

N° d'ordre : 4298

## THESE

présentée à

L'Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole doctorale des Sciences de la Matière,  
du Rayonnement et de l'Environnement

U.F.R. de chimie

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Ludovic LESVEN

Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment,  
un compartiment clé de l'environnement aquatique

*Thèse dirigée par : Jean-Claude FISCHER et Gabriel BILLON*

*Soutenue le 2 décembre 2008*

Willy BAEYENS	Professeur, Univ. Bruxelles (VUB)	Rapporteur
Ricardo RISO	Professeur, Univ. Brest (UBO IUEM)	Rapporteur
Gabriel BILLON	Maître de Conférence, Univ. Lille 1	Examineur
Jean-Claude FISCHER	Professeur, Univ. Lille 1	Examineur
Didier JEZEQUEL	Maître de Conférence, Univ. Paris 7	Examineur
Joël KNOERY	Chercheur IFREMER, Nantes	Examineur
Oyvind MIKKELSEN	Professeur, Univ. Trondheim (NTNU, Norvège)	Examineur
Baghdad OUDDANE	Professeur, Univ. Lille 1	Examineur

---

# Remerciements

---

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Géosystèmes au sein de « l'ancienne » équipe de Chimie Analytique et Marine de Lille. Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette équipe, M. **Jean-Claude Fischer**, Professeur, pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire et accordé toute sa confiance pour la réalisation de ce projet. J'en profite, dans ce paragraphe, pour remercier chaleureusement **M. Michel Wartel**, Professeur émérite et ancien directeur de notre laboratoire pour le partage de son enthousiasme pour la recherche et sa curiosité quotidienne de mes expériences de laboratoire. Finalement, j'adresse mes remerciements à M. **Baghdad Ouddane**, Professeur, pour ses nombreux conseils sur la rédaction de ma thèse et pour les nombreuses discussions scientifiques que l'on a pu avoir.

Je voudrais remercier tout particulièrement mon co-directeur de thèse, M. **Gabriel Billon**, Maître de conférence, pour tout ce qui a contribué au succès de ce doctorat. Son dynamisme, sa persévérance, sa passion pour la recherche ont fait de lui un directeur « idéal » de thèse. Merci pour toutes les collaborations scientifiques que tu m'as permis d'avoir, pour ton écoute, tes nombreux conseils scientifiques. Merci aussi pour les nombreuses relectures de ce manuscrit qui m'ont permis d'aborder la soutenance de la thèse avec sérénité. Enfin, merci aussi pour tes aides précieuses pour les dossiers d'ATER et de qualifications pour les postes de MdC.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres de mon jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse. Merci à **M. Joël Knoery**, Chercheur à l'IFREMER de Nantes (Département Biogéochimie et Ecotoxicologie), d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et à MM. **Willy Baeyens**, Professeur à la VUB (Laboratoire ANCH, Bruxelles) et **Ricardo D. Riso**, Professeur à l'UBO (Laboratoire Chimie Marine, Plouzané) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier. Un merci spécial à Ricardo pour m'avoir motivé pour ce cursus de thèse en fin de maîtrise

de Chimie. Un grand merci également à **M. Didier Jézéquel**, Maître de conférences à l'Université de Paris 7 (Laboratoire Géochimie des eaux, IPGP) pour avoir accepté d'examiner mon mémoire et pour ses nombreuses suggestions pour la correction de mon manuscrit. Enfin, merci à **M. Oyvind Mikkelsen**, Professeur à l'Université NTNU de Trondheim pour m'avoir accueilli dans son équipe à deux reprises (2 mois) dans le cadre du programme Aurora. J'y ai découvert les secrets de l'électrode à amalgame d'argent et les prélèvements à -10°C au bord de la Nidelva. Je le remercie également pour s'être déplacé du grand Nord pour venir examiner cette thèse.

Je voudrais remercier tous mes collègues de laboratoire qui ont fait de cette thèse trois années vraiment agréables et plutôt « familiale » du fait de notre petite équipe. Tout d'abord, je pense à **M. Guy Thoumelin**, Maître de Conférence, qui m'a permis de confirmer que mes compatriotes bretons sont partout où je vais et qu'ils apportent à chaque fois où ils se trouvent un petit bout de Bretagne (musique, culture ou autre !). Dans le pôle organique, il y a également **M. Laurent Bodineau**, Maître de conférence, pour qui les pommes n'ont aucun secret. Je les remercie pour toutes les conversations scientifiques ou non que l'on a pu avoir à l'occasion des pauses. Je remercie aussi vivement **M. Abdel Boughriet**, Maître de conférence, pour son esprit critique et sa capacité à mettre en valeur les nombreux résultats expérimentaux que j'ai pu obtenir au cours de cette thèse. Je n'oublie pas tout le personnel technique de ce laboratoire qui m'a beaucoup aidé lors des étapes expérimentales de ce travail de thèse. Merci donc à **M<sup>me</sup> Christine Grare** pour son aide lors des campagnes de prélèvement (même dans les vasières de la Canche... !) ou encore pour les diverses commandes de réactifs. Désolé pour toutes les seringues que j'ai transformées en micro carotte pour l'analyse des AVS et CRS ! Un grand merci aussi à **Romain Descamps** qui m'a beaucoup aidé pour les analyses en ICP-MS et ICP-AES et pour les nombreuses campagnes Micromet ! Il est le digne successeur de **Jean-François Barthe**, ancien technicien de ce labo à qui j'adresse aussi de grands remerciements pour son implication technique durant les deux premières années de ma thèse. Lui aussi m'a beaucoup aidé lors des diverses campagnes Stardust... et aura été également un collègue de course à pied les deux premières années de ma thèse. Je n'oublie pas **Sita Zongo**, la secrétaire de notre laboratoire. Je la remercie pour avoir fait le nécessaire pour

le remboursement de mes nombreuses missions de prélèvements, de congrès... mais aussi pour sa gentillesse journalière. J'adresse de sincères remerciements à Cédric Garnier, Maître de conférence à l'Université de Bordeaux, avec qui j'ai découvert les microélectrodes en stage de Master Recherche. Je voudrais remercier les autres collègues du laboratoire, « non-permanents ». Je pense tout d'abord à l'ensemble des thésards qui m'ont accompagné durant ces trois années de recherche. Je remercie à cette occasion **Adeline**, voisine de bureau et présente au labo, comme moi, depuis notre stage de master recherche. Les discussions que l'on a pu avoir sur tout ce qui touche de près ou de loin à la thèse ont été journalières et souvent constructives. Nous nous sommes aidé mutuellement pour les nombreuses actions quotidiennes que peut rencontrer un thésard (congrès, réalisation de poster, rédaction de rapport Stardust...). Je lui souhaite un grand succès pour la soutenance de sa thèse et pour la suite. Un grand merci à **Bea**, thésarde en cotutelle entre la France et la Norvège. Je l'ai d'abord rencontré à Trondheim, lors de mon passage de 2 mois en Norvège puis nous avons fait un autre séjour commun où l'on a partagé les joies des prélèvements dans la rivière de Lokken les jours de grands froids ! Grâce à elle, j'ai beaucoup progressé en Anglais (bien qu'elle soit espagnole !). Je lui souhaite aussi beaucoup de réussite pour sa soutenance et de garder sa spontanéité. Je n'oublie pas non plus **Milada**, thésarde Tchèque en cotutelle entre l'USTL et l'Université de Brno. Je la remercie pour sa jovialité et sa bonne humeur. Je continue avec **St Charles**, thésard entre l'USTL et l'Université de Bangui. Je le remercie également pour sa bonne humeur. J'en profite ici pour remercier aussi notre thésarde « internationale » de la VUB, **Aurélie**, qui a réalisé son stage de Master recherche dans notre laboratoire. Quand elle revient nous voir, elle met souvent beaucoup d'ambiance. Je la remercie également pour les nombreux déplacements entre Bruxelles et Villeneuve d'Ascq qu'elle a fait et qui m'ont permis d'obtenir mes sondes DGT-AgI plus rapidement suite aux campagnes de prélèvement. Je lui souhaite bon courage pour sa thèse et pour les campagnes en mer (Micromet) qui lui reste malgré son mal de mer. Finalement je termine par **Li**, étudiant de master puis doctorant au laboratoire Géosystèmes. A l'occasion de certains pots d'anniversaire, il a contribué à mettre beaucoup d'ambiance (« Campé » !) avec Laurent et ... Aurélie.

