processus d'érosion, de ruissellement, d'infiltration, d'évaporation, de volatilisation...

Le schéma suivant représente les différents modes de transferts de polluants (précipitations, érosion, infiltration...) – et notamment des métaux traces – au sein des différentes sphères de l'environnement (atmosphère, hydrosphère, pédosphère...) :



Source : Bourrelrier, Berthelin, 1998

Figure n° 3 : Cycle global des éléments dans les sols et les hydrosystèmes

Globalement, à l'échelle du globe, la dissémination des métaux traces est essentiellement d'origine anthropique, sauf pour le mercure dont la source principale est naturelle. La comparaison des concentrations en métaux traces (Pb, Mn, Cu, Ni, Zn) présents au sein des précipitations, entre les régions fortement industrialisées du globe avec les régions éloignées (pôles) ou désertes, est flagrante. On constate en effet que ces métaux représentent des concentrations de l'ordre de quelques dixièmes de grammes par hectare pour les régions reculées, tandis que ces concentrations atteignent plusieurs dizaines voire centaines de grammes par hectare dans les régions industrielles. Au total, il apparaît que Mn et Co sont essentiellement d'origine naturelle, tandis que Pb, Cu, Zn, ont une origine essentiellement anthropique. Quant à Cr, Hg et Ni, l'origine est double (Atteia, 2005).

2. L'origine naturelle et terrestre des métaux traces

a) Les métaux traces dans les roches : le fonds géochimique

Les métaux lourds ont une origine d'abord purement naturelle, du fait de leur présence dans la roche-mère et dans les sols (ceci constituant le fond géochimique), et des apports liés au volcanisme, aux processus d'altération et d'érosion hydrique et éolienne. Les métaux lourds sont donc des éléments minéraux présents naturellement à la surface de la terre, et qui sont mobiles dans l'environnement. La croûte terrestre se compose de 12 éléments minéraux principaux, qui constituent 99 % de la masse totale. Tous les autres éléments se trouvent à des nanoconcentrations, de l'ordre de $7.10^{-4} \text{g.g}^{-1}$ à $7.10^{-9} \text{g.g}^{-1}$, d'où le terme d'« éléments en traces », c'est-à-dire en très petites quantités perceptibles. Le fonds géochimique est la teneur naturelle d'éléments en traces présente à l'origine, quand aucun processus d'apport ou de transfert n'est encore advenu. Il dépend de la teneur dans la roche-mère du sol, et des processus – de lessivage ou de concentration – qui sont intervenus dans la pédogenèse.

Afin de mesurer et de comparer les teneurs naturelles en métaux lourds, le tableau suivant (Atteia, 2005) présente les concentrations en ETM des différents types de roches (en mg/kg) et dans l'océan (en µg/L) :

	Mn	As	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Schistes	850	10	19	45	68	22	95
Calcaires	700	2,5	2	4	15	5	23
Granits	325	1,5	4	13	7	32	50
Gneiss	600	4,3	13	23	26	16	65
Croûte continentale	1 317	25	30	76	62	6,5	80
Océan	0,1	3,7	0	0,1	0,5	0	0,5

Figure n° 4 : Concentration en métaux traces dans les différents types de roches à la surface du globe

On constate de fortes variations des concentrations de chacun des éléments d'une part, en fonction du type de roche ou de milieu concerné, et d'autre part, en fonction de l'ETM considéré. En outre, les teneurs en métaux traces ne sont pas comparables entre elles, chaque élément ayant sa propre teneur initiale. Notons également que le mercure et le cadmium, qui ne figurent pas dans le tableau, sont également présents naturellement à la surface de la terre, dans les roches ou dans les eaux. Certaines régions présentent donc des concentrations relativement élevées de métaux dans le sol, du fait de leurs « fonds géochimique ». L'altération de ces roches entraîne la libération, sur place, des ETM qui se retrouvent adsorbés et retenus sur les particules argileuses des sols. Parfois, ces métaux lourds sont présents à l'état naturel en quantités suffisamment importantes pour être toxiques pour l'homme.

L'activité volcanique constitue par ailleurs une importante source de métaux lourds, de manière rapide et ponctuelle, ou au contraire continue et diffuse, en lien avec l'activité géothermique de la terre et le dégazage du magma (Atteia, 2005). Les volcans évacuent en effet d'énormes quantités de matière représentative de la croûte terrestre, sous les trois états (gazeux, liquide et solide). Les flux annuels de métaux émis par les activités volcaniques sont de 800 à 1 400 t/an pour Cd, de 18 800 à 26 700 t/an pour Cu, de 3 200 à 4 200 t/an pour Pb et de 700 à 2 000 t/an pour Zn (Bourrelier, Berthelin, 1998). L'activité volcanique, ainsi que les processus d'érosion hydrique et éolienne qui favorisent les transferts, contribuent pour une large part à la pollution diffuse par les métaux lourds.

b) Les apports atmosphériques de métaux traces

Les apports atmosphériques qui génèrent un apport de métaux lourds sont globalement de deux types : les précipitations (dépôts secs et humides) et les dépôts acides. Ce vecteur atmosphérique de métaux lourds dans l'environnement peut être considéré comme naturel et anthropique, du fait de la présence à la fois naturelle et anthropique de métaux lourds dans l'atmosphère. Nous les classerons comme des apports naturels, dans la mesure où il est difficile de différencier l'origine des métaux lourds dans l'atmosphère.

Les apports atmosphériques en métaux lourds se font tout d'abord par les précipitations. Le grossissement des particules d'eau en suspension dans l'atmosphère entraîne la formation de précipitations, par un phénomène de condensation. Celui-ci est favorisé par la présence de corps microscopiques (poussières, fumées industrielles, pollens...), qui forment des noyaux de condensation, ou « nuclei ». En se chargeant de poussières terrigènes, l'air se charge donc des particules de métaux lourds présentes dans l'atmosphère, qui vont être déposées à la surface de la terre, constituant ainsi des dépôts humides (association d'éléments chimiques aux pluies). Ces particules atmosphériques, qui contiennent des métaux lourds, sont pour une large part liées aux activités humaines, agricoles, industrielles. On peut également avoir des dépôts secs, dans lesquels les particules métalliques lourdes sont associées aux aérosols (poussières atmosphériques). L'interception des aérosols par les surfaces terrestres est nommée « déposition sèche », qui constitue des apports importants de métaux, notamment à proximité des zones industrialisées (Atteia, 2005).

L'apport de métaux lourds toxiques dans l'environnement peut également être associé aux dépôts acides. Les précipitations peuvent en effet contenir d'importantes substances acides (HNO_3 et H_2SO_4), qui se forment par la mise en solution de gaz soufrés et azotés (SO_2 , N_2O et NO_2), provenant des activités anthropiques. Les gaz soufrés sont émis par la combustion de charbon nécessaire à la production d'électricité, tandis que les gaz azotés proviennent des pots d'échappement des véhicules. Transformés en substances acides, ces gaz sont donc mêlés aux métaux et aux pluies, et se déposent à la surface de la terre. L'acidité est un facteur augmentant la mobilité et le transfert des métaux lourds. Dans les régions très polluées (Europe de l'Est), les pluies peuvent atteindre des pH de 3 voire 2. L'effet de ces dépôts acides est d'autant plus grave que l'on se trouve sur des sols peu épais, que le transfert vers les eaux de surface est rapide, et que le piégeage de métaux traces est important. En outre, les métaux sont plus solubles en milieu acide et leurs effets néfastes sont donc amplifiés dans des sols ou des systèmes lacustres acides (Atteia, 2005).

3. L'origine anthropique des métaux traces dans l'environnement

a) Les apports agricoles des métaux traces

Les activités agricoles sont également susceptibles de générer des apports de métaux lourds. L'accumulation d'éléments en trace dans les sols agricoles peut résulter d'apports d'éléments fertilisants, ainsi que d'épandages de produits phytosanitaires. En outre, les métaux peuvent être présents dans deux types d'intrants agricoles : les engrais minéraux et les amendements organiques (lisier, fumier, boue, compost...). Ce sont surtout les boues des stations d'épuration d'une part, et les lisiers d'autre part, en particulier ceux provenant des élevages industriels, qui représentent d'importantes sources de métaux lourds, et qui en cas d'épandage sont transférés et accumulés vers les sols, les eaux et les plantes. Et le problème des engrais minéraux (notamment phosphatés) réside dans le fait qu'ils sont produits à partir de minerais contenant du cadmium, à des concentrations variables selon les sources. Un autre exemple est celui d'un fongicide utilisé en viticulture : la « bouillie bordelaise », qui constitue l'apport le plus important de métaux lourds par les activités agricoles. Par ailleurs, certains métaux, tels que le cuivre, sont administrés aux animaux pour éviter les épidémies dans les élevages hors-sol, ce qui amène dans le lisier des concentrations pouvant aller jusqu'à 700 ppm de cuivre. Enfin, les boues issues des stations d'épuration, les boues résiduaires urbaines et le compost, utilisés pour l'épandage agricole, sont une source importante de contamination des sols en métaux lourds. L'épandage agricole représente environ 60 % de l'utilisation des boues ; il y a également la mise en décharge, qui entraîne un risque de ruissellement contaminant, l'incinération, qui entraîne une contamination et des retombées atmosphériques.

Toutes ces techniques ne permettent pas l'élimination des métaux lourds, puisque ceux-ci ne peuvent se dégrader totalement. Elles provoquent donc le transfert de ces métaux vers les eaux et les nappes, les sols et les plantes, et dans l'air. Ces mécanismes de transfert sont à l'origine de la contamination des hydrosystèmes et notamment des systèmes lacustres. Ce sont surtout le cuivre et le cadmium qui présentent des concentrations significatives dans les sols, en lien avec l'épandage agricole. Un article de Knight et al, 1998 (in Atteia, 2005), montre que dans les sols ayant reçu des boues, les eaux de percolation seront chargées en métaux plusieurs années, voire des dizaines d'années, après l'épandage.

b) Les apports industriels des métaux traces

Les métaux traces sont utilisés pour de nombreuses activités industrielles. Celles-ci représentent d'ailleurs la part la plus importante parmi les apports anthropiques. Les sites industriels susceptibles d'émettre des métaux traces sont ceux où l'on extrait, manipule et transforme les éléments, jusqu'à leur incorporation dans des produits finis. Les rejets se font par l'intermédiaire des déchets, des poussières, des fumées industrielles, des déversements dans le milieu (effluents liquides ou gazeux) ... On peut ainsi distinguer les pollutions locales, liées aux sites industriels et aux dépôts de déchets, les pollutions de proximité, liées à la présence d'industries, de villes, d'infrastructures, et les pollutions à grande distance, généralement diffuses, dues aux retombées atmosphériques de métaux traces (Bourrelier, Berthelin, 1998). Signalons également la survenue d'accidents industriels majeurs par le passé, dont les déversements dans le milieu naturel ont provoqué une brusque et irréversible contamination des milieux en métaux lourds.

Les deux activités ayant le plus contribué, quantitativement et qualitativement, à des pollutions de l'environnement en métaux traces sont la métallurgie et la combustion du charbon. Au niveau industriel, il y a également des rejets de métaux traces liés aux activités pétrochimiques, à l'extraction minière, aux activités de dragage, à l'incinération des déchets, aux cendres de combustion des centrales d'énergie, aux sels de l'industrie chimique... C'est donc essentiellement à proximité des zones industrielles que sont observées les plus fortes pollutions. Globalement, les métaux les plus fréquemment rencontrés en abondance sont le plomb, le chrome, le zinc et le cuivre. Par ailleurs, le ruissellement sur les friches industrielles (anciennes mines ou usines) vers les systèmes fluviaux et lacustres est une source de métaux traces non négligeable.

En ce qui concerne les trois métaux lourds les plus toxiques, le plomb provient en grande partie des émissions automobiles (combustion d'essence au plomb), responsables de la diffusion du plomb dans le monde, mais provient également de l'incinération des déchets et de diverses utilisations industrielles. Le mercure provient de divers usages (intrants agricoles, produits dentaires, carburants...). Le cadmium provient surtout des industries sidérurgiques et de la combustion du charbon, mais également de l'industrie plastique.

On peut également imputer une part non négligeable de métaux traces aux activités domestiques, et notamment au traitement et à l'incinération des déchets, au ruissellement sur les décharges d'ordures ménagères, au ruissellement urbain dans les villes et les surfaces imperméabilisées, et à la combustion de carburants par les véhicules motorisés.

4. Processus de transferts vers les systèmes lacustres

Les sols, les roches, l'atmosphère, ainsi que les zones urbaines, les sites industriels pollués et les sols agricoles sont des sources potentielles de métaux lourds, à partir desquelles vont se produire les transferts vers les sols, les hydrosystèmes et les végétaux, en lien avec l'action des agents météores (vent, précipitations) et des processus érosifs. Les sols peuvent donc être considérés comme le réceptacle des pollutions ponctuelles et diffuses, naturelles et anthropiques, et comme le point de départ des transferts vers les eaux ; en outre, les sols reçoivent en plus du fond géochimique, les apports des retombées atmosphériques et volcaniques, ainsi que les pollutions industrielles et agricoles. Les processus d'érosion hydrique, éolienne, d'infiltration et de ruissellement, génèrent ensuite des flux non négligeables de métaux lourds vers les hydrosystèmes fluviaux et lacustres. La contamination concerne à la fois ces deux types de milieux aquatiques (fluvial, lacustre), les nappes sous-jacentes, ainsi que les sédiments, alluviaux et lacustres. Ces flux des sols vers les hydrosystèmes sont encore aujourd'hui mal quantifiés, d'autant plus qu'ils subissent aujourd'hui différentes perturbations, liées à l'accélération de l'érosion, à la modification des caractéristiques hydrauliques et hydrologiques, en lien avec l'aménagement des cours d'eau et la présence de barrages...

L'érosion, le transport (sous forme dissoute ou particulaire) et la sédimentation qui vont s'opérer des sols vers les hydrosystèmes, sont les processus de transferts des métaux traces vers les lacs. Les transferts vers les lacs s'effectuent selon quatre voies : gazeuse, soluble, particulaire et par incorporation dans les organismes. L'érosion, le ruissellement et le transport aquatique peuvent être considérés comme étant directement à l'origine de la contamination des systèmes lacustres. En outre, 80 % des matériaux transportés par les rivières et déchargés dans les lacs se trouvent sous forme de particules en suspension, et seulement 20 % se trouvent sous forme dissoute. Ceci est d'une importance particulière, puisque le comportement des métaux traces au sein du milieu aquatique est conditionné par leur forme physico-chimique : particulaire, colloïdale ou dissoute. Ainsi, les éléments traces associés à la matière particulaire (MES, matière organique) vont s'accumuler dans les zones favorables à la sédimentation, et notamment dans les systèmes lacustres. Les lacs représentent en outre des zones privilégiées de sédimentation, où se combinent des processus hydrodynamiques, sédimentologiques et chimiques. Ce sont des zones d'accumulation qui vont constituer localement des sources de pollution. Les particules qui y sont stockées peuvent être remises en suspension au cours de différentes périodes d'intenses précipitations, de crues, de vent, qui vont entraîner la remobilisation des sédiments. Le temps de résidence des métaux traces est basé sur le taux de sédimentation des particules sur lesquelles s'adsorbent les métaux lourds dans les systèmes lacustres, et sur la spéciation des métaux traces (espèces particulaires solides ou liquides dissoutes).