De nombreux résultats dans cette thèse ont été favorisé par les petites mains des quelques stagiaires que j'ai pu avoir au cours des 3 ans. Ils ont surtout contribué à l'analyse des AVS et CRS : merci à **Lourdès, Julie, Jean-Nicolas, Jade, Morgan et Alexandre.**

Je remercie toutes les personnes rencontrées lors de nombreuses collaborations scientifiques poursuivies ou développées dans ce travail de recherche. Il y a d'abord les acteurs scientifiques du programme Stardust : **Martine Leermakers**, enseignante-chercheur à la VUB (laboratoire ANCH, Bruxelles), qui a effectué toutes les plongées pour réaliser les divers carottages ; **Yue Gao**, doctorante à la VUB, avec qui j'ai réalisé de nombreuses campagnes (pour Stardust et surtout pour Micromet) et écrit deux articles communs. Son dynamisme et sa rigueur en ont fait une bonne partenaire de travail ; les membres du **VLIZ** qui ont contribué à la mise en place du site internet de Stardust pour la diffusion de nos résultats. Je remercie également les membres de l'Université de Trondheim (NTNU) que j'ai rencontré lors de mes deux séjours de deux mois en Norvège pour le programme Aurora. Merci tout d'abord à **M. Knut Schröder**, Professeur, et directeur de ce laboratoire d'accueil en Norvège. J'ai apprécié les discussions que l'on a pu avoir lors des allers-retours Trondheim-Lokken. Merci à **Silje Skogvold**, doctorante, pour les nombreux échanges que l'on a eu sur l'électrode à amalgame et pour son efficacité lors des manip complémentaires pour la publication sur le manganèse. Merci également à **Kristina Strasunskiene**, doctorante, pour son aide au laboratoire en Norvège notamment pour trouver du matériel. J'en profite pour réitérer mes remerciements à **M. Oyvind Mikkelsen**, Professeur dans ce laboratoire, pour sa gentillesse et son accueil lors de ces 4 mois d'échange. Je voudrais remercier tous les membres du programme Micromet, projet qui m'a permis de goûter aux campagnes océanographiques et au milieu de recherche que j'affectionne. Je tiens tout d'abord à remercier **David Gillan**, Docteur à l'Université Libre de Bruxelles et coordinateur de ce projet. Il m'a permis de développer d'autant plus mon goût mon l'interdisciplinarité (biologie/chimie). Je voudrais également remercier les membres de l'Université de Gant pour les échanges fructueux qu'on a pu avoir en mer ou à terre : **M. Koen Sabbe**, Professeur et **Annelies Pedde**, doctorante. Finalement, je réitère mes remerciements à l'équipe de **M. Willy Baeyens** (Université VUB) pour son aide lors de ce programme... qui est toujours

en cours. Un grand merci également à M. Lionel Denis, Maître de conférence à l'Université du littoral, pour son implication lors de la mesure des flux métalliques à l'aide de son matériel d'incubation. Je voudrais remercier aussi l'Agence de l'eau Artois-Picardie pour son aide technique lors de certaines campagnes de prélèvement et notamment sur la Deûle. Je pense tout d'abord à **M. Jean Prygiel**, chef de mission, toujours très motivé pour développer des échanges scientifiques avec notre laboratoire. Une grande campagne de monitoring des métaux est d'ailleurs prévue sur la Deûle pour 1 mois. Je n'oublie pas non plus **l'Amiral**, « commandant » du petit zodiac qui nous a permis de réaliser des carottages périlleux au milieu de la Deûle face à Métaleurop et entre les péniches. Nous sommes évidemment revenus trempés et boueux. De son côté, l'Amiral est revenu aussi digne qu'à l'aller : chemise blanche et brushing intact. Je voudrais finalement remercier **M<sup>me</sup> Ivanka Pizeta**, Senior Scientist au RBI de Croatie, pour ses conseils en électrochimie et **M<sup>me</sup> Hana Docekalova**, Professeur à l'Université de Brno (République Tchèque) pour ses conseils sur les DGT et son accueil chaleureux à l'Université de Brno lors du congrès EMEC.

Je remercie également les géologues de notre laboratoire et notamment **Catherine** avec qui j'ai beaucoup joué au badminton le vendredi ainsi qu'**Alain** et **Denis** avec qui j'ai découvert les joies de la plongée sous-marine.

Je tiens à remercier également tous les organismes financeurs de cette thèse, directs ou indirects (via les programmes) et qui ont contribué à la réussite technique de cette thèse : le **Ministère de la Recherche**, la **Région Nord-Pas-de-Calais**, la Communauté Européenne (**FEDER, Erasmus**), le **CNRS**, les fonds **EGIDE, BELPSO** et l'**Ecole Doctorale SMDR** (pour les congrès) et bien entendu **l'USTL** (même si les locaux sont un peu vétustes).

Finalement, je n'oublie pas toutes les personnes qui comptent beaucoup pour moi et qui ont contribué à leur manière à la réussite de cette thèse de doctorat. Je commence par ma petite femme, **Céline**, qui a assisté quotidiennement à l'avancement de cette thèse et qui m'a soutenu tous les jours. Je l'a remercié énormément d'avoir accepté mes longues journées de travail, d'avoir été à mon écoute et surtout de m'avoir encouragé lors des quelques petits Moments stressants de cette thèse : communications orales aux congrès, rédaction du

manuscrit, soutenance orale... Je voudrais remercier aussi ma famille qui m'a suivi dans ce long parcours étudiant et qui m'a beaucoup encouragé du début à la fin : **mes parents**, et **mes frères (Erwan et Sébastien)** mais aussi ma **grand-mère**. Je les remercie pour leur soutien sans faille. Un grand merci aussi à la famille **Robitaille** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon projet. J'en viens à mes amis qui m'ont permis d'avoir des activités extra-thèse et de penser à autre chose qu'au monde de la recherche. D'abord merci à mes vieux copains : **Julien, Ludo, Paps, Isa, Florent et Chinh**. Ensuite merci à mes copains de fac : **Laurent, Benoit, Rémy et Fanny**. Finalement merci aux autres copains : **Sylvain et Sylvie, Poppins** (soirées volley, vacances, et tout et tout...), **Olivia et Rodolphe** (soirées volley, badminton...), **Yannick et Virginie** et tous les autres du volley ou d'ailleurs!

Pour finir, j'adresse un merci spécial à la société Pechiney pour le **Parafilm** que j'ai mainte fois utilisé pour réparer, fabriquer toutes sortes d'objets utiles aux prélèvements ou tout simplement pour reboucher les trous...

---

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1 : Généralités</b> .....	<b>10</b>
1. Contamination métallique aquatique .....	11
1.1. <i>Présentation des principaux ETM étudiés</i> .....	12
1.2. <i>Distribution et mobilité des ETM dans les systèmes aquatiques</i> .....	14
2. Mécanismes diagénétiques et compartiment sédimentaire .....	21
2.1. <i>Composition du sédiment</i> .....	21
2.2. <i>La diagenèse précoce</i> .....	22
3. Sites d'étude .....	31
3.1. <i>Le bassin de l'Escaut</i> .....	33
3.2. <i>La Mer du Nord</i> .....	37
3.3. <i>L'estuaire de la Canche</i> .....	38
4. Conclusion.....	39
<b>CHAPITRE 2 : Prélèvements et méthodes analytiques</b> .....	<b>41</b>
1. Echantillonnage à l'interface eau-sédiment .....	41
1.1. <i>Echantillonnage dans les rivières et canaux</i> .....	42
1.2. <i>Echantillonnage en milieu marin</i> .....	45
2. Les gels diffusifs DET et DGT .....	46
2.1. <i>La technique DET</i> .....	46
2.2. <i>La technique DGT</i> .....	49
3. Analyses chimiques des échantillons .....	54
3.1. <i>Analyse des eaux interstitielles</i> .....	54
3.2. <i>Analyse de la phase solide du sédiment et des matières en suspension</i> ..	58
4. Détermination des flux diffusifs à l'interface eau-sédiment .....	61
4.1. <i>Prélèvement et protocole d'incubation</i> .....	63
4.2. <i>Calculs des flux benthiques</i> .....	64
5. Conclusion.....	65
<b>CHAPITRE 3 : Développement d'outils analytiques de mesure et de prélèvement in situ</b> .....	<b>67</b>
1. Optimisation de la technique DGT - AgI .....	68
1.1. <i>Principe</i> .....	69
1.2. <i>Préparation et assemblage des sondes DGT-AgI</i> .....	69
1.3. <i>Courbes de calibration des DGT-AgI</i> .....	72
1.4. <i>Comparaison des techniques DGT-AgI, voltamétrie et colorimétrie pour la détermination des sulfures dissous</i> .....	74
1.5. <i>Exemple d'application des DGT-AgI dans le cadre du programme MICROMET</i> .....	78
2. Développement analytique autour des électrodes solides .....	82
2.1. <i>Principe général de la voltamétrie</i> .....	83
2.2. <i>Détection des ETM à l'interface eau-sédiment par microélectrodes solides</i>	84
2.3. <i>Détection du manganèse sur l'électrode d'argent amalgamée</i> .....	89
3. Conclusion.....	96

<b>CHAPITRE 4 : Comportement des ETM et du soufre au cours de la diagenèse précoce dans les sédiments de l’Espierre, de Wervick et d’Helkijn .....</b>	<b>98</b>
1. Processus diagénétiques dans les sédiments de l’Espierre, Wervick et Helkijn ....	99
1.1. Sites et prélèvements .....	99
1.2. Paramètres physico-chimiques des sédiments .....	99
1.3. Les processus de sulfuration dans le sédiment .....	104
2. Analyse des métaux dans l’eau interstitielle et la phase solide des sites d’Helkijn, de Wervick et de l’Espierre .....	108
2.1. Les métaux dans la phase solide .....	108
2.2. Les métaux dans les eaux interstitielles.....	110
3. Etude de la qualité des sédiments de Wervick, d’Helkijn et de l’Espierre .....	120
3.1. Etat de contamination de la phase solide .....	120
3.2. Niveau de contamination des eaux interstitielles.....	128
4. Etude des flux diffusifs benthiques à l’interface eau- sédiment pour les sites d’Helkijn et de l’Espierre.....	133
5. Conclusion.....	140
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>142</b>
<b>PERSPECTIVES .....</b>	<b>145</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>148</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>158</b>

# Liste des figures

## CHAPITRE 1 : Généralités

<b>Figure 1</b> : Spectre des tailles (en mètre) de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions .....	15
<b>Figure 2</b> : Représentation de la spéciation métallique à l'interface eau-sédiment .....	16
<b>Figure 3</b> : Protocole de spéciation chimique du fer dans l'eau d'après Riso et al., 2007.....	17
<b>Figure 4</b> : Spectre des tailles de particules en milieu naturel et méthodes de séparation (réadapté d'après Stumm et Morgan, 1996) .....	19
<b>Figure 5</b> : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments .....	24
<b>Figure 6</b> : Cycle simplifié du soufre (communication personnelle) .....	27
<b>Figure 7</b> : Situation géographique de l'ensemble des sites étudiés dans le cadre de cette thèse.....	32
<b>Figure 8</b> : Sites d'étude du programme Interreg III. ....	33
<b>Figure 9</b> : Localisation du point de prélèvement à Wervick sur la Lys .....	34
<b>Figure 10</b> : Localisation des points de prélèvements d'Helkijn (A) et de l'Espierre (B) .....	35
<b>Figure 11</b> : Localisation du point de prélèvement de la Deûle.....	36
<b>Figure 12</b> : Localisation des points de prélèvement en Mer du Nord .....	38
<b>Figure 13</b> : Localisation du point de prélèvement de la Canche.....	39

## CHAPITRE 2 : Prélèvements et méthodes analytiques

<b>Figure 1</b> : Photos des différents types de prélèvement. A : Carottier manuel ; B : Carottier Reineck et ; C : carotte de sédiment .....	43
<b>Figure 2</b> : Dispositif de découpage des carottes sédimentaires sous atmosphère contrôlée.....	44
<b>Figure 3</b> : Schéma conceptuel de l'échantillonnage et du traitement d'un sédiment.....	45
<b>Figure 4</b> : Principe de la technique DET et support (pour le sédiment) des gels d'agarose utilisé pour l'étude de l'eau surnageante et de l'eau interstitielle .....	47
<b>Figure 5</b> : Dispositif expérimental d'une sonde DGT pour le sédiment et représentation schématique du gradient de concentration en ion métallique libre obtenu à partir d'une sonde DGT dans une solution de concentration $C_{solution}$ .....	50
<b>Figure 6</b> : Schématisation du gradient de concentration dans une sonde DGT en contact avec l'eau interstitielle dans le cas où la cinétique de relargage de la phase solide est rapide (A), lente (B) ou nulle (C) d'après Zhang et al. (1995) .....	52
<b>Figure 7</b> : Mesure du Eh (A) et du dioxygène (B) dans une carotte sédimentaire .....	55
<b>Figure 8</b> : Chromatographe ionique DIONEX (A) et colonne de séparation (Ion Pac AS18) [B].....	56
<b>Figure 9</b> : Exemple de chromatographe obtenu pour 5 mg/L de $F^-$ et de $PO_4^{3-}$ et pour 7,5 mg/L de $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ et $NO_3^-$ avec une colonne anionique de type AS18 .....	57
<b>Figure 10</b> : voltammogrammes obtenus par SWCSV à l'aide d'une électrode à goutte de mercure (10 s de dépôt) suite à l'ajout successif de 10, 20 et 30 ppb de S(-II) dans un échantillon inconnu d'eau interstitielle. Les paramètres électrochimiques sont décrits ci-dessus. ....	58
<b>Figure 11</b> : Schéma des principaux flux métalliques à l'interface eau - sédiment.....	62
<b>Figure 12</b> : Photo du système d'incubation d'après Denis et al. (1999).....	63
<b>Figure 13</b> : Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'incubation des carottes sédimentaires (d'après Denis, 1999) .....	64