Par ailleurs, l'effet des crues et des inondations de forte intensité sont à l'origine de transferts majeurs ces métaux traces, car ces événements provoquent une érosion importante et l'arrachement de grandes quantités de sédiments et de particules sur les sols et les surfaces imperméabilisées, qui vont échapper au passage dans les installations de traitement (réseaux d'eaux pluviales, d'eaux usées, décharges), ce qui a pour effet d'amener une plus forte quantité de polluants métalliques lourds aux hydrosystèmes fluviaux et lacustres (Bourrelie, Berthelin, 1998). Le flux véhiculé par les cours d'eau et les différents types de ruissellement aboutit aux sédiments des cours d'eau, des estuaires, des lacs et des océans. Ainsi, ces différents réceptacles deviennent le siège des polluants métalliques lourds d'origines naturelles, agricoles, industrielles. Généralement, les sédiments des lacs sont donc capables de retenir les périodes d'accumulation de certains polluants dans l'environnement, en lien avec leur période d'utilisation et de rejet dans les activités industrielles. Cette approche sédimentologique ne permet pas de connaître avec précision l'origine du polluant et le mode de transfert (air, eau ou sol). Or, il est nécessaire de connaître les sources des métaux traces afin de réduire les émissions à la source.

III. COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES METAUX TRACES DANS LES SYSTEMES LACUSTRES

Après avoir identifié les sources de métaux traces présents dans l'environnement, il est nécessaire, dans le cadre de notre étude, de s'intéresser au comportement de ces métaux traces dans les systèmes lacustres. La description des processus physiques, chimiques et biologiques régissant le comportement des métaux traces dans les lacs a parfois pu être réalisée à partir d'ouvrages généraux traitant de la pollution par les métaux traces dans différents milieux naturels, et notamment dans le milieu aquatique global et les sols. En outre, les processus se produisant dans les sols et les sédiments sont considérés comme semblables par les spécialistes ; d'autre part, l'analyse de ces processus a le plus souvent été réalisée par une modélisation en laboratoire, reproduisant des conditions aquatiques, sédimentaires et pédologiques. Enfin, l'utilisation de livres concernant le comportement des métaux traces dans les sols peut être justifiée par le fait que les mécanismes de transformation (adsorption, complexation...) tiennent plus aux caractéristiques des éléments chimiques considérés qu'au milieu dans lequel ils se produisent. Nous étudierons donc, dans un premier temps, les processus physico-chimiques présents naturellement en milieu lacustre et se déclenchant de façon « intrinsèque » dans l'eau, sans faire intervenir de surface, à savoir les différentes spéciations de métaux traces présentes en solution ; puis nous étudierons les réactions physico-chimiques faisant intervenir des surfaces, à savoir l'adsorption et la complexation. Enfin, nous nous focaliserons sur les processus biologiques, faisant intervenir des bactéries et des microorganismes.

1. Processus physico-chimiques naturelles, réactions en solution

a) Généralités sur le comportement des métaux traces dans les lacs

Les métaux traces sont l'objet de cycles biogéochimiques naturels qui modifient leur spéciation et les transportent d'un compartiment à l'autre de l'environnement : continents, atmosphère, océans, hydrosystèmes, sols... La localisation, les conditions physico-chimiques du milieu dans lequel se trouvent les métaux traces, mais surtout leur spéciation, c'est-à-dire leur forme chimique, permet de connaître le comportement et la mobilité de ces éléments, ainsi que leurs tendances d'évolution (immobilisation, remobilisation...), suivant les modifications de ces conditions. Les métaux peuvent en effet être mobilisés à partir de la colonne d'eau ou des sédiments des lacs, passer sous différentes formes (soluble, particulaire, colloïdale), puis être à nouveau immobilisés. Les processus de mobilisation et d'immobilisation sont le résultat d'un ensemble de réactions physiques et chimiques se produisant au sein des systèmes lacustres. Les interfaces (organiques, minérales) jouent un rôle essentiel.

Au sein des lacs, les métaux traces se répartissent en différentes espèces et réagissent avec les autres espèces présentes dans le milieu, selon les propriétés de chacun des métaux et selon les conditions du milieu. Celles-ci déterminent la réactivité des métaux traces ; elles tiennent essentiellement à la température, au pH, au potentiel d'oxydo-réduction, à la concentration en éléments majeurs tels que Fe, Al, ainsi que la teneur en ligands¹. La température de l'eau peut être influencée par la profondeur du lac, un caractère anoxique ; le pH est influencé par la présence d'organismes (microflore...) produisant du CO₂ et des composés acides ; le potentiel d'oxydo-réduction est influencé par l'oxygène. Les processus microbiens interviennent également dans les lacs, notamment par la présence de bactéries sulfato-réductrices. Ces conditions naturelles présentes au sein des lacs sont à l'origine de différents processus physiques, chimiques et biologiques, tels que les phénomènes d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de désorption, de complexation, de dissolution et de précipitation. Ces processus représentent les différents comportements que peuvent présenter les métaux traces au sein des lacs. Ils en déterminent la mobilité et génèrent des transferts dans les sédiments, les plantes, les organismes et l'air. Le changement des conditions du milieu lacustre nécessite d'être pris en compte, dans la mesure où ils modifient les processus et les transferts.

Les éléments retenus pour cette étude ne présentent pas les mêmes propriétés physico-chimiques et biologiques, chaque élément trace métallique possédant une spéciation qui lui est propre. Cu, Zn, Ni et Cr présentent relativement peu de risques, tandis que Hg, Pb et Cd présentent des toxicités fortes, mais des mobilités variables. Hg et Cd sont très mobiles et transférés préférentiellement vers les eaux, les sédiments et les organismes. En revanche, Pb présente une mobilité réduite. De façon générale, les métaux présents dans la colonne d'eau peuvent subir des changements de phase, passant par exemple de la phase dissoute à la phase solide par adsorption sur les particules.

¹ Ligand : groupement d'atomes, d'ions ou de molécules, qui entoure un ion ou un atome central dans un complexe.

Ils peuvent également être complexés, précipités, remis en solution, être incorporés dans les organismes, ou être réduits, oxydés, par des processus chimiques (photoréduction) ou biologiques (action d'enzymes provenant du phytoplancton ou des microorganismes)... La distribution entre les différentes espèces (dissoute, particulaire, colloïdale) de métaux, ainsi que l'association à des composés organiques ou minéraux, dépendent de l'élément considéré, de leur origine, et du fonctionnement du milieu (Bourrelier, Berthelin, 1998). Nous allons donc analyser chacun des processus et des comportements des métaux traces en milieu lacustre.

b) Les formes chimiques des métaux traces en solution : dissolution et précipitation

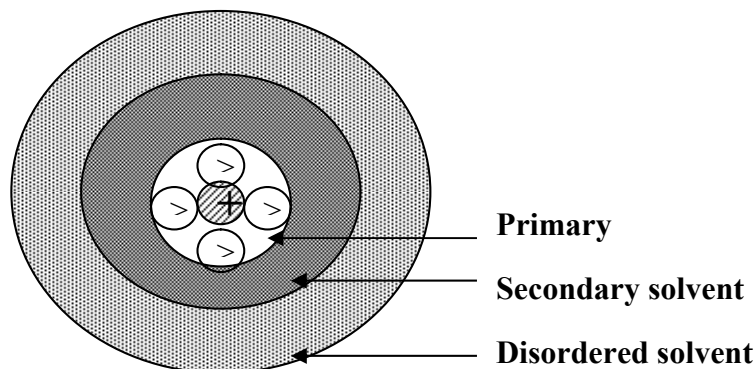
Contrairement aux molécules organiques, les métaux ne peuvent être décomposés, mais ils peuvent prendre différentes formes – solution ou suspension – dans le milieu naturel. Une forme dissoute favorise un déplacement sur de grandes distances, tandis qu'une forme fixée, donc solide, est peu mobile et présente un risque moindre de transfert. Cette opposition entre forme solide et dissoute rend donc nécessaire la connaissance des formes sous lesquelles les métaux sont présents dans les eaux et les sédiments des lacs. Ceci est déterminant pour la compréhension du comportement des métaux dans les systèmes lacustres.

Les métaux précipitent en général en quatre grands groupes de minéraux (ou « précipités ») : les oxydes, les hydroxydes, les carbonates et les sulfures, dont la formation dépend des conditions du milieu, de la concentration de la forme dissoute du métal, du pH, et du potentiel redox (« pe »), de la solution (Atteia, 2005). Les réactions de dissolution et de précipitation sont des processus globalement lents, complexes et interdépendants ; la cinétique de ces réactions est contrôlée par des processus physiques, chimiques et biologiques. Par exemple, la taille des particules influence la thermodynamique, ainsi que les cinétiques de dissolution et de précipitation. En outre, du fait de leur importante surface spécifique, les petites particules solides ($< 1 \mu\text{m}$) sont moins stables et davantage soumises aux réactions que les grandes particules solides. Il peut donc y avoir une augmentation de la solubilité lorsque la taille des particules décroît. Notons également que le taux de dissolution dépend du temps et de la concentration des espèces en solution. A l'inverse, le processus de précipitation est favorisé par la présence de particules en suspension, fréquente dans les eaux naturelles, qui jouent un rôle de noyaux (nuclei) pour la précipitation des substances. Plus généralement, les processus de dissolution et de précipitation sont également contrôlés par la présence d'organismes et la composition chimique de l'eau. Une fois une phase solide précipitée, les métaux, ligands et autres ions sont incorporés dans la matrice solide des lacs, les sédiments (Morel, Hering, 1993).

Dans l'eau, Hg, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni et Cr sont toujours présents à des degrés d'oxydation positifs, allant de +2 à +6. En solution, ils sont donc présents sous forme de cations, d'hydroxydes et d'oxyanions selon leur charge et leur rayon ionique. Dans l'eau, l'oxygène est l'anion structural dominant ; par conséquent, la spéciation des métaux traces se caractérise par l'interaction avec l'oxygène des molécules d'eau (anions OH^- ou O^{2-}). En outre, un ion en solution n'est en réalité pas réellement libre mais associé aux molécules d'eau environnantes.

Le schéma suivant montre en effet qu'il existe plusieurs « régions » présentes autour d'un ion métallique :

- une couche primaire dans laquelle les molécules d'eau sont considérées comme chimiquement liées à l'ion (par exemple dans le cas du cuivre, il y a 6 molécules d'eau, donnant $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$) ;
- une couche secondaire dans laquelle les molécules d'eau sont ordonnées par l'influence électrostatique de l'ion ; la taille de cette couche dépend de la charge de l'ion ;
- une couche tertiaire, dite région de « transition », séparant l'ion de la solution, et dans laquelle les molécules d'eau sont désordonnées ;



Source : Burgess, 1978, in Morel, Hering, 1993

Figure n° 5 : Les différentes couches présentes entre un ion métallique et la solution ambiante
(*The various solvent regions around a metal ion*)

Les éléments en trace peuvent donc être hydratés et former des complexes² « aquo » ; lorsque les molécules d'eau perdent des protons, cela entraîne la formation de complexes « aquo-hydroxo ». Ces complexes peuvent condenser, avec la formation de pont OH⁻, suivant une réaction d'olation, ou avec la formation de double-pont M-OH-M, suivant une réaction d'oxolation. Lorsque la charge des éléments métalliques est très élevée (> 4), il se forme des oxyanions qui ne se condensent que rarement ou peu. Ces mécanismes de condensation en solution et de nucléation conduisent à la formation des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes d'une part, et augmente la solubilité des éléments traces d'autre part. Les oxydes peuvent être considérés comme des hydroxydes déshydratés.

Afin de dresser un bilan pour chaque élément, notons que :

- Cd (II), Zn (II) et Cu, sont stables dans l'eau sous forme de cations 2+ hydratés, formant des complexes aquo pouvant se condenser par ololation. Ces métaux peuvent former des hydroxydes ;
- Hg, Ni, Pb et Cr sont stables sous forme de complexes aquo, et peuvent se condenser à la fois par ololation et oxolation. Ces métaux peuvent également former des hydroxydes, mais surtout des oxydes et des oxyhydroxydes.

On note donc des différences de comportement selon les métaux, que les variations de pH peuvent encore modifier. Cd, Zn, Cu, Hg, Ni et Pb sont le plus souvent cationiques. Cr peut être anionique (Cr IV) ou cationique (Cr III) suivant son état d'oxydation. Lorsque les éléments sont stables sous forme anionique, l'augmentation du pH augmente leur solubilité. Lorsque les éléments sont stables sous forme cationique, l'augmentation du pH accélère leur condensation par ololation et oxolation, et diminue leur solubilité. Le minimum de solubilité est établi à pH $> 8,5$ pour Cd, Zn, Cu, Ni et Cr, et à pH 9,2 pour Pb. Autrement dit, et comme nous l'avons déjà souligné, des conditions acides favorisent la solubilité.

c) Les réactions d'oxydo-réduction : le potentiel redox de l'eau

Les cycles géochimiques des métaux traces sont gouvernés en partie par les réactions d'oxydo-réduction, déterminées par l'interaction de l'oxygène avec d'autres éléments à l'interface eau-sédiment. En effet, outre le pH, la spéciation des métaux dépend du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau, c'est-à-dire de l'état, oxydant ou réducteur, de l'eau sur les métaux traces. Les réactions redox peuvent transformer les espèces solides, dissoutes ou adsorbées ; elles peuvent être influencées de façon abiotique, microbienne, thermique ou photochimique. Ces réactions ne peuvent être quantifiées, et dépendent de la concentration des agents oxydants et réducteurs et des facteurs agissant sur leur magnitude (oxygène, pH, température, présence d'organismes, microflore...).

² **Complexe** : édifice formé d'atomes, d'ions ou de molécules (appelés « coordinats ») groupés autour d'un atome ou d'un ion central (appelé « accepteur ») capable d'accepter des doublets d'électrons (Hachette, 2006).

Tout d'abord, les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des métaux traces de différentes manières : en changeant le degré d'oxydation des métaux traces ou des éléments avec lesquels ils peuvent se lier, ou encore en provoquant la formation ou la dissolution de phases porteuses de l'élément trace. Ainsi, des phases minérales (oxydes de fer...) peuvent être réduites en conditions anoxiques, et à l'inverse dissoutes par l'oxygène en conditions oxydantes ; cette dissolution entraînant la libération des métaux traces sous forme soluble et par conséquent leur mobilité dans le milieu. On peut donc en déduire dire que des conditions oxydantes favorisent une contamination par les métaux lourds. Les espèces en solution peuvent à nouveau être précipitées en oxydes. Dans le cycle des réactions d'oxydo-réduction, la matière organique est généralement l'agent réducteur (donneur d'électrons), tandis que l'oxygène est l'agent oxydant (accepteur d'électrons). L'activité photosynthétique des plantes est le moteur principal des réactions d'oxydo-réduction, par la production de carbone organique, d'oxygène et la consommation de gaz carbonique. L'énergie solaire, à travers les processus photochimiques, est également un moteur des réactions d'oxydo-réduction au sein des lacs. Les autres éléments les plus présents dans les cycles redox sont généralement le nitrogène, les sulfures et d'autres métaux tels que le fer et le manganèse. En conditions anoxiques, lorsque tout l'oxygène a été consommé, les sulfates deviennent l'agent oxydant primaire (Morel, Hering, 1993).

Les réactions redox sont lentes, réversibles et basées sur des échanges d'électrons ; il est donc nécessaire de connaître le nombre d'électrons qui peuvent être échangés par l'atome ou la molécule considérée. Les différentes espèces que peut prendre un élément trace à travers différents états d'oxydation constitue un couple redox. Par exemple, pour le cuivre, le passage de Cu à Cu^{2+} signifie qu'il y a eu une perte d'électrons. En général, certains métaux vont en présence d'oxygène, passer de l'état métal (0) à chargé positivement (2+). Ceci définit une réaction d'oxydation, par perte d'électron, le contraire étant une réduction (gain d'électrons). Le degré d'oxydation total d'une molécule est égal à sa charge. Il ne peut y avoir qu'une réaction entre un oxydant et un réducteur, et le potentiel de l'oxydant doit être plus élevé que celui du réducteur. On peut avoir des réactions d'oxydation entre les métaux : Cu^{2+} peut oxyder Zn, qui va ainsi être transformé en Zn^{2+} . A l'inverse, Zn^{2+} ne peut plus oxyder Cu, car le potentiel de l'oxydant sera plus faible que celui du réducteur (Atteia, 2005).