## CHAPITRE 3 : Développement d'outils analytiques de mesure et de prélèvement in situ

<b>Figure 1</b> : A : représentation schématique de la concentration en sulfures dissous au contact d'une sonde DGT dans une solution de concentration $C_{solution}$ et ; B : description de la sonde DGT - AgI pour le sédiment. DBL : Diffusive Boundary layer.....	70
<b>Figure 2</b> : Polymérisation d'un gel en polyacrylamide .....	70
<b>Figure 3</b> : Schéma d'un piston DGT-AgI .....	73
<b>Figure 4</b> : A gauche, courbe de calibration des sondes DGT-AgI obtenue pour 0, 5, 10, 20 et 50 $\mu mol/L$ de sulfures (pour un temps d'exposition de 24 heures) à partir du logiciel Scion. A droite, photos des résines polyacrylamide - AgI après exposition dans les différents étalons de sulfures. ....	73
<b>Figure 5</b> : Courbes de calibration de sondes DGT - AgI obtenue pour 0 ; 0,8 ; 1,6 ; 3,2 et 6,4 mmol/L de sulfures pour trois temps d'exposition différents : 5 min (courbe bleue), 10 min (courbe orange) et 30 min (courbe verte).....	74
<b>Figure 6</b> : Profils de S(-II) dissous obtenus à partir des eaux interstitielles issues de l'estuaire de la Canche (A) et de l'Espierre (B) pour les techniques colorimétrique, voltamétrique et DGT-AgI.....	77
<b>Figure 7</b> : Photos des résines polyacrylamide - AgI après déploiement dans l'estuaire de la Canche.....	78

<b>Figure 8</b> : Photo de deux coupes longitudinales d'un sédiment de type argileux prélevé à la station 130 en février 2007 .....	79
<b>Figure 9</b> : A et B : Profils de concentration en sulfures dissous (en $\mu\text{mol/L}$ ) en fonction de la profondeur (cm) déterminés par DGT-AgI dans la station 130 : (1) : Fév. 08 ; (2) : Mars 08 ; (3) : Avril 08 ; (4) : Mai 08 ; (5) : Juin 08 ; et (6) : Juillet 08. Le temps de déploiement dans le sédiment des sondes DGT-AgI (photo C) est de 6 heures de février à mai 2008 et de 4 heures de juin à juillet 2008 .....	80
<b>Figure 10</b> : Diffusion unidirectionnelle, sur macroélectrode plane, et hémisphérique sur microélectrode .....	84
<b>Figure 11</b> : Schéma d'assemblage des microélectrodes d'or .....	86
<b>Figure 12</b> : Evolution des pics de $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Hg}^{2+}$ mesurés à une électrode d'or de diamètre 25 $\mu\text{m}$ par SWASV sans agitation, dans une solution désaérée (Mn : 1, 2, 5, 10, 15 et 20 $\mu\text{g/L}$ ; Zn, Pb, Cd, Cu, Hg : 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 et 10 $\mu\text{g/L}$ ) (Garnier et al., 2006) .....	86
<b>Figure 13</b> : Système électrochimique de mesure in situ .....	88
<b>Figure 14</b> : Voltamogramme obtenu à -0,5 cm de profondeur dans un sédiment échantillonné en face de l'usine Métaleurop (DPASV, temps de dépôt : 240 s). Encadré : variation de la hauteur des pics de Manganèse (x) et de plomb (o) en fonction du temps de dépôt (60, 120 et 240 s) [extrait de Garnier et al., 2006] .....	88
<b>Figure 15</b> : Schéma d'une électrode à amalgame d'argent.....	91
<b>Figure 16</b> : Détection du manganèse dans $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,05M) par DPASV avec une électrode rotative d'amalgame d'argent. La vitesse de rotation est de 3000 tr/min. A) Addition successive de 1, 2 et 3 $\mu\text{g/L}$ de Mn(II). Le temps de déposition était de 900s à -1,7 V et. B) Mêmes paramètres qu'en A hormis la soustraction de la ligne de base. C) 10, 20, 30, 40, 50 et 60 $\mu\text{g/L}$ de Mn(II) sont ajoutés et mesurés par SDPASV. Le temps de dépôt était de 600 s à -1,85 V. D) 50, 100, 150, 200 et 250 $\mu\text{g/L}$ de Mn(II) sont ajoutés. Le temps de dépôt est fixé à 120s à -1,7V. Les droites de calibration sont également présentées pour ces trois gammes de concentrations	92
<b>Figure 17</b> : Voltamogrammes obtenus suite à la détermination de Mn(II) par DPASV à l'aide d'une électrode solide d'amalgame d'argent dans un échantillon provenant de la Deûle et après ajout de l'électrolyte $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,05M). La courbe en rouge est celle issue de l'échantillon brut sans addition de Mn(II). En bleu, sont représentés les voltamogrammes successifs obtenus après ajouts de 10, 20 et 30 $\mu\text{g/L}$ de Mn(II). .....	94
<b>Figure 18</b> : Evolution de la concentration en manganèse dans la Deûle en fonction du nombre de péniche entre 9h00 et 17h00. Mn(II) a été détecté par voltamétrie (DPASV) à l'aide de l'électrode à amalgame d'argent. ....	95

#### **CHAPITRE 4 : Comportement des ETM et du soufre au cours de la diagenèse précoce dans les sédiments de l'Espierre, de Wervick et d'Helkijn**

<b>Figure 1</b> : Analyse granulométrique des sédiments de l'Espierre, Wervick et Helkijn.....	100
<b>Figure 2</b> : Profils d'oxygène dissous (en mg/L) pour les sites de l'Espierre (A), Helkijn (B) et Wervick (C)....	101
<b>Figure 3</b> : Profils, en fonction de la profondeur, du potentiel, du pH, de l'alcalinité, du carbone organique dissous (COD), des sulfures dissous [S(-II)] et des sulfates dans les eaux interstitielles des sédiments de Wervick (triangle rouge), de l'Espierre (losange vert) et d'Helkijn (carré bleu) .....	102
<b>Figure 4</b> : Profils de concentration en Mo obtenus à partir des eaux interstitielles extraites par centrifugation des sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge). .....	104
<b>Figure 5</b> : Profils de concentration des AVS (mg/kg) et des CRS (mg/kg) dans les sédiments de Wervick (triangle rouge), de l'Espierre (losange vert) et d'Helkijn (carré bleu) .....	105
<b>Figure 6</b> : Rapport AVS/CRS et degré de sulfuration (DOS) en fonction de la profondeur dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge). .....	107
<b>Figure 7</b> : Profils de concentration en espèces dissoutes obtenus à partir des eaux interstitielles extraites par centrifugation pour Mg, Na et Ca dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge).....	111
<b>Figure 8</b> : Profils de concentration du fer et du manganèse obtenus à partir des DET et DGT dans les sédiments d'Helkijn en Juin 2005 (croix bleues) et en Novembre 2005 (ronds verts).....	112
<b>Figure 9</b> : Profils de concentration du Fe et du Mn obtenus à partir des techniques suivantes : eaux interstitielles extraites par centrifugation (triangles plein et vide), DET (carré) et DGT (losange) pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick .....	114
<b>Figure 10</b> : Profils de concentration en espèces dissoutes dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation pour Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge) .....	118
<b>Figure 11</b> : Profils de concentration en espèces dissoutes obtenus à partir des DGT pour Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Espierre (losange vert), .....	119
<b>Figure 12</b> : Moyenne des indices Igeo calculés pour le zinc, le plomb, le nickel, le cuivre, le cobalt et le cadmium pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick .....	121
<b>Figure 13</b> : Indice de toxicité pour les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge).....	126
<b>Figure 14</b> : Somme des indices IWCTU pour les eaux interstitielles de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge) en fonction de la profondeur .....	132
<b>Figure 15</b> : Variation de la concentration métallique dans les eaux surnageantes d'Helkijn en fonction du temps pour Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb (en $\mu\text{g/L}$ ). Seuls les résultats de deux des quatre expériences d'incubation sont présentés sur chaque graphe .....	136
<b>Figure 16</b> : Variation de la concentration métallique dans les eaux surnageantes de l'Espierre en fonction du temps pour Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb (en $\mu\text{g/L}$ ). Seuls les résultats de deux des quatre expériences d'incubation sont présentés sur chaque graphe .....	139

# Liste des tableaux

## **CHAPITRE 1 : Généralités**

<b>Tableau 1</b> : Principales espèces soufrées présentes dans le milieu naturel. ....	26
<b>Tableau 2</b> : Tableau des principales caractéristiques des sites du programme STARDUST.....	34

## **CHAPITRE 2 : Prélèvements et méthodes analytiques**

<b>Tableau 1</b> : Limites de détections en ICP-AES (Varian, Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Elemental X7 Series) pour les métaux suivants : Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn dans une eau Milli-Q .....	56
<b>Tableau 2</b> : Minéralisation totale et analyse de certains éléments contenus dans la phase solide par ICP-AES. Comparaison entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées pour deux sédiments certifiés (Standard BCSS-1 et MESS-3). ....	60

## **CHAPITRE 3 : Développement d'outils analytiques de mesure et de prélèvement in situ**

<b>Tableau 1</b> : Exemples de méthodes analytiques de détection des sulfures dissous. Références : (1) Kuhl et Steuckart, 2000 ; (2) Mylon et Benoit, 2001 et ; (3) Teasdale et al., 1999 .....	75
<b>Tableau 2</b> : Moyenne des teneurs en Fe, Mn, Co, Ni, As, Pb et Cu mesurées dans les eaux interstitielles (6 premiers centimètres) de la station 130 à l'aide de sondes DGT-Chelex au cours des mois de février, mai et juillet 2008. La dernière colonne du tableau présente l'évolution de la concentration métallique entre le mois de février et celui de juillet 2008.....	81
<b>Tableau 3</b> : Résultats des calibrations pour $Mn^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ et $Cu^{2+}$ réalisées dans une eau de mer (désaérée) à l'aide d'une microélectrode 25 $\mu m$ par SWASV.....	87
<b>Tableau 4</b> : paramètres électrochimiques pour la détermination du manganèse par DPASV .....	91

## **CHAPITRE 4 : Comportement des ETM et du soufre au cours de la diagenèse précoce dans les sédiments de l'Espierre, de Wervick et d'Helkijn**

<b>Tableau 1</b> : rapports AVS/CRS pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick comparés à des sites référencés par Rickard et Morse (2005) <sup>(1)</sup> .....	108
<b>Tableau 2</b> : Teneurs moyennes (mg/kg) en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn et Li dans la fraction fine des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick. Les valeurs du fond géologique sont issues des travaux de Sterckeman et al. (2006) .....	109
<b>Tableau 3</b> : Teneurs moyennes, minimum et maximum (en mg/kg) en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn dans la fraction fine des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick comparées aux valeurs locales de références fournies par l'Agence de l'eau (2008) et par Sterckeman et al. (2002) <sup>(1)</sup> .....	110
<b>Tableau 4</b> : Minimum, maximum et moyenne des fractions labiles de Co, Ni, Cu, Cd et Pb calculés dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick.....	117
<b>Tableau 5</b> : Evaluation de la contamination métallique à partir d'Igeo, d'après Ruiz (2001) .....	121
<b>Tableau 6</b> : Facteur d'enrichissement (FE) et index de pollution sédimentaire (IPS) calculés pour les sédiments d'Helkijn, de Wervick et de l'Espierre .....	123
<b>Tableau 7</b> : Classes de contamination de l'indice IPS (Singh et al., 2002).....	124
<b>Tableau 8</b> : expression de l'indice IWCTU en terme de classe de toxicité (Liu et al., 2003) .....	128
<b>Tableau 9</b> : Expressions des critères seuil de qualité établies par l'USEPA : FCV fonction de la dureté de l'eau (exprimé en $\mu g/L$ de $CaCO_3$ ) pour Cu, Pb, Zn et Cd (exprimé en $\mu g/L$ ) .....	129
<b>Tableau 10</b> : Critères seuils de qualité (FCV, en $\mu g/L$ ) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles de l'Espierre en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en mg/L de $CaCO_3$ ) ....	129
<b>Tableau 11</b> : Critères seuils de qualité (FCV, en $\mu g/L$ ) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles d'Helkijn en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en mg/L de $CaCO_3$ ) .....	130
<b>Tableau 12</b> : Critères seuils de qualité (FCV, en $\mu g/L$ ) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles de Wervick en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en mg/L de $CaCO_3$ ).....	131
<b>Tableau 13</b> : Minimum, maximum et moyenne des indices de toxicité IWCTU correspondant à Cu, Zn, Cd et Pb pour les eaux interstitielles de l'Espierre, Helkijn, Wervick et de la Deûle à proximité de l'ancienne usine Métaleurop .....	131
<b>Tableau 14</b> : Caractéristiques du système d'incubation pour les calculs des flux diffusifs benthiques dans les sites de l'Espierre et d'Helkijn.....	134
<b>Tableau 16</b> : Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m <sup>2</sup> /h) de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Ni et Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu anoxique pour les sédiments d'Helkijn. Calculs sur 4 carottes incubées .....	137
<b>Tableau 17</b> : Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m <sup>2</sup> /h) du Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu oxicque pour les eaux interstitielles de l'Espierre. Calculs sur 4 carottes incubées.....	137
<b>Tableau 18</b> : Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m <sup>2</sup> /h) du Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni et Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu anoxique pour sédiments de l'Espierre. Calculs sur 4 carottes incubées.....	138