Afin de déterminer la forme sous laquelle se présente un métal dans un environnement géochimique donné, on utilise un diagramme « pe³-pH », mettant en relation les conditions acide-base et le potentiel d'oxydo-réduction, qui sont les deux paramètres majeurs intervenant dans les changements de forme des métaux traces. Ces diagrammes « pe-pH » figurent toutes les conditions acide-base et d'oxydo-réduction possibles dans l'eau, ainsi que les zones de stabilité de chaque espèce en fonction des conditions du milieu. Par ailleurs, ils permettent de définir sous quelle forme se trouve un élément dans un milieu donné, de corrélérer le changement de forme d'un élément en fonction du changement de conditions (ex : passage d'une forme dissoute à précipitée en lien avec le passage de conditions réductrices à oxydantes, et vice-versa), et parfois, de déterminer le changement des conditions du milieu à partir du changement de forme de l'espèce. Au sein du diagramme, les frontières entre les espèces que peut prendre un métal varient avec la concentration de celui-ci. Le diagramme « pe-pH » donne donc des domaines de prépondérance des espèces, qui dépendent du potentiel redox de l'eau, de la concentration des autres espèces (carbonates, sulfures). Il faut donc choisir le diagramme « pe-pH » le plus proche des conditions du milieu étudié (Atteia, 2005). Dans tous les cas, le diagramme pe-pH représente un outil indispensable pour la connaissance des formes chimiques des métaux dans les lacs.

Les conditions réductrices correspondent à des valeurs de pe inférieures à - 2. En conditions réductrices, les sulfates se transforment en sulfures, entraînant l'insolubilisation et par conséquent l'immobilisation de Cd, Pb, Zn, Mn, Cu et Hg. Les faibles valeurs de pe entraînent aussi la préservation et la production de composés organiques qui peuvent alors former des composés organiques stables. Par ailleurs, l'activité microbienne étant ralentie en conditions réductrices, la dégradation incomplète des molécules organiques peut entraîner la production d'acides organiques parfois complexants. Ainsi, à pe = - 2,5, Fe, Cu et Zn sont plutôt associés à la matière organique, tandis qu'à pe = + 5, ces métaux sont plutôt associés à la matière inorganique (Sims, Patrick, 1978, in Bourrelrier et Berthelin, 1998). Par ailleurs, les conditions réductrices favorisent la solubilisation, la dissolution des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes (oxydes s.l) de Mn et Fe, qui sont les phases porteuses des métaux lourds, c'est-à-dire les surfaces sur lesquels ils sont adsorbés, entraînant la libération de ces métaux fixés sur les particules solides dans les eaux. En conditions oxydantes (présence d'oxygène), la solubilité des éléments traces cationiques est limitée par la formation d'ions carbonates et phosphates, qui dépend des équilibres carboniques et de la présence d'éléments majeurs tels que Ca, Al, Fe.

³ « pe » : potentiel d'oxydo-réduction

Le comportement des métaux traces nécessite en effet de prendre en compte la présence de ces éléments majeurs dans le milieu, car il peut y avoir compétition entre ces ions et les métaux traces, dans les mécanismes de complexation (Bourrelrier, Berthelin, 1998).

2. Processus physico-chimiques en interaction avec des surfaces

a) Processus d'adsorption des métaux traces dans les lacs

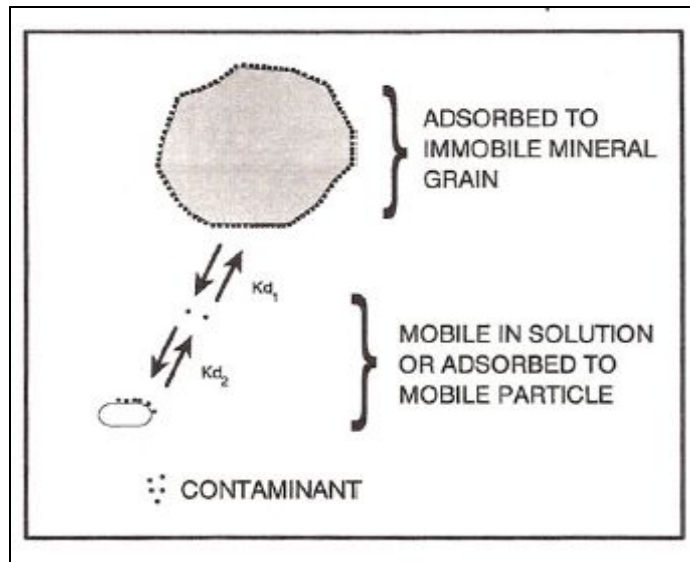
Le processus de « sorption » désigne l'ensemble des réactions de fixation d'un métal sur une surface solide ; il englobe donc les mécanismes d'adsorption et de désorption. L'« adsorption » est un terme générique qui désigne la fixation et l'accumulation d'espèces chimiques – ici, les métaux traces – « à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides, sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions. L'adsorption, se distingue alors de la précipitation, définie comme la croissance d'une structure tri-dimensionnelle qui se répète dans l'espace, et de l'absorption, qui implique la diffusion d'une espèce à l'intérieur d'un solide⁴ » (Atteia, 2005). Elle est caractérisée à la fois par la fixation chimique de solutés sur une surface et par les interactions électrostatiques entre les ions et les surfaces chargées (Morel, Hering, 1993). Le phénomène d'adsorption entraîne une fixation du métal qui conduit à des risques limités en terme de pollution, du fait de la faible mobilité des métaux sous cette forme solide et fixée. Mais en cas de réversibilité (désorption), les métaux peuvent être dissous à nouveau, entraînant une contamination du milieu lacustre.

L'adsorption est un élément majeur agissant de façon importante sur le comportement et le devenir des métaux traces dans les lacs. Le processus d'adsorption consiste à remplacer un proton par un cation, sur des surfaces inorganiques (oxydes, carbonates, MES⁵) et organiques (matière organique, organismes morts ou vivants) qui constituent les sédiments. L'adsorption est à mettre en relation avec la capacité d'échange (cationique) des surfaces d'adsorption. Ces surfaces sont en effet chargées négativement et peuvent ainsi jouer un rôle d'acceptation et de fixation des ions. Les ions présents à la surface des particules d'argile et des oxydes de fer sont retenus par des forces électrostatiques et peuvent par conséquent être échangés avec d'autres : cette propriété est nommée la capacité d'échange et s'il s'agit de cations, la capacité d'échange cationique (CEC). Cette capacité d'échange varie de façon importante selon les surfaces d'adsorption (Atteia, 2005). Globalement, la capacité d'échange des sédiments représente un stockage d'éléments minéraux très important, et joue un rôle important dans le devenir des polluants. Retenus par la CEC, les sédiments sont fixés à la surface des sédiments et des dépôts sédimentaires de fond de lacs, à court, moyen et long terme.

Le schéma suivant présente le processus d'adsorption en milieu aquatique ; le contaminant métallique est ici représenté par les points noirs ; il peut être mobile en solution, adsorbé sur une particule mobile (particule de matière organique, oxyde, carbonate...) ou sur une surface minérale immobile (sédiments du fond des lacs).

⁴ Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion, Académie des Sciences, Rapport n°42, P.H. Bourrelrier, J. Berthelin, 1998.

⁵ MES : Matière En Suspension



Source : Rao, 1993

Figure n°6 : Représentation du phénomène d'adsorption à partir d'éléments contaminants

Il existe différents types de sorption : physique, électrostatique (échange d'ions), spécifique (ou chimique), et enfin de substitution (coprécipitation). La diversité des processus et des différents types de surfaces d'adsorption crée plusieurs sortes de « phases » d'adsorption des métaux : échangeables (adsorption à la surface de particules), associées ou coprécipitées aux carbonates, incluses dans des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, et associées à la matière organique (Rao, 1993). Ces éléments (argiles, carbonates, matière organique, oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse) représentent les surfaces sur lesquelles les métaux traces s'adsorbent préférentiellement. Des oxydes de métaux peuvent donc adsorber des métaux traces ; par contre, l'adsorption dans la colonne d'eau de métaux traces sur les carbonates est insignifiante et leur sédimentation ne participe que très peu au flux de métaux traces dans les sédiments. L'adsorption est influencée par la taille des particules ou des sédiments sur lesquels vont s'adsorber les métaux traces. Les particules et sédiments de petite taille adsorbent mieux les contaminants métalliques, du fait de leur plus grande surface spécifique (ratio surfaces d'adsorption / masse). Par ailleurs, en dehors de la formation de phases solides, les métaux traces peuvent entrer en substitution ou être insérés dans les réseaux cristallins, ou s'adsorber par échange d'ions ou par chimisorption sur les surfaces minérales. Les oxydes de fer et d'aluminium constituent les phases porteuses dominantes des éléments traces cationiques ; il existe une compétition entre ces oxydes et les sédiments organiques pour l'adsorption des métaux traces, surtout lorsque leur affinité pour ces métaux est égale.

Dans les lacs, les particules solides en suspension sont à la fois inorganiques et organiques. Les particules transportées aux lacs par les rivières sont essentiellement inorganiques, formées principalement de silicates d'alumine (argiles) dérivées de l'érosion des continents, ainsi que de carbonates et d'oxydes. En revanche, dans la zone euphotique⁶ des lacs, les particules en suspension sont essentiellement organiques, produites par les microorganismes (bactéries, algues, zooplancton). Il y a donc dans les lacs, à la fois des particules organiques et inorganiques, sur lesquelles les espèces de métaux lourds sont susceptibles d'être adsorbés. Les lacs eutrophiques (état normal de développement) contiennent relativement beaucoup de matière solide en suspension, en moyenne quelques centaines de milligrammes par litre (Morel, Hering, 1993). On peut donc déduire que le comportement des métaux traces dans un lac se caractérise fortement par des processus d'adsorption, mais pas seulement.

Il n'existe pas de constante globale d'adsorption, car celle-ci dépend fortement du pH, de la température, du type de surface, des caractéristiques de l'élément trace considéré (valence, rayon ionique), de ses propriétés acide-base, des interactions électrostatiques entre les surfaces d'adsorption et les solutés, et enfin de la présence d'agents complexants (Atteia, 2005). Chaque type de surface d'adsorption (hydroxydes de fer ou de manganèse, argiles, matière organique) possède par conséquent une affinité spécifique pour un élément trace donné. Les constantes de sorption sont donc différentes pour chaque ion : l'échelle de variation va de l'absence d'adsorption à l'adsorption totale. Le pH est le paramètre le plus important pour l'intensité de l'adsorption, car il contrôle l'acidité de la surface d'adsorption, ainsi que l'hydrolyse des ions métalliques (Rao, 1993).

⁶ Euphotique : se dit de la couche superficielle des océans où la lumière solaire pénètre (Hachette, 2006).

En outre, la charge négative de surface des oxydes de fer et de manganèse augmente lorsque le pH augmente ; en conséquence, les oxydes peuvent adsorber les métaux lourds d'autant plus que le pH est fort, en milieu basique. Cette adsorption par les oxydes de fer et de manganèse est également favorisée par des conditions réductrices (Drever, 1988). Des isothermes d'adsorption des métaux représentant la relation d'équilibre entre les teneurs en phase solide et en phase liquide d'un métal, peuvent être établis en fonction de conditions précises de pH, de température et de composition de la solution. Chaque isotherme de sorption dépend du milieu considéré et du type de polluant (Atteia, 2005). Ces relations linéaires synthétisent les processus d'adsorption et permettent d'appréhender le comportement des métaux, en fonction des conditions du milieu (quantité dissoute de métaux, pH, milieu stable...).

Globalement, les cations métalliques sont faiblement adsorbés à pH bas et fortement à pH élevé. A l'inverse, les anions métalliques sont fortement adsorbés à pH bas, sur des surfaces chargées, et le sont plus faiblement à pH élevé. Les métaux traces sont essentiellement présents sous forme de cations bivalents voire plurivalents : Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , dont les réactions-types sont l'adsorption sur les oxy-hydroxydes métalliques, la matière organique et les minéraux compétiteurs échangeurs de cations (Na, Ca, Al, Fe, Mg...). Lorsque ces derniers augmentent, l'adsorption des métaux traces a tendance à se réduire. L'adsorption diminue également lorsque les ions métalliques en solution sont en grande partie complexés, ou que des ligands organiques sont présents en grande quantité en solution (Drever, 1988). Au total, Cu et Pb présentent la plus forte adsorption, supérieure à Zn, lequel est plus adsorbé que Co et Ni, Mn étant le moins adsorbé parmi ces éléments considérés. Cd et Zn ont le même comportement sur la matière organique, et Cd a le même comportement que Co et Ni sur les oxydes d'aluminium. Co et Cr se lieront préférentiellement aux oxydes de fer et de manganèse. L'affinité pour la matière organique est forte pour Cu, et très forte pour Pb, alors que Zn n'a qu'une faible affinité.

Une fois adsorbées sur différentes surfaces, un processus d'agrégation transforme les colloïdes ($<10\ \mu m$) en particules ($>10\ \mu m$), qui s'incorporent progressivement aux sédiments. Ces trois processus (adsorption, agrégation, sédimentation) contrôlent le taux d'élimination des composés chimiques tels que les métaux traces dans la colonne d'eau des lacs. Les expérimentations réalisées ayant permis de mettre en évidence les processus d'adsorption dans les eaux naturelles ont montré une première phase d'adsorption, rapide et réversible, après un temps d'équilibre variant de quelques minutes à quelques heures ; lorsque les expérimentations ont duré plus longtemps, une seconde phase d'adsorption, lente et irréversible, a pu être mise en évidence, sur une échelle de temps allant de quelques jours à quelques mois (Morel, Hering, 1993). Ce phénomène correspond à une diffusion des substances adsorbées à l'intérieur de la surface solide plus ou moins poreuse, et aboutit à une véritable sédimentation et minéralisation des métaux traces ou des substances les portant. Le taux de sédimentation dépend de l'énergie thermique des particules en suspension, de l'énergie cinétique du fluide, et de l'énergie gravitationnelle des particules.

Autrement dit, plus les particules sont grosses, plus leur sédimentation est favorisée. Par ailleurs, le taux de sédimentation et de coagulation des particules est également favorisé par des mécanismes biologiques (zooplancton, feces...), dont l'intensité dépend du degré d'eutrophisation et de la quantité de microorganismes dans les lacs. Lorsque les particules sont très proches les unes des autres, les forces attractives dominent et les particules sont coagulées, agrégées. Lorsqu'elles sont moins proches, une répulsion électrostatique crée une barrière d'énergie qui stabilise la suspension, empêche la coagulation et par conséquent la sédimentation. Ceci est essentiellement contrôlé par le pH et la charge ionique. Les molécules à la surface d'un solide sont moins stables lorsqu'elles sont en contact avec de l'eau et plus stables lorsqu'elles sont enfouies plus profondément dans ce solide, par exemple dans des sédiments. (Morel, Hering, 1993). Les métaux traces adsorbés dans les sédiments peuvent être libérés en solution lors d'un remaniement des sédiments du fait d'un important brassage des eaux, pouvant être provoqué par l'arrivée de nouvelles eaux, par le vent, par un changement des conditions climatiques, ou par des procédés mécaniques de type curage ou dragage. Ceci constitue un processus de « désorption », qui est un processus beaucoup lent que le processus d'adsorption (Atteia, 2005). La désorption se produit également lors de la libération des métaux traces par la dissolution (ou la réduction) des phases solides porteuses (argiles, oxydes s.l de fer et d'aluminium) des métaux traces, ou lors de la minéralisation de la matière organique au fond des lacs, qui entraîne également la libération des métaux traces dans le milieu.

b) Processus de complexation au sein des systèmes lacustres

Un autre processus est celui de la complexation des métaux lourds, lorsqu'un métal se trouve fixé à une molécule organique dissoute : le métal se trouve ainsi en solution mais sous forme non ionique. Ceci est à l'origine de la formation d'un complexe, maintenu sur une phase solide, et dont le transport s'apparente à celui des espèces dissoutes, donc relativement mobile. Ces formes ioniques dissoutes présentent des différences de toxicité liées à leur état d'oxydation et à leur spéciation (structure des ions et des molécules interagissant avec les métallo-protéines du vivant). Par ailleurs, un métal complexé présente une toxicité réduite par rapport à la forme libre dissoute, dans la mesure où il peut rester complexé dans les tissus, une fois ingéré (Atteia, 2005).