---

# Liste des abréviations

---

- AVS** : Acid Volatile Sulphides  
**CRS** : Chromium Reducible Sulphur  
**DCE** : Directive Cadre sur l'Eau  
**DBL** : Diffusive Boundary Layer  
**DET** : Diffusive Equilibration in Thin films  
**DGT** : Diffusive Gradients in Thin films  
**DOP** : Degré de pyritisation  
**DOS** : Degré de sulfuration  
**DPASV** : Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry  
**EDTA** : Acide Ethylène-Diamine-TétraAcétique  
**ETM** : Eléments Traces Métalliques  
**FE** : Facteur d'Enrichissement  
**FEDER** : Fonds Européens de Développement Régional  
**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques  
**ICP-AES** : Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry  
**ICP-MS** : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry  
**IPS** : Indice de Pollution Sédimentaire  
**IT** : Indice de Toxicité  
**IWCTU** : Interstitial Water Criteria Toxicity Unit  
**MES** : Matières En Suspensions  
**MICROMET** : Microbial Diversity and Metal Fluxes in Contaminated North Sea Sediments  
**MO** : Matière Organique  
**NTNU** : Norwegian University of Science and Technology  
**PCB** : PolyChloroBiphényles  
**S-DPASV** : Subtractive Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry  
**SEM** : Simultaneously Extracted Metals  
**STARDUST** : Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies  
**SWASV** : Square Wave Anodic Stripping Voltammetry  
**USEPA** : United States Environmental Protection Agency  
**VLIZ** : Vlaams Instituut voor de zee (Institut pour la Mer)  
**VUB** : Vrije Universiteit Brussel

---

# INTRODUCTION

---

La pollution de l'environnement aquatique par les substances métalliques est un des problèmes majeurs auxquels doit faire face la société actuelle. Ces substances entrent dans les systèmes aquatiques par des sources ponctuelles et diffuses, sous formes particulaires, dissoutes et colloïdales. Elles tendent à s'accumuler dans les sédiments et, souvent, à se concentrer dans la chaîne trophique aquatique. Cette dégradation de la qualité du milieu aquatique a des répercussions sociales et économiques importantes. En principe, des actions peuvent être entreprises pour restaurer la qualité des milieux aquatiques (identification des pollueurs, développement de stations d'épuration...). Cependant, pour être efficaces, ces actions, qui sont coûteuses, doivent s'appuyer sur une connaissance des processus qui contrôlent les échanges des substances toxiques entre les sédiments, l'eau et les organismes aquatiques.

L'interface eau-sédiment est probablement le site le plus réactif d'un système aquatique fluvial du point de vue chimique et biologique. Les particules biogéniques, authigéniques et minérales qui se déposent à la surface du sédiment s'accumulent avant de se dégrader au cours des différents processus diagénétiques. Plus précisément, l'oxydation du carbone organique naturel par voie bactérienne et la réduction conjointe d'accepteurs d'électrons comme  $O_2$ ,  $NO_3^-$ , Mn(III, IV), Fe(III) et  $SO_4^{2-}$  génèrent des gradients chimiques très prononcés au niveau de l'interface (pH, potentiel d'oxydoréduction, composition ionique...). La mobilité des éléments traces métalliques dans le sédiment est alors contrôlée par des interactions chimiques [réactions rédox, (dé)sorption et précipitation/dissolution], biologiques [certaines bactéries utilisent des réducteurs pour leur développement] ou physiques [remise en suspension de particules, bioturbation...] entre les phases solide et liquide. Ainsi, les mesures visant à comprendre les mécanismes responsables du comportement et du devenir des métaux dans le compartiment sédimentaire doivent donc être réalisées à une échelle spatiale très fine afin d'estimer au mieux la réalité des phénomènes observés. Généralement, les teneurs en espèces métalliques sont atteintes après découpage d'une carotte sédimentaire et séparation des phases solide et liquide par centrifugation. Cette première approche, impérativement réalisée en condition anoxique, peut être affinée par la réalisation de profils verticaux millimétriques à l'aide de sondes DET/DGT. (DET : Diffusive Equilibrium in Thin Films et DGT : Diffusive Gradients in Thin Films). Ces dernières permettent également de réaliser des études de spéciation.

C'est dans ce contexte environnemental que ce travail de recherche a été mené afin d'étudier les processus biogéochimiques se produisant dans les couches sédimentaires superficielles, moyennement contaminées, de trois sites retenus dans le cadre du programme INTEEREG III « Stardust » (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies) : la Lys (au niveau de Wervick), l'Escaut (au niveau d'Helkijn) et le canal de l'Espierre. L'état de contamination de ces trois sites d'étude permettra, entre autre, de mieux comprendre le rôle joué par les sulfures sur la distribution des éléments traces métalliques (ETM) dans les sédiments et les eaux interstitielles. L'évaluation de la toxicité potentielle de ces sédiments à l'aide d'indices de contamination ainsi que l'estimation des flux diffusifs permettront, entre autre, de mettre en évidence le rôle clé joué par le compartiment sédimentaire sur la mobilité des éléments traces métalliques.

Ce travail m'a donné de plus l'opportunité de réaliser une étude de la qualité de l'eau et de la distribution métallique entre les phases liquide et solide d'un milieu aquatique situé dans une zone fortement polluée en plomb et en zinc (sur la Deûle) proche de l'ancienne usine de Métaeurop. Ces résultats, non présentés dans ce manuscrit, ont fait l'objet d'une publication jointe en annexe. Enfin, plusieurs sites d'étude (notamment l'estuaire de la Canche, la Mer du Nord et la Deûle) ont finalement permis de tester différents outils analytiques développés au cours de ce travail de recherche, outils permettant d'une part de doser à l'aide de sondes DGT les sulfures dissous et d'autre part d'atteindre les concentrations électrolabiles d'éléments traces métalliques par voltamétrie.

**Le premier chapitre** de ce manuscrit a pour objectif d'expliquer les principaux mécanismes réactionnels régissant la distribution et la mobilité des éléments traces métalliques lors des divers processus de diagenèse précoce. Les sites d'études retenus pour ces études seront également décrits dans cette partie.

**Le deuxième chapitre** introduit les moyens mis en œuvre pour étudier les principaux processus biogéochimiques qui ont lieu dans le compartiment sédimentaire. En outre, les techniques d'échantillonnage classique (par carottage) et in situ (à l'aide des techniques DET et DGT) seront présentées. De plus, le traitement des échantillons ainsi que les techniques analytiques permettant d'évaluer les teneurs des espèces présentes dans le sédiment (métaux, nutriments, sulfures...) seront abordés. Enfin, le principe d'étude des flux diffusifs benthiques sera décrit en détail.

**Le troisième chapitre** sera essentiellement consacré au développement de nouveaux outils analytiques pour les mesures in situ dans le sédiment et dans la colonne d'eau. Ainsi, la mise en place de la technique DGT-AgI au sein du laboratoire pour la mesure

des sulfures dissous présents dans les sédiments étudiés ainsi que la comparaison à d'autres techniques plus classiques seront discutées. Dans une seconde partie, nous décrirons le développement de microélectrodes à disque d'or destinées à réaliser des mesures in situ d'ETM dans la colonne d'eau et le sédiment. Enfin, nous présenterons une nouvelle technique voltamétrique pour le suivi du manganèse dans la colonne d'eau à l'aide d'une électrode à amalgame d'argent, par la suite appliquée au suivi, lors du trafic fluvial, de la remobilisation du manganèse dissous dans la colonne d'eau.