La « complexation » est une liaison chimique soit entre deux ions, soit entre une molécule organique et un ion dissous. Le résultat est la formation d'un complexe, chargé ou non, qui reste dissous en solution, mais qui peut être dissocié. La complexation des métaux augmente donc leur solubilité. Le complexant majeur est généralement la matière organique. Ainsi, un métal complexé à la matière organique peut transiter dans les sédiments et présente une faible rétention. Plus la molécule organique permettant la complexation est de taille réduite et donc mobile, plus la rétention du métal est faible. Les réactions de complexation sont omniprésentes dans les eaux naturelles, et souvent contrôlées par le taux de dissociation des molécules d'eau. La présence de complexes peut modifier significativement la précipitation des éléments minéraux, car elle agit en outre en favorisant le phénomène de dissolution. Lorsqu'un ion est complexé, le nombre d'ions libres en solution diminue, ce qui conduit à une baisse de l'activité de ceux-ci (Bourrelie, Berthelin, 1998). Les ions métalliques en solution sont en réalité des complexes aqueux, et l'eau peut ainsi être considérée comme un ligand fixant les métaux. D'autres ligands, organiques ou inorganiques, peuvent en outre remplacer les molécules d'eau et se fixer autour des ions métalliques ; ceci implique le remplacement dans le complexe aqueux initial, d'une ou plusieurs molécules d'eau. La réaction d'un métal avec un ligand peut être de nature covalente, électrostatique, ou les deux à la fois. La compréhension de ces réactions implique de connaître la structure électronique des métaux et les interactions électroniques entre les métaux et les ligands, dans la mesure où le comportement des métaux traces est fortement influencé par la facilité avec laquelle un ou plusieurs électrons peuvent se détacher de l'atome central. Cette diversité de processus donne lieu à des réactions de chélation, de complexation de sphère interne ou externe, ou de complexation poly-nucléaire (Morel, Hering, 1993).

En ce qui concerne les polluants, la complexation concerne principalement les associations entre métaux et composés organiques et inorganiques, ou entre métaux et l'EDTA (Éthylène – Diamine – Tétra – Acétique), qui est un agent complexant anthropique majeur, présentant une biodégradabilité très limitée et qui se retrouve dans nombre d'environnements aquatiques par transfert depuis les zones industrielles. C'est un agent complexant fort, qui mobilise les métaux traces et surtout le cuivre. Les réactions de l'EDTA sont très analogues aux molécules organiques naturelles. Dans le cas de l'EDTA et de beaucoup d'autres molécules naturelles, le processus de complexation est le remplacement de deux atomes d'hydrogène par un métal bivalent tel que Cu^{2+} ou Pb^{2+} . Cette réaction est nommée complexation de surface, qui représente un mécanisme de fixation des métaux traces à l'interface eau-sédiment (Atteia, 2005).

Un premier mécanisme de fixation des métaux est la présence de groupements OH fixés sur une surface minérale (argiles) ou organique (phénols...). En fonction du pH de la solution et de l'affinité de la surface pour les protons, ces OH fixés à la surface vont jouer, soit le rôle de base, en retenant un proton présent en solution (donnant ainsi OH^{2+}), soit le rôle d'acide, en libérant un proton (donnant ainsi O^-). La surface peut être chargée ou présenter une charge nulle. Le pH pour lequel la surface a une charge nulle est appelé pH_{zpc} (« zero point of charge » ou « point de charge nulle »). Lorsque la surface présente une charge nulle, un « complexe de sphère interne » se forme, comprenant une liaison chimique covalente⁷ entre un atome de la surface et un métal. Ceci est un premier mécanisme de la fixation d'un métal. Les complexes de sphère interne impliquent des liaisons chimiques, ce qui fait qu'on les qualifie de complexes « forts ».

A l'inverse, lorsque la surface est chargée, des ions peuvent être retenus proches de la surface par des interactions électrostatiques, constituant un « complexe de charge externe ». Ceux-ci sont qualifiés de complexes « faibles », du fait de la simple liaison électrostatique. Il peut alors se produire une compétition, une réaction d'échange entre un cation fixé à la surface et un autre cation présentant une affinité plus forte pour cette surface, par exemple un métal. Ce mécanisme d'échange est intégré par les spécialistes dans l'ensemble des réactions d'adsorption ou de complexation de surface (Atteia, 2005) et explique la mobilisation et l'immobilisation des métaux traces, aussi bien en solution qu'à l'interface eau-sédiment.

⁷ Covalence : liaison entre deux atomes, caractérisée par la mise en commun d'électrons

Lorsque le pH augmente, ces groupements de surface sont susceptibles d'être dissociés, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité de fixation des éléments traces cationiques et une diminution de la fixation des éléments en trace anioniques.

De nombreuses surfaces naturelles sont chargées négativement à pH neutre, ce qui implique qu'elles vont pouvoir attirer des ions par effet électrostatique, et en fixer, par liaison chimique. Ainsi, le fait que la surface soit « chargée » ou non explique la fixation des métaux traces sur différents types de surface, dépendant des conditions du milieu (pH, surface chargée ou non...) et des caractéristiques des métaux considérés (force ionique, comportement préférentiel : précipitation, adsorption...). On peut avoir des complexes inorganiques et organiques. Les molécules de matière organique de grande taille interviennent en outre dans les processus de complexation, car elles se comportent comme des surfaces, et permettent la formation de complexes de sphère interne et de sphère externe.

En ce qui concerne les complexes organiques, la valeur moyenne de la concentration de matière organique dissoute dans les lacs varie de 2 à 10 mg.L⁻¹, formant un gradient de matière organique dissoute en fonction de l'utilisation de l'oxygène par les microorganismes. Les métaux traces peuvent ainsi être plus ou moins complexés avec des composés et des ligands organiques dans les différentes zones du lac ; ce processus présente une cinétique relativement rapide. Il existe trois catégories de ligands organiques aquatiques : d'une part, l'EDTA, qui est un fort agent complexant artificiel ; d'autre part, des ligands produits par le plancton, réduits numériquement mais présentant de fortes affinités avec les métaux ; enfin, des substances humiques, notamment des acides aminés produits par les microorganismes, qui sont des composés acides solubles. Ces ligands organiques vont donc complexer les métaux traces, à des degrés divers. Par exemple, Cu présente une affinité pour les acides humiques dix fois plus forte que Cd, Ni ou Zn. La complexation organique des métaux traces se fait généralement en majorité avec les groupes phénoliques et carboxyliques. Pour que la complexation organique par des substances humiques soit importante, il faut que le ligand ou le composé organique soient présents à des concentrations importantes et qu'ils présentent une forte affinité pour les métaux (Morel, Hering, 1993).

Selon des estimations, un métal réactif comme le cuivre peut atteindre un niveau de complexation proche de 100 % avec l'EDTA, et des taux de complexation significatifs de métaux traces moins réactifs comme le plomb, le mercure, le zinc et le cadmium ont également été rapportés (Morel, Hering, 1993). En ce qui concerne la compétition des métaux traces et des ligands, la présence d'ions majeurs comme Ca²⁺ et de Mg²⁺ n'entraîne pas une compétition mais fait diminuer, de façon non négligeable, l'affinité des ligands pour les métaux ; or, en milieu lacustre, ces éléments ne sont présents qu'en faibles quantités. On peut donc en déduire que dans les lacs, les métaux traces se lient fortement aux ligands. Globalement, les processus de complexation avec la matière organique dissoute conduit à de fortes concentrations de métaux en solution, et la complexation avec la matière organique solide entraîne l'enlèvement, la baisse de métaux traces présents en solution. Par ailleurs, il n'existe pas de compétition entre les métaux traces pour un même ligand aussi longtemps que celui-ci se trouve en excès par rapport aux métaux traces (Drever, 1988).

3. Processus biologiques et microbiens dans les systèmes lacustres : le rôle des organismes

Après avoir analysé les processus physico-chimiques d'oxydo-réduction, d'adsorption et de complexation, nous allons à présent étudier les processus biologiques influençant le comportement des métaux traces dans les lacs. En outre, au sein des hydrosystèmes lacustres, de nombreuses microorganismes bactériens, fongiques et algaires possèdent des caractéristiques énergétiques, nutritionnelles et métaboliques spécifiques, en lien avec leurs constituants cellulaires, qui interviennent directement ou indirectement dans la transformation des minéraux et notamment des métaux traces. En outre, ces microorganismes chimiolithotrophes et chimiorganotrophes ont une influence importante sur les processus de dissolution, de solubilisation, d'insolubilisation et de dépôt dans l'environnement aquatique lacustre. Ils modifient la forme chimique des métaux traces en les rendant solubles ou insolubles, réduits ou oxydés... Généralement, ces microorganismes sont dépendants des composés organiques et des minéraux qu'ils oxydent pour obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance et à leur métabolisme. En fonction du type de mécanisme et des éléments chimiques impliqués, les processus microbiens (regroupant les processus engendrés par les microorganismes) sont plus ou moins spécifiques. Le caractère spécifique d'un processus tient au fait que l'organisme (bactérie, champignon ou algue) va mettre en œuvre des réactions d'oxydation, de réduction, de méthylation, de formation de complexe propres à l'élément chimique considéré (Bourrelie, Berthelin, 1998).

a) Processus non spécifiques de solubilisation microbienne des métaux traces

Les processus « non spécifiques » des microorganismes regroupent d'une part, les processus de solubilisation microbienne des métaux traces, et d'autre part, ceux d'insolubilisation. Nous commencerons donc dans un premier temps par traiter les processus de solubilisation. Ceux-ci consistent principalement en la production de composés acides ou complexants par des bactéries, qui sont à l'origine de la dissolution d'ions métalliques par échange de protons (protonation) et par formation de complexes organo-métalliques solubles. En outre, la biodégradation de composés organiques par les microorganismes produit du CO_2 et par conséquent de l'acide carbonique à l'origine de la dissolution. En milieu aérobie, les bactéries nitrifiantes et sulfoxydantes produisent respectivement des acides nitriques et sulfuriques, tandis qu'en conditions anaérobies sont produits des acides aliphatiques. L'ensemble de ces acides, que l'on peut qualifier de métabolites⁸, provoque la dissolution de silicates, de phosphates et de carbonates, d'oxydes et de sulfures, qui sont porteurs d'éléments traces métalliques. La dissolution de ces éléments entraîne donc leur libération dans le milieu, selon un processus d'acidolyse. Les métaux traces peuvent également être complexés à des ions complexants ou des ligands organique, selon un mécanisme de complexolyse ou d'acido-complexolyse.

Parmi les mécanismes non spécifiques de solubilisation des métaux, il y a également les processus de réduction de Fe et de Mn qui entraînent, en milieu anaérobie et anoxique, la dissolution des oxyhydroxydes et des éléments traces associés, principalement Cu, Cr et Ni. L'oxydation du fer et du soufre entraîne elle, la dissolution des sulfures et des métaux traces qu'ils contiennent. Les microorganismes sont également impliqués indirectement dans ces mécanismes de dissolution des métaux traces lors de modifications des conditions physico-chimiques du milieu : acidification, alcalinisation, changement des conditions d'oxydo-réduction (consommation d'oxygène ...), qui vont provoquer une augmentation de la concentration des métaux dans le milieu lacustre (Bourrelier, Berthelin, 1998).

b) Processus non spécifiques d'insolubilisation microbienne des métaux traces

Les processus non spécifiques englobent également les processus microbiens d'insolubilisation des métaux, qui peuvent être de plusieurs types. En milieu aérobie, des bactéries autotrophes peuvent oxyder Fe^{2+} et Mn^{2+} , ce qui entraîne la formation d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse (oxydes s.l substitués), et par conséquent, la coprécipitation de métaux traces. En milieu anaérobie et anoxique, les bactéries sulfato-réductrices produisent de l'hydrogène sulfuré (H_2S) et donc la formation de sulfures métalliques insolubles dans lesquelles sont précipités les métaux lourds tels que Pb, Cu, Ni... Cette réaction peut se produire en milieu acide ou alcalin.

Un autre processus est la biodégradation des ligands organiques, que les microorganismes utilisent comme source de carbone et d'énergie : cette biodégradation libère les éléments traces qui peuvent précipiter sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. Ceci se produit préférentiellement en milieu peu acide ou neutre, en conditions aérobies plutôt qu'anaérobies. Enfin, un processus d'insolubilisation consiste en l'accumulation passive de métaux par biosorption, sur des microorganismes morts ou vivants. De nombreux métaux, Ni, Cu, Pb, Cr, Cd, Zn peuvent se fixer sur les constituants cellulaires de bactéries ou d'algues. Ces réactions, dépendantes des conditions du milieu (pH), peuvent conduire à une certaine forme de détoxification de celui-ci (Bourrelier, Berthelin, 1998).

c) Processus spécifiques de solubilisation et d'accumulation des métaux traces

Les métaux traces peuvent être sujets à la dissolution car les bactéries oxydent les formes réduites du soufre et du fer (sulfures et polysulfures métalliques) par des acides, afin d'obtenir l'énergie nécessaire à leur croissance. Les métaux traces contenus dans les éléments oxydés peuvent ainsi être solubilisés. Cette réaction est à l'origine d'une acidification des eaux plus ou moins importante, qui comme nous l'avons déjà souligné, est un facteur de libération des métaux lourds et de contamination du milieu. Ces bactéries sont d'ailleurs utilisées pour extraire les métaux des minerais sulfurés.

⁸ Métabolite : substance résultant de la transformation d'une matière organique au cours d'une réaction métabolique.

Les autres processus spécifiques de solubilisation et d'accumulation des métaux sont outre l'oxydation et la réduction, la méthylation et le changement de spéciation des métaux traces, essentiellement Hg et Cr. Les microorganismes jouent en effet un rôle prépondérant dans le cycle de ces deux éléments, et la biométhylation du mercure est un élément important du cycle géochimique de cet élément trace. Les ions Hg^{2+} peuvent être méthylés par des bactéries et former du méthylmercure (CH_3Hg^+) hydrosoluble, davantage toxique que Hg. Le méthylmercure peut à son tour être méthylé et former du diméthylmercure plus volatile. Cette volatilité constitue une forme de mobilisation et de détoxification des sédiments. Le méthylmercure, ainsi qu'une autre forme, le phénylmercure, peuvent être réduits en mercure métallique, Hg^0 , également volatile, qui entraîne une détoxification encore plus forte. L'annexe présente à la fin de cette étude étudiera en détail le comportement du mercure au sein des milieux lacustres tempérés.