Enfin, **le quatrième chapitre** a pour objet l'étude des processus diagénétiques et de la mobilité des ETM au sein des sédiments des sites choisis dans le cadre du programme INTERREG III Stardust. Il sera notamment question de l'état de la contamination métallique dans les phases solide et liquide, du rôle clé joué par les sulfures, de l'évaluation de la toxicité des sédiments ainsi que de l'étude des flux diffusifs benthiques.

---

# CHAPITRE 1

---

## GENERALITES

Au cours de l'ère industrielle passée et présente, l'utilisation de métaux a toujours été très intense. Très majoritairement, ces métaux proviennent de minerais qui sont traités par des entreprises métallurgiques pour en faire des alliages ou des corps purs, avec des mises en forme plus ou moins avancées selon la demande des clients. En théorie, le recyclage des métaux pourrait avoisiner les 100 % mais les divers coûts liés au tri et au recyclage ne sont pas encore rentables. Ainsi à cause de rejets directs (fumées, poussières, eaux de process traitées ou non partiellement...) ou indirects (lessivage progressif des minerais et des déchets lors du stockage) dans l'environnement, de nombreux milieux naturels et en particulier les milieux aquatiques se sont progressivement chargés en contaminants métalliques.

Dans la colonne d'eau, les métaux sont très majoritairement associés aux particules comme en témoignent les nombreuses données issues des calculs de coefficients de partition. Ces particules sont généralement véhiculées dans la colonne d'eau par les courants avant de se déposer finalement à la surface des sédiments. Les micro-organismes benthiques présents dès l'interface eau-sédiment vont alors très vite contribuer à rendre le sédiment anoxique lors des transformations biogéochimiques participant aux processus nommés diagenèse précoce. La spéciation des métaux dans la phase liquide et leur répartition dans les particules sédimentaires sont alors susceptibles de subir de profonds changements, avec par exemple l'apparition des phases sulfures dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire.

L'accumulation parfois massive des éléments métalliques dans les sédiments a conduit à les qualifier de puits pour les contaminants. Par exemple, dans les sédiments proches de l'ancienne usine Métaleurop (Noyelles Godault, France) les concentrations en plomb et en zinc atteignent dans certaines zones le pourcent. De plus, le compartiment sédimentaire n'est pas isolé du reste de l'écosystème et l'on peut s'interroger sur le rôle des sédiments pollués qui pourraient désormais se comporter comme une source de contaminants pour le milieu aquatique. Ainsi, les efforts entrepris sur l'amélioration de la qualité de l'eau des rivières et des fleuves pourraient être contrariés par une diffusion des métaux du sédiment vers la colonne d'eau, le sédiment jouant alors le rôle de source de

contaminants. On voit donc bien ici apparaître toute l'importance de l'étude de l'interface eau-sédiment sur ces possibles échanges par diffusion et/ou convection.

Ce premier chapitre va donc être focalisé sur le comportement et le devenir des métaux dans le milieu aquatique en général et sur les mécanismes de la diagenèse précoce en particulier dans le but de bien comprendre comment évolue la distribution des métaux dans les phases liquide et solide des sédiments, ainsi qu'à l'interface eau-sédiment. A la fin de ce chapitre, une partie sera consacrée à la présentation des sites d'études sur lesquels mes recherches ont été entreprises. Il s'agit principalement de sites fluviaux situés dans le Nord de la France et en Belgique. Des sites marins en Mer du Nord seront également présentés car des recherches originales concernant les interactions entre contaminants métalliques et biodiversité benthique ont été entreprises à partir de 2006 dans le cadre du programme MICROMET.

## **1. Contamination métallique aquatique**

---

Dans l'environnement aquatique, les métaux se trouvent dans les fractions solubles, colloïdales et particulaires, principalement sous forme de cations métalliques. Ils sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments) bien que parfois, certains d'entre eux puissent être considérés comme toxiques lorsque leur concentration dépasse une valeur seuil. Notons que la toxicité d'un métal n'est pas uniquement liée à sa concentration mais également à sa valence et aux ligands avec lesquels il est associé. C'est notamment le cas du cuivre, du chrome, du mercure et de l'arsenic. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb, le cadmium et le mercure. Dans les sciences de l'environnement, on parle trop souvent de façon abusive de métaux lourds pour l'ensemble des métaux et métalloïdes présents à l'état de traces quelles que soient leurs masses molaires. Ainsi, aujourd'hui, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d' « élément trace métallique (ETM) ».

Les métaux sont des composants de l'écorce terrestre dans laquelle on les rencontre généralement sous forme de minerais, associés entre eux sous forme d'alliages ou de solutions solides ou à d'autres éléments (oxygène, soufre, ...). Les volcans, de même que les incendies de forêts, sont des sources naturelles importantes de métaux pour le milieu aquatique. Les activités anthropiques sont également largement responsables de la contamination des écosystèmes aquatiques par les ETM : le lessivage des sols agricoles contenant des produits phytosanitaires à base de cuivre et d'arsenic, les rejets d'effluents

et de fumées industrielles d'entreprises métallurgiques, la lixiviation des déchets stockés en décharge, les exutoires domestiques... sont autant d'exemples dans lesquels les ETM se retrouvent finalement, à plus ou moins long terme dans le milieu aquatique naturel.

## **1.1. Présentation des principaux ETM étudiés**

**Le plomb** – Il est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments (Fe, Cu, Cd, As...) qui sont en grande partie récupérés lors des opérations métallurgiques. Le principal minerai de plomb est la galène (PbS), très souvent associée à la blende (ZnS) et à la pyrite (FeS<sub>2</sub>). Les apports de plomb au milieu aquatique se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant, à l'heure actuelle, la combustion des énergies fossiles. Le seuil de toxicité du plomb inorganique en milieu aquatique apparaît à partir de 0,5 µg/L (où l'on observe par exemple un retard de croissance chez le phytoplancton). De plus, les niveaux de bioaccumulation chez les organismes aquatiques engendrent, à terme, une plus forte toxicité pour l'homme (situé en bout de chaîne alimentaire). Absorbés par ce dernier, les ions Pb<sup>2+</sup> entrent en compétition avec les ions Ca<sup>2+</sup> pour la formation des os (saturnisme) (Chiffolleau, 2001 ; Fairbrother et al., 2007).

**Le cadmium** – Il est également associé au minerai de zinc où il représente un faible pourcentage (0,01 à 0,05%). Il n'existe pas de minerai de Cd en quantité suffisamment grande pour être exploitable. Les activités métallurgiques, la combustion des produits pétroliers ainsi que la fabrication et l'épandage d'engrais phosphatés sont à l'origine de la contamination des différentes matrices, principalement l'eau, le sol et les sédiments. Le cadmium ne présente pas de toxicité aiguë vis-à-vis des organismes aquatiques aux concentrations susceptibles d'être rencontrées dans ce milieu. En outre, pour des teneurs supérieures au µg/L, des inhibitions de croissances peuvent être observées chez le phytoplancton. Chez l'homme, même à de faibles concentrations, il peut provoquer des dysfonctionnements urinaires (Chiffolleau, 2001).