Un dernier processus spécifique est la bioaccumulation⁹ des métaux lourds dans les organismes et les microorganismes, qui dépend fortement de la biodisponibilité et de spéciation des métaux traces, c'est-à-dire la forme chimique sous laquelle se trouvent les éléments métalliques. Seuls les métaux sous forme ionique et certains complexes inorganiques et organiques sont considérés comme biodisponibles. La modification des caractéristiques physico-chimiques du milieu peut entraîner d'importants changements de biodisponibilité. La bioaccumulation peut correspondre à un besoin nutritionnel ou à une forme d'adaptation des organismes, en vue d'éviter un « stress métallique », et qui peut permettre une relative détoxification du milieu. Cette bioaccumulation se fait par immobilisation des métaux traces dans les membranes ou par fixation dans les métalloprotéines, qui possèdent une forte affinité avec les métaux, et dont la synthèse est augmentée par les bactéries en présence de métaux. Les métaux, et notamment le cadmium, peuvent encore être directement précipités dans des inclusions de carbonates et de phosphate, disséminées dans le cytoplasme (Bourrelrier, Berthelin, 1998). Les organismes s'adaptent en réalité à la présence de métaux qui ne sont pas indispensables à leur croissance, en immobilisant les ions métalliques dans une surface extérieure à la machine métabolique de l'organisme, dans les fibres extracellulaires (Roa, 1993). Cette « capture » par les microorganismes des systèmes lacustres n'abaisse significativement les concentrations en solution des métaux traces que lorsque ceux-ci sont présents en faibles concentrations (Drever, 1988).

IV. BILAN DES PROCESSUS PHYSIQUES, CHIMIQUES, BIOLOGIQUES ET PROCESSUS D'EPURATION DANS LES LACS

1. Bilan des processus et du comportement des métaux traces

Nous avons donc pu étudier la complexité et la multitude processus intervenant – et interagissant entre eux – sur le comportement des métaux traces dans les systèmes lacustres de milieu tempéré. Nous avons notamment analysé les mécanismes essentiels du comportement des métaux traces dans les lacs, à savoir les réactions d'oxydo-réduction à partir des métaux traces présents en solution, les mécanismes de précipitation et de dissolution, les réactions de surface que sont les processus d'adsorption, de désorption et de complexation ; enfin, nous avons pu étudié le rôle des bactéries et des microorganismes sur la spéciation et le comportement des métaux, entraînant la biométhylation et la volatilisation de certaines espèces. Rappelons qu'une annexe à la fin du rapport est consacrée à la description du comportement des métaux traces les plus nocifs et les plus toxiques, à savoir le plomb, le cadmium et le mercure.

Il est très difficile de synthétiser les processus et d'en dresser un bilan, dans la mesure où ces processus sont très dépendants des conditions du milieu et qu'ils varient en fonction de la spécificité de chacun des métaux traces. De plus, ces processus sont très variables selon le changement des conditions du milieu (potentiel redox, hausse du pH, des températures, de la salinité, phénomène d'anoxie...) et sont conditionnés par la présence relative de différents constituants naturels tels que les ions compétiteurs, les ligands organiques ou inorganiques, les oxydes, les carbonates... Les cinétiques des réactions régissant le comportement des métaux traces dans les lacs sont donc variables selon les conditions de milieu. Il peut en outre y avoir des conditions optimales ou à l'inverse des facteurs limitants pour que la réaction se produise.

⁹ **Bioaccumulation** : processus de concentration directe d'une substance ou d'un élément en trace par des organismes, à partir de milieux naturels ou contaminés. La bioaccumulation est considérée comme un phénomène actif nécessitant de l'énergie et la biosorption comme un phénomène passif purement chimique ou physico-chimique d'échange et de complexation (...) (Bourrelrier, Berthelin, 1998).

Notons que généralement, la spéciation des métaux traces dans les systèmes lacustres dépend également principalement des conditions d'oxydo-réduction, de l'« assortiment » de métaux présents dans le milieu et de leurs forces ioniques respectives, de la présence d'agents complexants et d'ions majeurs, et d'un paramètre majeur, le pH. Le changement de conditions physico-chimiques des lacs (pH, potentiel redox) peut être amené par des apports d'eaux extérieurs, provenant de cours d'eau voisins ou de différents rejets (eaux pluviales...). Ces changements de conditions peuvent également être opérés par des processus biogéochimiques, tels que la capture ou le relargage des métaux traces par les microorganismes ou les processus de complexation.

Si le métal est « immobilisé » en conditions réductrices, le changement des conditions du milieu par l'apport d'eaux nouvelles chargées en oxygène, va entraîner le passage à des conditions oxydantes et par conséquent, la libération des polluants. Il en est de même pour les métaux adsorbés sur les sulfures, les oxydes : leur réduction entraîne la remise en solution des métaux. De même, la remobilisation à l'interface eau-sédiments ou la minéralisation des sédiments, des carbonates et des particules organiques est susceptible de conduire à une contamination du milieu, du fait de la remise en solution des métaux traces. Il peut donc se produire des pics de contamination selon les saisons, en cas de changement du potentiel redox du fait d'un apport d'oxygène par aération du milieu, de fortes précipitations, crues ou déflation éolienne provoquant le déplacement des masses d'eau du lac.

Il est donc difficile de parvenir à une synthèse et à l'établissement de généralités sur les comportements que peuvent prendre les métaux traces au sein des systèmes lacustres, vu la complexité des processus et leurs interactions. Néanmoins, on peut tenter de dresser un bilan. Les métaux traces s'accumulent au sein des systèmes lacustres sous différentes formes : dans des fractions solubles, des fractions adsorbées liées à la matière organique, aux carbonates et aux oxydes, des fractions échangeables, des fractions complexées avec des ligands organiques ou inorganiques, ainsi que des fractions soumises à l'action des microorganismes (biométhylées ou bioaccumulées). Dans les sédiments, le contrôle le plus fort des métaux traces semble être l'adsorption par des oxydes de fer et de manganèse (solides) et l'adsorption par la matière organique (Drever, 1988). Ces éléments, et en particulier les oxydes de manganèse, possèdent d'importantes capacités d'adsorption et de fortes affinités pour les métaux. Les métaux possèdent en outre de fortes affinités avec la matière organique et les oxydes, de façon préférentielle. Il existe en outre généralement de multiples surfaces d'adsorption au sein de tous les systèmes lacustres, d'autant plus que les apports de matière organique et que les flux des rivières entrantes sont importants. Pour les lacs eutrophes dans lesquels il y a beaucoup de nutriments et donc de matière organique décomposée par les organismes, on peut déduire que les métaux traces sont adsorbés sur les particules de matière organique, de façon importante et préférentielle.

Les processus de complexation sont également importants dans le comportement des métaux traces dans les lacs ; ils nécessitent la présence d'agents complexants, organiques ou inorganiques. La concentration des métaux traces dans les eaux d'un lac dépend des taux relatifs de formation et de dissociation des complexes. Des concentrations anormalement hautes de métaux traces dans les lacs sont à relier avec la présence de complexes stables en solution. La dissolution des métaux traces peut être considéré comme un processus particulier, qui ne concerne que certains des métaux traces (Zn, Cd, étant plus solubles que Pb, par exemple), et qui se produit dans des conditions particulières, en fonction de la spéciation des métaux, et surtout en fonction de l'acidité du milieu. La solubilité des phases contenant les éléments traces (oxydes, hydroxydes, carbonates, sulfides...) conditionne également la concentration des métaux traces dissous dans les lacs. Enfin, le phénomène d'adsorption, par les oxydes de fer et de manganèse en particulier, est probablement le processus le plus important car il permet de maintenir les concentrations des métaux traces à des niveaux élevés. (Drever, 1988).

Pour tenter de synthétiser, au dessus d'un pH 6, les concentrations en métaux traces dissous sont faibles, proche de celles des milieux non contaminés. Entre pH 5 et 6, les concentrations de métaux augmentent, tout en restant inférieures au mg/L. A pH 4 et en dessous, les concentrations en métaux traces deviennent très importantes, jusqu'à plusieurs dizaines de milligrammes par litre. L'acidité du milieu, à travers le pH, est donc un paramètre essentiel contrôlant la libération et la mise en solution des métaux traces dans les systèmes lacustres, car elle entraîne une diminution des charges négatives des surfaces d'adsorption, donc une diminution de l'adsorption et le relargage des métaux traces (Atteia, 2005). Le pH est donc un élément vraiment essentiel conditionnant la contamination du milieu par les métaux traces. Par ailleurs, l'évaporation des eaux d'un lac est susceptible d'entraîner sa concentration en polluants et en éléments traces, car seules les molécules d'eau s'évaporent (sauf en cas de forme volatile des métaux), et laissent les composés dissous dans les eaux du lac.

Il est difficile de connaître la part relative que représente chaque processus dans le comportement général des métaux, du fait de la difficulté de les mesurer, et du fait de la forte dépendance aux conditions du milieu et des variations rapides de celles-ci, qui déterminent des l'importance de réactions d'oxydation, de réduction, d'adsorption, de complexation. Il apparaît que les formes libres, en solution (dissoutes, colloïdales, complexées), sont instables, très mobiles ; elles sont également les plus toxiques pour les organismes et les plus nocives pour l'environnement, car elles caractérisent une réelle contamination du milieu. Les formes colloïdales et particulaires, liées à des phases minérales ou organiques par adsorption, sont les plus stables et les moins toxiques, les moins nocives, car elles permettent l'immobilisation et le stockage des métaux traces dans la colonne d'eau ou dans les dépôts sédimentaires. Mais les métaux présents sous forme insolubles peuvent être remobilisés lors d'un remaniement des sédiments ou du changement des conditions du milieu ; ils peuvent également être transportés sur de très longues distances, en cas de transport particulaire important par les rivières situées en aval des lacs. Dans les régions où les eaux sont acides, les métaux sont transportés sous forme soluble, sur de très longues distances. Dans les régions où les eaux sont neutres, les métaux traces deviennent insolubles et précipitent, et s'associent aux particules solides, qui peuvent également être entraînées sur de très longues distances. Si les caractéristiques des eaux changent, certains métaux présents sous forme de particules solides peuvent se remettre en solution.

2. Flux d'échange et remobilisation des métaux traces entre la colonne d'eau et le sédiment

Dans les lacs, les métaux traces se répartissent donc dans les différents compartiments du système lacustre : colonne d'eau, sédiments, interface eau-sédiment, particules en suspension, organismes...), où ils existent sous différentes formes (dissoute, particulaire, colloïdale) au sein de solutés, de complexes, de surfaces d'adsorption ou bioaccumulés, biométhylés par les organismes. Au cours de leur distribution dans le milieu s'opère un stockage permanent ou temporaire des métaux traces, notamment dans la colonne d'eau, les sédiments, et les organismes, floristiques ou faunistiques. Les métaux traces sont donc persistants, à la fois dans les compartiments aqueux, sédimentaire, et biologique, puisqu'ils ne peuvent être décomposés, sinon transférés, par aucun de ces processus. Comme nous l'avons étudié, un des comportements majeurs des métaux traces dans les lacs est l'adsorption des métaux traces. Ces formes particulières des métaux traces ont tendance à se déposer au fond des lacs, dans les secteurs où le courant ralentit. Ainsi, des lits de sédiments pollués se forment au fond des lacs et dans les dépressions de fond. Ces zones de dépôts sédimentaires correspondent souvent aux herbiers, très fréquentés par différents organismes aquatiques (microorganismes, végétation, invertébrés, poissons), qui vont subir ou produire une bioaccumulation des métaux traces.

Logiquement, du fait du flux continu plus ou moins important de métaux traces entrant dans les lacs, ceux-ci s'y accumulent inexorablement par gravité, du fait de la très lente circulation des eaux dans les lacs, du faible flux d'eau apporté par les rivières, entraînant un long renouvellement des eaux du lac. La contamination par les métaux traces dans les lacs est donc effective, car les processus physico-chimiques et biologiques que nous avons étudié montrent qu'une très forte proportion de métaux s'accumule progressivement, même s'il existe un certain recyclage des métaux traces au sein du lac, par divers mécanismes. Les métaux lourds ont donc tendance à stagner dans les lacs, et préférentiellement dans les sédiments où ils subissent un lent processus de minéralisation et de diagenèse. Au cours de la diagenèse, qui se produit à plusieurs mètres de profondeurs du fond des lacs, les circulations de fluides sont généralement à l'origine de mobilisations et de reconcentrations en métaux traces (essentiellement Zn, Cu, Pb) dans des endroits pièges, ce qui peut conduire à la formation de gisements. Le processus de minéralisation des sédiments entraîne également des processus de reconcentration des métaux et une libération partielle des métaux traces dans le fond des lacs (Moore, 1991).

Il existe également différents mécanismes qui vont remobiliser et transformer les métaux traces d'une forme chimique à une autre (phase solide/liquide, réduite/oxydée) à l'interface eau-sédiment, permettant un certain recyclage. Les métaux traces peuvent être libérés en surface directement à partir de la décomposition de la matière organique ou suite à la dissolution ou la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Plus généralement, la mobilité des métaux dans le sédiment est contrôlée par des interactions chimiques très localisées – réactions redox, désorption, dissolution – opérant à l'interface eau-sédiment. D'abord, l'activité microbienne et les processus de réduction par oxydation peuvent modifier les propriétés des sédiments et influencer sur la composition de l'eau interstitielle. Les sédiments peuvent également être retravaillés par les organismes (bioturbation), ayant pour effet de ramener des sédiments et des particules en surface, et par conséquent une relative contamination en surface du lac. Ce processus de bioturbation a des conséquences directes au niveau de l'interface eau-sédiment et dans le sédiment : mélange, brassage et remise en suspension de particules organiques et minérales, transport de l'eau interstitielle et des solutés...

Ces mécanismes vont donc engendrer d'importantes modifications physiques, chimiques, minéralogiques et biologiques et générer des flux de métaux traces au fond des lacs. La répartition des organismes benthiques au sein des sédiments, et donc leur activité bioturbatrice sont liées à leur déplacement, leur mode alimentaire et leurs besoins respiratoires : creusement de galeries et de terriers (structures biogènes), sillons à la surface et à l'intérieur du sédiment, ingestion de particules sédimentaires, production de fèces, circulation d'eau dans les galeries... Ces invertébrés colonisent surtout l'interface eau/sédiment où la matière organique est la plus abondante et la plus fraîche, mais ils peuvent également pénétrer assez profondément dans le sédiment (Rao, 1993).

Par ailleurs, en conditions anoxiques, lorsque la production primaire est intense et que l'oxygène disparaît au niveau des sédiments du fond du lac, les concentrations de substrat organique et l'activité bactérienne deviennent très importantes. Toute la matière organique, constituée d'organismes morts (algues, invertébrés) est décomposée, sédimentée, puis minéralisée par l'action des bactéries, qui consomment tout l'oxygène disponible du fait de leur métabolisme aérobie. Cette minéralisation entraîne une libération vers la colonne d'eau, une remobilisation des métaux traces qui étaient présents dans la matière organique et les organismes. Les processus fermentaires liés à la présence de bactéries sont également susceptibles d'entraîner la libération des métaux traces, notamment Mn et Co. Ces conditions anoxiques sont aujourd'hui présentes dans les systèmes lacustres pendant des périodes de plus en plus longues et sur des hauteurs d'eau de plus en plus élevées (Moore, 1991).

Les sédiments représentent donc un compartiment d'accumulation très important pour les métaux présents dans la colonne d'eau, mais il peut également relarguer ces éléments par la suite, même si le lac ne reçoit pas d'apport supplémentaire de métaux traces. Les sédiments s'accumulent au fond des lacs de quelques millimètre à quelques centimètres par an, et enregistrent ainsi les changements des conditions de l'environnement (changement climatique, érosion du bassin versant, contamination accidentelle, etc.)

3. Les mécanismes d'épuration au sein des systèmes lacustres

Après avoir étudié en profondeur les processus régissant le comportement des métaux, nous allons procéder à une évaluation de la capacité des lacs, au regard de ces comportements, à générer une certaine épuration des eaux des rivières à partir des connaissances sur la circulation et le brassage des eaux dans un lac, et à partir des différents comportements que peuvent prendre les métaux traces... La pollution par les métaux traces figure parmi les plus toxiques et les plus dommageables pour l'environnement, d'autant plus qu'elle est instable et qu'il est très difficile de la traiter. Dans ce contexte, il est intéressant d'évaluer les capacités de dilution et de transformation des pollutions par les hydrosystèmes, et notamment par les systèmes lacustres, afin de mesurer les taux résiduels de polluants, la capacité naturelle d'épuration des eaux, d'estimer les volumes maximaux pouvant être rejetés vers le milieu naturel, enfin, de mettre en place des normes, des réglementations sur les rejets telluriques acceptables (agricoles, urbains, industriels...). Il est en effet indispensable d'évaluer, de quantifier et de minimiser l'impact des activités humaines sur l'environnement, afin de répondre aux objectifs de qualité des eaux et d'être en adéquation avec les principes du développement durable. Ceci peut être également rattaché aux exigences de la Directive Cadre Eau (2000) qui préconise un retour à un bon état écologique des eaux pour 2015, et la limitation des pollutions des eaux naturelles. Nous nous attacherons donc à évaluer la capacité d'épuration des lacs par rapport aux métaux lourds, afin de savoir si ceux-ci peuvent servir d'« épurateurs » aux rivières.

Une fois pollués en effet, les hydrosystèmes lacustres semblent difficiles à restaurer du fait du manque de circulation des eaux, à l'inverse des rivières dont la circulation des eaux est importante et à l'origine d'une certaine dilution des pollutions. Les pollutions des lacs peuvent donc être parfois considérées comme irréversibles, du fait de la difficulté d'intervenir dans ce type de milieu et du coût économique que cela engendre. Par ailleurs, les lacs représentent des écosystèmes remarquables et un certain patrimoine géographique, écologique, touristique, qu'il est indispensable de conserver. Enfin, les lacs peuvent parfois être utilisés comme réserve d'eau, répondant à différents usages. Il est donc essentiel, pour ces différentes raisons, de protéger les lacs contre une contamination par tout type de pollution, et prioritairement contre les pollutions par les métaux traces, celles-ci ne pouvant s'éliminer intégralement et tendant même à s'accumuler de façon inexorable dans les systèmes lacustres.

De plus, les lacs contiennent la majeure partie des eaux naturelles continentales à l'échelle du globe, les rivières n'en contenant qu'une très faible part et ne se déversant qu'en très faible proportion ($< 1\%$) dans les systèmes lacustres. Les lacs forment donc un système aquatique pouvant être considéré comme presque autonome, indépendant, du fait de la lente circulation des eaux, de la stratification des masses d'eau. Les systèmes lacustres représentent un « arrêt », une interruption de la libre circulation des eaux des hydrosystèmes, car l'eau des fleuves se déversant dans les lacs y séjourne un temps, avant d'être ou non remise en circulation dans les hydrosystèmes présents en aval des lacs. Les systèmes lacustres représentent donc un réceptacle majeur des eaux continentales et nécessitent donc une protection contre les pollutions et notamment les métaux lourds, qui comme nous l'avons étudié, ne peuvent être supprimés définitivement, mais seulement transformés ou transférés vers un autre compartiment de l'environnement.

Dans les milieux tempérés, les précipitations sont relativement abondantes, et se font essentiellement sous forme de pluies. Mais ces précipitations sont moins abondantes sur les continents, ce qui allonge la durée de renouvellement des eaux continentales et des systèmes lacustres ; ces derniers peuvent ainsi être « concentrés » en pollution, du fait du faible et lent renouvellement des eaux. La durée de renouvellement des eaux d'un lac est évaluée à une centaine d'années, tandis que le renouvellement des eaux de rivière dure une dizaine de jours. Ceci est accentué par le fait que généralement peu d'hydrosystèmes se déversent dans les lacs, ou n'amènent qu'une faible quantité d'eau nouvelle, freinant également le renouvellement et le brassage des eaux du lac. En outre, l'arrivée d'eau nouvelle est susceptible de permettre une certaine dilution des eaux, un renouvellement de celle-ci, ainsi qu'un brassage, du fait de la circulation thermique qu'elle engendre : en se mélangeant à des eaux froides, des eaux plus chaudes peuvent générer un brassage complet des eaux du fait du réchauffement engendré. Les eaux froides du fond du lac peuvent ainsi remonter du fait de leur réchauffement et de la baisse de leur densité, pouvant amener les sédiments de fond du lac en surface ou à moindre profondeur, libérant les métaux présents en phase solide et remaniant ceux présents en solution.

A l'inverse, les eaux de surface, plus ou moins chargées en particules de matière organique, peuvent être entraînées vers le fond du fait de leur mélange à des eaux froides et denses, ce qui génère de multiples éléments et particules solides sur lesquelles les métaux vont pouvoir s'adsorber et sédimenter au fond du lac. Ce phénomène de brassage peut également être provoqué par le vent, qui soufflant à la surface de l'eau est susceptible de générer des processus semblables aux upwellings marins. En outre, en soufflant, le vent va entraîner un déplacement latéral des masses d'eau et par conséquent une accumulation d'eau d'un côté, entraînant la compensation de l'autre côté par une masse d'eau venant des profondeurs ou des semi-profondeurs. Ceci peut donc également remanier les eaux et les sédiments contaminés par les métaux lourds, faire remonter en surface ou entraîner en profondeur les phases solides auxquelles sont associées les métaux. Ce brassage des eaux et le remaniement des sédiments qu'il engendre est partie intégrante du comportement des métaux traces dans les lacs.

On peut donc penser que le brassage et la circulation interne dans les lacs sont des mécanismes primaires d'épuration, dans la mesure où les polluants et les sédiments contaminés apportés par les rivières sont transformés, libérés, adsorbés ou complexés, parfois volatilisés, au sein des lacs, ce qui résulte logiquement par une diminution des quantités de métaux dans les rivières poursuivant leurs cours en aval du lac. En outre, une rivière peut simplement passer au sein du système lacustre, y apporter de nouvelles eaux qui vont s'écouler et se mélanger lentement, et reprendre un écoulement en aval. Les quantités « sortantes » vont ainsi être débarrassées d'une certaine quantité de métaux, « capturée » par les lacs par les différents processus – physiques, chimiques et biologiques – que nous avons étudié dans le chapitre précédent.

L'impact que provoque l'arrivée d'un hydrosystème dans un lac peut comme on l'a vu, générer un brassage et une circulation des eaux, qui vont entraîner un remaniement, une remobilisation des métaux traces. Ceux-ci remis en circulation, en solution ou en suspension, vont également pouvoir être entraînés par les rivières aval, et ceci d'autant plus que les métaux traces sont mobiles. Cette remise en circulation et cet entraînement en aval font penser que les lacs ne permettent pas, ou seulement dans certaines conditions, d'épurer les rivières. D'une part, les quantités de métaux traces présentes dans les rivières situées en aval des lacs peuvent donc être égales (ou presque) à celles des rivières amont, si les eaux ne se sont pas « déchargées » de leurs métaux traces du fait d'un écoulement rapide au sein du lac, ou si elles s'en sont déchargées puis rechargées par l'entraînement des métaux traces en solution ou adsorbés à des particules solides. D'autre part, les quantités de métaux traces présentes dans les rivières situées en aval des lacs peuvent être inférieures à celles des rivières amont, si les eaux de la rivière ont séjourné suffisamment longtemps pour que les métaux traces présents en solution ou en suspension, soient intégrés au système lacustre et assimilés par celui-ci.

Néanmoins, dans tous les cas, l'eau des rivières débouchant en aval des lacs sera en partie déchargée de sa pollution, du fait d'une certaine dilution et du « nouvel » écoulement, à partir de nouvelles eaux puisées dans les lacs. Par contre, ce « nouvel » écoulement, formé à partir des eaux du lac et de l'eau de la rivière, peut avoir été « rechargé » en métaux traces lors de sa formation dans le lac, surtout si une source de métaux est présente à proximité de la sortie des eaux du lac (rejet d'eaux pluviales, autre cours d'eau pollué...).

La dilution des eaux arrivant dans les lacs est un processus permettant d'une certaine manière la décontamination et l'épuration des eaux de rivières. Elle permet en effet à celles-ci de se débarrasser des solutés contenant des métaux traces et des particules en suspension contaminées. Cette dilution dépend essentiellement du volume d'eau de rivière arrivant au lac, de la concentration en pollution de celles-ci, de la taille et de la profondeur du lac, ainsi que de la circulation de l'eau dans celui-ci. Plus le lac est grand et plus la dilution et l'épuration des eaux de rivière vont être importantes. Par ailleurs, les eaux de rivière étant plus chaudes que les eaux d'un lac, du fait de leur faible profondeur et de leur plus intense réchauffement, elles sont généralement moins denses et vont se diffuser préférentiellement en surface. Et c'est en surface que l'eau des lacs est relativement la moins polluée, car les phénomènes d'adsorption et de complexation ont entraîné en profondeur les particules contaminées. Ceci est moins vrai si l'on considère que les métaux traces présents en solution ou biométhylés – et donc volatiles – vont pouvoir séjourner en surface.

La dilution des eaux d'une rivière se fait donc essentiellement par mélange et dispersion progressive des eaux en surface du lac, et n'est donc que partielle, à moins que les eaux de rivières soient froides (régions de montagne) et qu'elles soient mélangées aux eaux de plus forte densité du lac. Ce mélange progressif avec les eaux du lac peut aussi intervenir au cours d'un long séjour des eaux de rivières dans le lac. Par ailleurs, si les eaux de la rivière sont fortement chargées en MES, le ralentissement de l'écoulement au sein du lac va entraîner leur chute par gravité et leur sédimentation ; ceci indique donc également une épuration fonctionnelle des lacs. La profondeur du lac est également un facteur déterminant : plus la diffusion des eaux est grande dans un plan vertical et horizontal, plus la dilution est grande. Mais ici intervient le problème de la plus ou moins forte circulation des eaux et de la stratification des masses d'eau, facteurs limitants de la dilution. Le « panache » formé par l'arrivée des eaux de rivières dans un lac, autrement dit la forme que prend le flux d'eau douce déchargé dans l'eau plus saumâtre, reflète le phénomène de diffusion et de dilution des eaux (Pepper, Gerba, Brusseau, 1996). Mais cette dilution ne permet pas totalement d'épurer les eaux de rivière, et on peut considérer que dans les rivières, toutes les particules en suspension ne sont pas transportées vers le lac, du fait de faibles débits ou de la sédimentation des particules contaminées dans le lit de la rivière ou dans les dépressions de celui-ci. A ce niveau, on peut dire que le lac ne peut servir d'épurateur aux rivières, étant donné cette charge résiduelle présente au sein des cours d'eau. On peut également mentionner le rôle d'autres sources de métaux traces, notamment atmosphériques, qui peuvent gêner l'épuration des lacs. Mais ces éléments semblent être des processus minimes et pas systématiques ; concluons donc que les lacs peuvent servir d'épurateurs aux rivières.

Il n'existe que très peu de bilans faisant part du réel impact des systèmes lacustres sur les rivières situées en aval des lacs. En outre, en comparant les bilans de pollution par les métaux traces dans les rivières situées en amont des lacs et de celles situées en aval, on pourrait avoir une idée du rôle des lacs dans l'épuration des rivières, par rapport aux contaminations par les métaux traces. Mais ces bilans amont-aval mettent plus souvent en évidence les contaminations par les métaux traces dans les rivières situées en aval des exploitations minières, ou les quantités de métaux parvenant à l'océan et dans les zones côtières. La quantification des métaux traces « capturés », transférés dans les lacs à partir des rivières est donc difficile, et ne peut généralement être évaluée qu'à partir des quantités de chacun des métaux présents dans les sédiments, les plantes, les microorganismes, les poissons. Toutefois, il n'existe que très peu de bilans faisant référence aux quantités sortantes des systèmes lacustres. De plus, il n'existe pas systématiquement de rivières en aval des lacs, ou bien celles-ci ne sont que de très faible importance, ne rendant pas strictement nécessaire le calcul des quantités épurées par le lac. Enfin, l'analyse de cours d'eau situés beaucoup plus en aval des lacs, après avoir atteint une taille importante, pourrait fausser les résultats, du fait d'éventuels nouveaux apports de métaux traces, d'origine naturelle ou anthropique, qui viendraient se greffer aux apports de la rivière aval. Par ailleurs, ces bilans amont-aval de la contamination des rivières par les métaux traces et reflétant la capacité épuratrice des lacs seraient d'autant plus intéressants à établir, qu'ils permettraient de calculer le degré d'intervention nécessaire pour la décontamination du milieu, afin de mettre en place des techniques de dépollution actives (dragage, curage...) ou passives (action des bactéries, désacidification du milieu, variations de la salinité...).

Pour finir, on peut aussi noter que l'arrivée de nouvelles eaux par les précipitations ou les hydrosystèmes se déversant dans les lacs, ne permet ni un renouvellement, ni une épuration des eaux d'un lac.

CONCLUSION

Nous avons donc pu constater que les métaux traces associés aux composants organiques ou minéraux des lacs peuvent être plus ou moins stabilisés et immobiles, ou au contraire, instables et mobiles, en fonction des conditions du milieu. Nous avons également pu observer que la modification des conditions de milieu pouvait entraîner la remobilisation des métaux traces. Il ressort de cette étude que les systèmes lacustres sont très fortement soumis à l'accumulation des métaux traces et à leur immobilisation dans les sédiments, qui entraîne par conséquent un risque de libération de ces produits lors de conditions favorables. Dans ces conditions, l'hypothèse de l'épuration des rivières par les lacs semble vérifiable, au regard des comportements des métaux traces et du fonctionnement des systèmes lacustres. Cependant, ceci représente des processus encore mal connus et mal quantifiés.

Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction sont des paramètres majeurs contrôlant la mobilité et le comportement des métaux traces. Il y en a également de nombreux autres facteurs : lumière, salinité, température, spéciation des métaux, abondance de surfaces d'adsorption et d'agents complexants, présence de bactéries, de microorganismes, d'ions compétiteurs... Les cycles géochimiques des métaux traces dans une colonne d'eau sont essentiellement dominés par les processus de complexation, d'adsorption sur des particules solides, et d'absorption par les microorganismes aquatiques, avec parallèlement, des cinétiques de précipitation et de dissolution. Il est difficile d'analyser individuellement chaque espèce chimique selon les conditions de milieu présentes dans les systèmes lacustres. Il est également difficile de résumer l'ensemble des processus se produisant aux différentes interfaces des sédiments des lacs et de dégager des comportements types, tant les processus sont diversifiés, et tant les mécanismes dépendent des conditions physico-chimiques du milieu et de la spéciation des espèces. Les comportements et la mobilité des métaux traces dans les lacs sont la résultante d'un grand nombre de processus variés et complexes. Les processus physico-chimiques semblent dominer par rapport aux processus biologiques et microbiens... L'interaction entre ces processus nécessite de savoir lesquels sont dominants et quand.

Les flux de sorties des métaux traces en provenance des hydrosystèmes lacustres semblent bien inférieurs aux apports entrants, rendant inéluctable l'accumulation dans les lacs et par conséquent la contamination de ceux-ci. Ceci est d'autant plus vrai qu'il peut exister des apports importants de métaux traces à proximité des lacs, rendant une éventuelle épuration impossible. A long terme, il y a donc un risque de hausse des concentrations de métaux lourds dans les lacs, même si aujourd'hui, la réglementation et le contrôle des apports sont favorisés. Les lacs ont donc un certain rôle de stockage des métaux lourds, tout comme les sols. Ces dépôts expliquent la formation de gisements métalliques, du fait du rôle de la matière organique, des oxydes, des conditions réductrices, anoxiques même, dans la fixation et l'accumulation de métaux traces. La capacité accumulatrice des lacs nécessite d'être estimée afin d'évaluer les dangers d'une contamination irréversible, les dangers liés aux différents usages (réservoirs d'eau, loisirs...) ou aux préoccupations environnementales (préservation des écosystèmes, biodiversité, rivières situées en aval). En cas de contamination, de nouveaux écosystèmes peuvent s'installer, par exemple une flore tolérante, abondante, mais très peu diversifiée. L'apparition d'espèces végétales tolérantes peut constituer un bon potentiel pour la gestion des milieux contaminés par les métaux lourds, car elles peuvent permettre la stabilisation, la bioaccumulation et par conséquent la détoxification. Mais une très forte contamination par des métaux traces peut parfois conduire, à terme, à un changement du fonctionnement des écosystèmes, susceptible d'aboutir à des modifications des grands cycles.

Il est difficile d'envisager les effets à retardement, les conséquences à long terme de ces pollutions sans cesse croissantes par les métaux traces au sein des lacs, du fait d'un manque de recul lié à la durée de vie des métaux lourds et à la lenteur des processus en jeu. Mais un risque de rupture d'équilibre des systèmes lacustres existe, si l'on considère la possibilité de seuils de saturation de fixation et d'accumulation ou celle de relargage brutal des métaux traces dans le milieu considéré. Si l'accumulation de métaux est à l'inverse modérée, ou si les métaux ne sont pas mobiles ou biodisponibles, les effets toxicologiques pour les organismes vivants sont limités. La spéciation des métaux ainsi que les conditions du milieu sont des paramètres majeurs dans la détermination des dangers et des risques. Par ailleurs, il est essentiel d'arriver à la détermination des capacités d'accumulation et d'épuration des lacs, et des flux d'entrées et de sorties. Les données concernant les flux sont en cours de développement, et de nombreuses de recherche et modélisation à différentes échelles sont effectuées en laboratoire.

Enfin, il est nécessaire d'envisager des traitements de décontamination, au cas où l'accumulation de métaux lourds dans l'environnement soit très importante et continue, rendant les niveaux de contamination des lacs peu

supportables pour l'environnement et les principes de développement durable. Car à priori, la contamination par les métaux lourds est irréversible et semble difficilement remédiable totalement. Mais globalement, les concentrations de métaux traces en milieux lacustres tempérés sont relativement faibles, du moins tant que l'acidification du milieu reste faible. Une décontamination partielle des systèmes lacustres peut être envisagée par des techniques naturelles développées à partir de la connaissance des processus de solubilisation, de précipitation, de fixation sur des surfaces inorganiques, organiques, ou bactériennes. Toutefois, les métaux lourds ne semblent pas représenter une « bombe à retardement », dans la mesure où beaucoup de métaux traces sont présents naturellement dans le milieu naturel, que leur diffusion est majoritairement lente et diffuse, et que les réglementations industrielles, agricoles, domestiques tendent à diminuer la diffusion et les transferts vers les différents compartiments de l'environnement.

Le problème de l'accumulation des métaux traces dans les lacs et dans les autres compartiments de l'environnement, constitue un véritable champ de recherches, car on est loin d'avoir une vue globale des cycles et des interactions entre éléments. Les recherches sont encore nécessaires pour affiner la compréhension des processus physiques, chimiques et biologiques régissant le comportement des métaux traces dans les lacs. En outre, il existe encore quelques zones d'ombre, qui entravent l'établissement de prévision et une juste définition des risques encourus par ce type de pollution persistante. Les questions de toxicité pour les hommes et les organismes nécessitent également d'être plus profondément investies, car les possibilités de passage dans la chaîne du vivant sont possibles, mais les connaissances restent aujourd'hui limitées. Une prise de conscience est par ailleurs nécessaire pour la gestion rationnelle des ressources aquatiques, la maîtrise des rejets dans le milieu naturel et la réduction des émissions de métaux à la source. En terme environnemental et dans le cadre de la Directive Cadre Eau, il est également important de développer des technologies de traitement efficaces, peu nocives et adaptables aux systèmes lacustres, afin d'envisager le cas échéant, le traitement d'importantes pollutions par les métaux traces, dans la perspective de flux croissants et continus vers le milieu naturel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- *Chimie et Pollutions des Eaux souterraines*, O. Atteia, Ed. Tec & Doc, 2005, 398 p.

In Atteia, 2005 : - Mattson ED, Bowman RS, Lindgren ER (2002), *Elektrokinetic ion transport through unsaturated soil* : 2 Application to a heterogeneous field site.

- Hochella MF, White AF, (1990). *Mineral-water interface geochemistry*, reviews in mineralogy. Mineralogical society of America, Washington.

- *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion*, Académie des Sciences, Rapport n°42, P.H Bourrelier, J. Berthelin, 1998, 438 p.

In Bourrelier, Berthelin, 1998 : Sims JL, Patrick W.H, 1978. Soil Science Society of America Journal, 42, 258 sqq

- *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, F.M.M. Morel, J.G. Hering, "A Wiley-Interscience publication", 1993, 588 p.

In Morel, Hering, 1993 : J. Burgess, Metal Ions in Solution, Ellis Horwood-Wiley, New York, 1978.

- *Chemical Principles of Environmental Pollution*, B. J. Alloway and D.C. Ayres, Blackie Academic & Professional, 1993.

- *The Geochemistry of Natural Water*, J.I. Drever, Second Edition, 1988, 437 p.

- *Particulate Matter and Aquatic Contaminants*, S.S Rao, Lewis Publishers, 1993, 216 p.

In Rao, 1993 : Ferris F.G, Schultze S, Witten T.C, Fyfe W.S, Beveridge T.J, *Metal interactions with microbial biofilms in acidic and neutral pH environments*, Appl. Environ. Microbiol., 1989.

- *Inorganic Contaminants of Surface Water, Research and Monitoring Priorities*, J.W Moore, Springer Series on Environmental Mangament, Springer-Verlag, 1991, 334 p.

In Moore, 1991 : - V. Balogh, K.D.S Fernandez, J. Salanki, *Heavy metal concentrations of Lymnaea stagnalis in the environs of Lake Balaton (Hungary)*, Water Research 22 : 1205-1210, 1988.

- American Water Works Association (AWWA), *A Review of solid-solution interactions and implications for the control of trace inorganic materials in water treatment*, Journal of the AWWA, (80 : 56-64), 1988.

- Mudroch A, L. Sarazin, T. Lomas, *Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lake sediments*, Journal Great Lakes Research (14 : 241-251), 1988.

- *Pollution Science*, I.L. Pepper, C.P. Gerba, M.L. Brusseau, University of Arizona, Academic Press, 1996, 397 p.

- *Rapport d'information au Sénat français N° 261*, déposé le 5 avril 2001.

- *Transfert des métaux dans les bassins sous impact minier*, Lettre n°11 du Programme International Géosphère Biosphère – Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC), CNRS.

- *Dictionnaire Hachette* (éd. Illustrée), version 2006.

- Encyclopédie Wikipédia, Internet.

- Photos couverture : Google Images

ANNEXE

Cette importante annexe a pour objectif d'étudier en détail le comportement des trois métaux traces les plus toxiques et nocifs en termes humains et environnementaux, à savoir le plomb, le cadmium et le mercure. En effet, les métaux traces ont été jusque là étudiés de façon générale, et que les caractéristiques propres de chacun des métaux font que ceux-ci présentent des comportements distincts et particuliers dans les environnements lacustres. Ceci a également pour but de montrer la complexité des processus propres à chacun des métaux traces et de rendre compte de la difficulté de synthétiser leurs comportements et leur devenir dans les systèmes lacustres, même si les mécanismes physiques, chimiques et biologiques sont les mêmes. En outre, il est impossible d'opérer des comparaisons entre les concentrations des métaux traces, étant donné que celles-ci dépendent fortement du fonds géochimiques des terrains naturels, de l'importance des usages domestiques, agricoles et industriels. Une certaine concentration peut être faible pour un élément trace métallique, mais très élevée pour un autre. De même, les niveaux de toxicité, pour les organismes ou pour la santé humaine, sont très variables selon le métal considéré, ceci d'autant plus que certains des métaux traces sont des oligo-éléments indispensables à la vie et aux processus métaboliques. Ces aspects toxicologiques ne seront pas développés ici.

Pour chacun des métaux traces seront décrits les concentrations naturelles, les quantités produites annuellement et mondialement, les modes de transferts et les quantités amenées vers les eaux de surface (dont les systèmes lacustres), les caractéristiques et les comportements chimiques des métaux dans l'environnement aquatique, ainsi que quelques données sur la bioaccumulation dans les organismes. Pour chaque élément trace métallique, les quantités rejetées en direction des hydrosystèmes entraînent inexorablement la contamination des sédiments. Les concentrations en métaux lourds seront examinées pour différents lacs des zones climatiques tempérés.

L'analyse des métaux permet d'apprécier d'autant plus leur comportement, plus que l'analyse de lacs particuliers qui ne rend pas vraiment compte des comportements des métaux – ceux-ci étant généraux – mais plutôt de la contamination des milieux. Il apparaît de plus que les lacs des régions tempérées ne soient pas significativement pollués, et que leur analyse ne soit pas strictement intéressante du point de vue de notre étude et de la recherche de la connaissance et de la compréhension du comportement des métaux traces.

Le Plomb (Pb)

Le plomb est le 36^e éléments trace métallique le plus présent dans la croûte terrestre, à une concentration moyenne de 15 mg/kg. Il est présent dans 200 différents minéraux. La production annuelle était de 1,7 millions de tonnes en 1930 et se stabilise aujourd'hui à 3,1 millions de tonnes aujourd'hui. Les usages sont essentiellement industriels (batteries...). Au niveau mondial, la charge totale de plomb d'origine anthropique (à hauteur de 96 %) rejetée vers les rivières est comprise entre 97 000 et 180 000 tonnes par an, provenant des rejets domestiques (incinération, combustion de carburants notamment), industriels, et des retombées atmosphériques, essentiellement. Les quantités de plomb dans les eaux de surface sont variables, en moyenne de 0,05 mg/L. Le plomb dissous est majoritairement déposé dans l'océan et dans les sédiments marins, avec des résidus de l'ordre de 15 à 50 mg/kg de matière sèche, pouvant atteindre plus de 40 mg/kg dans les zones hautement contaminées.

De nombreux sites industriels ont été et sont aujourd'hui encore contaminés au plomb, car ce métal a été abondamment utilisé dans la métallurgie ; on en trouve également à proximité des décharges, essentiellement du fait de la présence de batteries. Le principal problème est l'accumulation passée de stocks importants dans les sols et les sédiments, même si les rejets sont aujourd'hui en nette diminution. Il existe également un risque résiduel lié à l'utilisation du plomb dans les anciennes peintures ou les conduites d'eau, dans les anciennes maisons. En ce qui concerne les canalisations en plomb, le risque est d'autant plus grand que l'eau est acide. Le seuil est actuellement fixé à 10 µg/l au robinet de l'utilisateur. En outre, des effets néfastes et irréversibles ont été officiellement établis, notamment chez les enfants (saturnisme).

Dans les lacs et les rivières de la côte atlantique canadienne, les concentrations de plomb, analysées sur 229 échantillons sont comprises entre 0,001 et 0,041 mg/L. Mudroch et al (1988) ont étudié les niveaux de plomb déposés dans les sédiments des différents bassins de la région des Grands Lacs, et ont conclu que les résidus de plomb en surface des lacs étaient jusqu'à 13 fois supérieurs aux concentrations du fond des lacs. Le tableau

suyant présente les concentrations en plomb, en surface et dans les sédiments du fonds, pour chacun des bassins de la région des Grands Lacs :

Concentration (mg/kg dry weight) of total lead in sediments of depositional basins of the Great Lake

Lake	Surface	Background
Ontario	7.0-285	18-32
Erie	6.0-299	21-49
Huron	3.0-151	14-36
Michigan	10-130	8-10
Superior	75-138	21-68

Source : Mudroch et al. (1988)¹⁰, IN Moore, 1991.

Le plomb appartient au groupe IV des éléments ; il est stable dans les états d'oxydation +2 et +4. En eaux douces, Pb forme des complexes inorganiques de faible solubilité avec des anions majeurs (hydroxydes, carbonates, sulfites et sulfates). Il forme également des complexes organiques avec des acides humiques et fulviques, formant ainsi des chélates assez résistants. Environ 75 % du plomb présent dans les rivières est en suspension, et 25 % en solution. La méthylation du plomb, qui fait intervenir l'action de bactéries et de microorganismes, forme plusieurs dérivés organiques.

Le plomb existe dans le milieu naturel sous la forme Pb^{2+} . La sorption de Pb est un des comportements majeurs de cet élément trace. A pH neutre, Pb existe en phase solide. Le taux d'adsorption du plomb est rapide et atteint une stabilisation au bout de 24-48 h, tandis que le processus de désorption du plomb est lent. Le plomb est alors remanié dans l'eau du lac. La présence de Cu, de Zn et d'autres métaux sont susceptibles de faire obstacle à l'adsorption du plomb. Par ailleurs, Pb semble s'adsorber préférentiellement sur les particules présentant les plus petites tailles, et complexe de façon privilégiée avec la matière organique et les oxydes de fer et de manganèse présents dans les sédiments ; généralement, 50 % du plomb est complexé avec ces composants, par exemple dans le Lac Supérieur. Plus précisément, Pb complexe avec les carbonates dans les sédiments de surface, et avec les sulfites dans les sédiments anaérobiques. La matière organique entraîne une forte rétention de Pb ; mais Pb a une très faible mobilité dans les sols et les sédiments, sauf si ceux-ci présentent une acidité élevée. Lorsque le plomb se désorbe, du fait de la compétition avec des ions chlorures notamment, le plomb est remis en solution, ce qui entraîne la hausse de sa concentration dans la colonne d'eau. Enfin, la majorité des complexes de plomb ne sont pas sujets à la photolyse. En revanche, la volatilisation de plomb peut être assez importante dans certains cas, selon la spéciation, ce qui entraîne l'enlèvement de Pb de la colonne d'eau (Moore, 1991).

En ce qui concerne la bioaccumulation, Pb est globalement trouvé à de fortes concentrations dans les organismes aquatiques lacustres, surtout si le lac reçoit des rejets industriels ou miniers. A titre d'exemple, les concentrations de plomb inorganique dans des espèces macroscopiques de rivière dans une zone industrielle d'Allemagne sont de 100 à 5 300 mg/kg de matière sèche, tandis que des concentrations de 16 000 mg/kg ont été trouvées dans des bryophytes aquatiques de rivières recevant des rejets miniers acides. Le taux de bioaccumulation de plomb dans les organismes est généralement rapide et augmente avec l'augmentation du plomb dans le milieu. En revanche, ce taux baisse en présence d'acides humiques. Dans les invertébrés, le plomb inorganique n'est que faiblement bioaccumulé dans les tissus, les résidus se trouvant à des concentrations moyennes de l'ordre de 5 mg/kg de matière humide, mais là encore, la hausse de concentration de plomb dans le milieu entraîne corrélativement une hausse des résidus dans les tissus. Il en va de même pour les poissons, dans lesquels les concentrations sont assez faibles, sauf en cas de très forte contamination du milieu (Moore, 1991).

En ce qui concerne le traitement du plomb, la technique de coagulation semble être efficace. Les sulfates de fer et d'aluminium sont aussi des agents traitants efficaces, surtout lorsque le pH est élevé (9-11). Par ailleurs, il existe des facteurs contrôlant la dissolution du plomb dans l'eau, et sur lesquels il est possible d'agir, à savoir un pH neutre (7-7,5), le renforcement des teneurs en carbonate de calcium $CaCO_3$, et le contrôle des ions chlorés et des nitrates.

¹⁰ Mudroch A, L. Sarazin, T. Lomas, *Summary of surface and background concentrations of selected elements in the Great Lake sediments*, Journal Great Lakes Research (14 : 241-251), 1988, IN Moore, 1991.

Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est le 64^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Le cadmium est présent en concentration de plusieurs dizaines de ppm dans les phosphates et dans certains calcaires, ainsi que dans des argiles ou des schistes bitumeux. Il est considéré comme acide et complexant préférentiellement avec les sulfides et formant ainsi différents minéraux (otavite...). Ses effets sur la santé et l'environnement sont considérés comme préoccupants, du fait de son importante mobilité et toxicité. La production annuelle mondiale de cadmium a été évaluée à environ 6 000 tonnes dans les années 1950, passant à 19 000 tonnes durant les années 1990, pour des usages industriels variés (batteries, pesticides, protection contre la corrosion...), ce qui traduit une très forte hausse de l'utilisation de ce métal, et par conséquent de ses rejets dans le milieu naturel. La quantité annuelle mondiale de cadmium rejetée vers les eaux naturelles varie de 2 100 à 17 000 tonnes. Le transfert de Cd se fait essentiellement par les activités industrielles et les retombées atmosphériques, celles-ci représentant 15 % des apports naturels de Cd (volcanisme, érosion éolienne sur les sols...) (Moore, 1991).

Le cadmium (Cd) est présent en solution à l'état d'oxydation +2, et change principalement de forme, par précipitation, sous forme d'hydroxyde ou de carbonates, ou par adsorption, préférentiellement sur les oxydes de fer mais également sur les argiles. C'est un élément présentant une solubilité et une mobilité relativement importante et se caractérise par une contamination dispersée. En outre, les quantités disséminées dans l'environnement sont assez faibles, mais la toxicité est très forte. La contamination par le cadmium est surtout préoccupante pour les sols et les sédiments. Cd précipite dans des solutions peu chargées, sous forme de carbonates, Cd CO₃ (otavite), tandis que dans des solutions proches des eaux souterraines (alcalinité et sulfates), cette précipitation intervient à pH 6-6,5. Par ailleurs, de par sa structure atomique, Cd peut facilement s'intégrer dans la structure cristalline de la calcite, ce qui conduit à une importante rétention du cadmium en milieu calcaire.

Le cadmium est détecté dans la plupart des eaux de surface, à la fois sous forme dissoute et particulaire. Les résidus de cadmium dissous sont généralement assez bas (2 ng/L) mais peuvent être considérables à proximité de zones très industrialisées (400 ng/L). La quantité de cadmium particulaire est très variable, en lien avec la remobilisation des sédiments de fonds de rivières ou de lacs. Dans les sédiments non contaminés, les quantités détectées sont environ de 0,1 à 1 mg/kg de matière sèche, et de 4 à 10 mg/kg dans les zones contaminées. Dans la région des Grands Lacs, aux États-Unis, les résidus des 9/10^e du lac Michigan sont inférieurs à 2 mg/kg, et dans quelques endroits, les concentrations atteignent 6 mg/kg. A titre de comparaison, les concentrations de cadmium dans les résidus de plus de la moitié de la surface du lac Erie, dont le bassin-versant est lourdement industrialisé, présentent des concentrations variant de 4 à 6 mg/kg. Enfin, dans les sédiments du Rhin, dont les berges sont lourdement industrialisées, les concentrations moyennes étaient de 20 mg/kg en 1980 !

Cd est relativement mobile dans les systèmes aquatiques, existant dans des formes libres et complexées. La solubilité des complexes d'hydroxyde de cadmium diminue avec l'augmentation du pH. L'adsorption sur des particules solides en suspension (argiles...) est importante voire dominante dans le comportement du cadmium. La coprécipitation avec des oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et les carbonates dominent également les processus, mais de façon plus périodique. Dans les régions in-shore (continentales) où la salinité est faible (28 ‰), les résidus de cadmium sont de 32 ng/L, tandis que ces concentrations atteignent 2 ng/L dans les océans, où la salinité est forte (36 ‰). Autrement dit, la salinité est un paramètre important, dont la baisse est corrélée avec l'augmentation des concentrations de cadmium (Moore, 1991).

En ce qui concerne la bioaccumulation du cadmium par les organismes, les résidus dans les plantes aquatiques d'eau douce semblent relativement bas dans les environnements classiques (< 5 mg/kg de matière sèche), et importants dans les zones polluées (342 mg/kg). Cette « prise » du cadmium par les organismes est plus importante pour des pH neutres ou basiques, et défavorisée en présence de fer et de manganèse. En ce qui concerne les invertébrés, le résidu de cadmium pour le gastéropode *Lymnaea stagnalis* dans le lac Balaton (Hongrie) est de 2 à 3 mg/kg (V. Balogh¹¹ et al., 1988, in Moore, 1991). La bioaccumulation de cadmium chez les invertébrés se fait par à la fois par l'eau et la nutrition ; elle dépend de la température. La présence de plomb, de zinc ou de calcium réduit la bioaccumulation chez les invertébrés. La « dépuración » du cadmium chez les invertébrés est remarquablement lente, nécessitant plus de 50 jours pour éliminer 50 % du total du cadmium bioaccumulé, c'est pourquoi les concentrations dans les organismes sont assez élevées (Moore, 1991).

¹¹ V. Balogh, K.D.S Fernandez, J. Salanki, *Heavy metal concentrations of Lymnaea stagnalis in the environs of Lake Balaton (Hungary)*, Water Research (22 : 1205-1210), 1988, IN Moore, 1991.

L'enlèvement du cadmium est envisageable, par la déstabilisation des particules solides le contenant, ou par l'adsorption sur des hydroxydes de fer et d'aluminium amorphes. Afin d'améliorer l'efficacité de ces processus, il est nécessaire d'augmenter le pH jusqu'à la neutralité. Dans une étude (American Water Association¹², 1988), l'enlèvement du cadmium de l'environnement aquatique par l'adsorption sur des hydroxydes de fer augmente de 27,4 % à pH 7 à 88,3 % à pH 8. Un autre processus, efficace mais applicable à plus petite échelle, est celui de l'osmose inverse, avec des taux d'efficacité de l'«enlèvement» du cadmium de l'ordre de 90 à 98 %. L'utilisation de ces techniques dépend du type et des caractéristiques de l'eau à traiter (Moore, 1991).

Le Mercure (Hg)

Le mercure est présent dans la croûte terrestre à des concentrations de 0,08 mg/kg, et est un élément trace très présent dans le milieu naturel et notamment dans les roches cristallines, sédimentaires et métamorphiques. Hg forme de nombreux dérivés organiques toxiques dans l'environnement et notamment dans les systèmes lacustres. La production de mercure au niveau mondial, était de 3 800 tonnes en 1930 et d'environ 6 000 tonnes dans les années 1990. Les utilisations les plus courantes se rencontrent dans l'agriculture (pesticides...), dans l'industrie électrique, pharmaceutique... La charge totale de mercure d'origine anthropique rejetée vers les eaux naturelles varie de 300 à 8 800 tonnes par an, du fait des rejets industriels, urbains, et en grande majorité des retombées atmosphériques. Hg est en effet souvent présent dans les précipitations des régions très urbanisées et industrialisées (Moore, 1991).

Le mercure (Hg) est un contaminant dangereux dans l'atmosphère, dans les milieux aquatiques, et par conséquent dans la chaîne du vivant. L'usage en est de plus en plus prohibé (orpaillage). Mais la principale source de mercure est naturelle, provenant du dégazage progressif de la croûte terrestre (roches-mères, cratons), qui relargue d'importantes quantités de mercure. Hg provient aussi de retombées volcaniques. L'essentiel du mercure est donc d'origine naturelle, et remobilisé par les activités humaines. En 1998, les émissions naturelles de mercure ont été estimées à 6 000 tonnes par an, et les émissions anthropiques, à 1 100 tonnes par an (chiffres Wikipédia).

Il existe des sources anthropiques de mercure, à savoir essentiellement les émissions atmosphériques venant des centrales électriques fonctionnant au charbon, des incinérateurs, des cimenteries et des aciéries, puisque les combustibles fossiles contiennent des quantités non négligeables de mercure. Le mercure atmosphérique est presque entièrement lessivé par les pluies, ce qui l'entraîne inévitablement vers les hydrosystèmes fluviaux et lacustres. Une autre source anthropique est liée aux activités d'orpaillage, qui conduisent à une amplification de l'érosion de sols déjà naturellement chargés en mercure, et par le rejet direct de Hg dans le milieu naturel, celui-ci étant employé en amalgame avec l'or, afin de dissoudre et de récupérer celui-ci. Le mercure employé pour l'orpaillage n'est que très rarement récupéré ; il peut également s'échapper sous forme volatile. Néanmoins, cette problématique liée à l'orpaillage est surtout valable dans les milieux tropicaux et ne représente qu'une faible part des apports de mercure.

Dans les eaux douces non polluées, la concentration normale de Hg varie de 10 à 100 ng/L. Une partie significative du mercure est associée à la fraction solide, et peu de données existent sur les teneurs en forme biométhylée du mercure dans les eaux de surface. Selon certains, la forme biométhylée du mercure compte pour 22 à 37 % du mercure total, avec des proportions plus fortes dans le biotope aquatique. Dans les sédiments, les résidus de plomb varient d'environ 0,1 à 0,5 mg/kg de matière sèche dans les eaux non polluées, et d'environ 5 mg/kg et plus, dans les zones contaminées. Dans les lacs de l'état Ontario au Canada, les charges atmosphériques du plomb présentes se sont avérées plusieurs fois supérieures (1,8 à 2,6) aux taux enregistrés dans les sédiments de fonds, ceci du fait des précipitations et des dépositions sèches dans les lacs. Dans le lac Black, près d'Ottawa au Canada, la concentration est de 2,1 ng/L en mercure inorganique et de 1,3 en mercure méthylé (37 % du mercure total). Une corrélation positive a été observée entre la concentration de Hg dans les sédiments et la distance des rejets d'eaux usées dans les hydrosystèmes. Autrement dit, plus les rejets sont proches d'un lac, plus les sédiments de ce lac vont être contaminés. Une autre corrélation significative est l'augmentation de la contamination au plomb en lien avec les teneurs en silts, en argiles, et en protéines des sédiments (Moore, 1991).

¹² American Water Works Association (AWWA), *A Review of solid-solution interactions and implications for the control of trace inorganic materials in water treatment*, Journal of the AWWA, (80 : 56-64), 1988, IN Moore, 1991.

Hg existe dans trois états d'oxydation dans les eaux de surface : Hg^0 , Hg^+ et Hg^{2+} . Dans les eaux bien aérées, Hg^{2+} domine, tandis que dans des conditions réductrices (anaérobie), Hg^0 domine ; cette dernière source de mercure peut également être produite par des processus biologiques ou du fait de la présence de matière organique. De façon générale, Hg se fixe à un grand nombre de ligands organiques (cystéine, acides aminés-hydroxycarboxyliques) ou inorganiques (ions chlorures). La complexation organique est supérieure à la complexation inorganique, surtout pour des valeurs de pH de 3 à 5 et lorsqu'il y a un excès de matière organique dans le milieu. Un processus essentiel dans le comportement du mercure dans les eaux naturelles est l'adsorption sur les particules solides et les sédiments. Le taux maximal de sorption est contrôlé par différents paramètres que sont la teneur en matière organique, la capacité d'échange cationique, la taille des particules... L'association de Hg avec des sédiments peut se faire par le biais de liaisons covalentes, de coprécipitation avec des oxydes de fer et de manganèse ou d'incorporation dans les cristaux. La désorption de Hg est lente, mais favorisée lors de conditions acides (Moore, 1991).

Le mercure inorganique peut aussi être méthylé par des organismes et former des espèces solubles toxiques, adsorbées et bioaccumulées par les organismes. Des microorganismes transforment Hg en méthylmercure CH_3Hg^+ , qui est la forme organique (ou biométhylée) du mercure, soluble et donc assimilable par les organismes vivants. Ceci constitue un phénomène de biotransformation, favorisé par l'absence d'oxygène et par un pH élevé. La présence de conditions anaérobies, voire anoxiques – et basiques – favorise donc une contamination du milieu par le mercure, car Hg devient alors assimilable et car les formes méthylées sont plus toxiques que les formes libres. La présence de bactéries sulfato-réductrices dans les lacs joue donc un rôle dans la méthylation et par conséquent dans la mobilité du mercure (Bourrellet, Berthelin, 1998). Le taux de méthylation est contrôlé par la température et le taux d'oxygène dissous ; ce taux est élevé dans les sédiments de surface et décroît avec la profondeur du sédiment ; il est lent dans la colonne d'eau. En milieu acide, à l'inverse, on assiste à une réduction du mercure sous forme d'ions Hg^{2+} . Ces ions peuvent être liés à des agrégats, des particules, des matières en suspension (MES) : Hg est alors insoluble, et donc non assimilable. Sous sa forme assimilable, Hg se concentre au fur et à mesure qu'il remonte la chaîne alimentaire, entraînant une bioaccumulation, notamment dans les poissons. Ce passage dans la chaîne du vivant constitue l'un des principaux comportements du mercure dans les eaux naturelles. Les poissons peuvent concentrer jusqu'à 50 millions de fois le mercure ($50 \cdot 10^{-6}$) par rapport aux concentrations dans les eaux. Hg représente par conséquent un risque important pour la santé humaine (maladie de Minamata) (Moore, 1991).

Le processus de bioaccumulation est différent selon la spéciation de Hg : le mercure méthylé se retrouve à tous les niveaux de la chaîne alimentaire, il a même tendance à y être concentré de façon croissante. Le mercure inorganique n'augmente que très faiblement lors de la bioaccumulation tout au long de la chaîne alimentaire. Les plus grosses concentrations sont enregistrées dans les organismes marins. La bioaccumulation chez les organismes est un processus extrêmement rapide et efficace, diminué par un pH acide et la présence d'acides humiques, et supprimé par la présence de cuivre ou d'EDT. Dans les invertébrés, les résidus liés à la bioaccumulation sont très variables mais typiquement inférieurs à 1 mg/kg dans les eaux douces et marines. Ces résidus augmentent avec la taille et l'âge de l'organisme. Pour les poissons, le mercure est l'élément trace posant le plus de problème de santé, comparé aux autres métaux traces (maladie de Minamata). En effet, dans les tissus des poissons, 95 % de Hg est méthylé, et cette forme de Hg étant rapidement concentrée, les résidus sont souvent élevés, même dans les zones non contaminées (Moore, 1991).

En ce qui concerne le traitement, les techniques de coagulation (avec des sulfates de fer et d'aluminium) et de filtration ne sont que modérément efficaces pour ôter le mercure inorganique et organique des eaux. Leur efficacité diminue avec l'augmentation du pH ; elles sont donc plus efficaces en milieu acide, et surtout pour le mercure inorganique. Par ailleurs, l'efficacité de ces techniques peut être augmentée par un pré-traitement à la poudre de charbon actif. D'autres techniques telles que l'osmose inverse ou l'échange d'ions peuvent être efficaces à petite échelle (Moore, 1991).