**Le cuivre** – Il est extrait d'une grande variété de minerais d'une teneur de 0,7% à 2%. Les minerais sulfurés [chalcopryrite(CuFeS<sub>2</sub>), chalcosine (Cu<sub>2</sub>S)] forment 80% de la production mondiale. L'industrie électrique et les peintures antisalissures (cuivre sous forme d'oxyde) constituent les sources principales de pollution de l'environnement aquatique (rivière, port et océan). La toxicité de ce métal pour les organismes aquatiques dépend de la forme chimique et de l'état d'oxydation dans lequel il se trouve. Néanmoins, la concentration létale apparaît pour certaines espèces à partir de 2µg/L (larve d'huître

par exemple) alors que des retards de croissance sont observés chez le phytoplancton au-delà de 4µg/L (Fairbrother et al., 2007).

**Le zinc** – Il est très souvent associé au plomb et au cadmium dans les minerais naturels où il représente une teneur s'échelonnant de 4 à 20%. Le minerai principal est la blende (ZnS). L'apport en zinc dans le milieu aquatique est en partie dû à la métallurgie et à la combustion des énergies fossiles. Dans les zones portuaires, le zinc est principalement introduit à partir de la dissolution d'anodes utilisées pour la protection des coques des navires. Les sels de zinc sont moins toxiques pour les organismes marins que ceux présents en eau douce étant donné l'action protectrice que jouent les ions calcium en mer. Enfin, le zinc est un oligo-élément vital pour l'homme, sa déficience entraîne le nanisme (Heijerick et al., 2002 ; Chiffoleau, 2001 ; Fairbrother et al., 2007).

**Le cobalt** – Le cobalt est présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croûte terrestre. Il est souvent associé au nickel, à l'argent, au plomb et au cuivre. Les principaux minerais sont la cobaltite (CoS<sub>2</sub>, CoAs<sub>2</sub>), la smaltite (CoAs<sub>2</sub>) et la linnéite (Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). Il est à la base de nombreuses utilisations dans la métallurgie (superalliage, prothèse...), dans la fabrication de caoutchouc, de peinture (pigment) et de plastique ou encore dans la composition de certains catalyseurs et batteries. Puisque le cobalt est très présent dans l'environnement, son introduction dans le milieu aquatique (via l'atmosphère ou le lessivage des sols) y est aisée : combustion de charbon, exploitation minière, rejets de produits chimiques (Chiffoleau, 2001 ; Fairbrother et al., 2007) Finalement, le cobalt est considéré comme un élément essentiel au développement normal de la faune et de la flore aquatique (Fairbrother et al., 2007).

**Le nickel** – Le nickel est souvent associé à Fe, Cu, Cr et Co dans les minerais de zinc. On le retrouve particulièrement dans les minerais sulfurés (65% de la production mondiale) extrait des sous-sols (teneur en nickel de 0,7% à 3%) et dans les minéraux silicatés se trouvant en surface. Couramment utilisé pour former des alliages de métaux solides et durables, on le retrouve dans de nombreux objets courant comme les casseroles inoxydables, les pièces de monnaie ou encore les piles rechargeables. Les apports de nickel (essentiellement sous forme particulaire) au milieu aquatique proviennent de phénomènes naturels comme le volcanisme ou les incendies de forêt mais aussi de la combustion du pétrole et de l'industrie des métaux non ferreux. Le nickel à faible concentration est un élément essentiel pour les organismes aquatiques. Néanmoins, des effets sur la reproduction de certains bivalves ont été observés à des concentrations très élevées (rarement observées dans l'environnement), supérieures à 300 µg/L (Chiffoleau, 2001 ; Fairbrother et al., 2007).

**Le manganèse** – Il se retrouve principalement dans les minerais tels que la pyrolusite ( $MnO_2$ ), la rhodochrosite ( $MnCO_3$ ). Il est également un constituant majeur des nodules polymétalliques présents dans les grands fonds marins. Parmi ses principales utilisations, on le retrouve dans les accumulateurs électriques, dans la fabrication de l'acier, dans les engrais ainsi que dans l'industrie du verre. Les sources anthropiques de manganèse dans le milieu aquatique sont essentiellement dues à l'activité industrielle et aux consommations des énergies fossiles. Élément essentiel à faible concentration, il devient toxique lorsque ses teneurs dépassent certains seuils de tolérance. Ainsi, on observe une altération de la croissance et de la reproduction chez certains organismes aquatiques. De même, chez l'homme, lorsqu'il est ingéré à forte concentration, le manganèse peut contribuer à l'apparition de la maladie de Parkinson (Fairbrother et al., 2007 ; Boust, 1999).

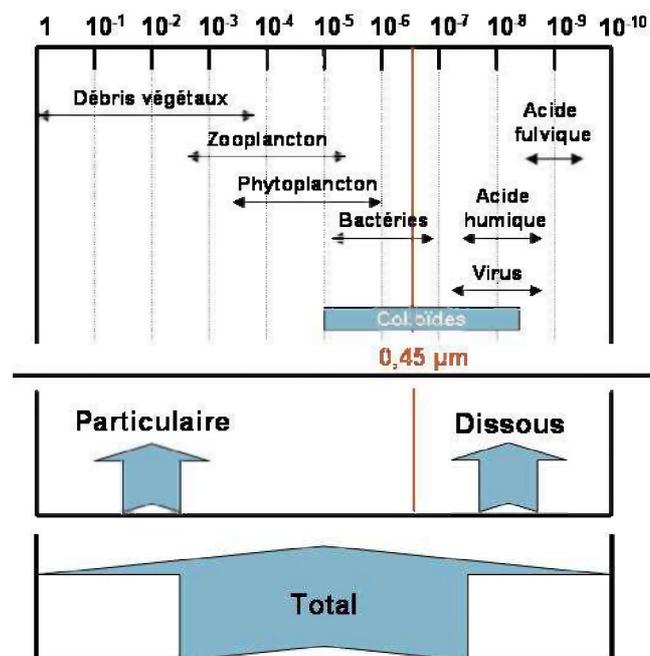
## **1.2. Distribution et mobilité des ETM dans les systèmes aquatiques**

Dans les milieux aquatiques, les métaux peuvent être présents sous formes dissoute ou particulaire. En réalité, la limite entre la phase dissoute et particulaire est bien plus complexe que la limite fixée arbitrairement à  $0,45 \mu m$ . La figure 1 décrit une représentation du concept dissous/particulaire et donne quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel. Parmi ces entités, on retrouve généralement un mélange de cations, d'anions et de molécules inorganiques ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Si(OH)_4...$ ), et de matières organiques dissoutes (urée, acides aminés, acides humiques et fulviques). Il faut ajouter à cela les colloïdes et les particules en suspension issus des sols et des sédiments ainsi que des particules d'origines biologiques (phytoplancton et zooplancton notamment). Ces entités sont caractérisées par des surfaces d'échange variables. Ainsi, selon les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles, les métaux peuvent être présents en tant qu'ions libres hydratés, complexés par des ligands organiques et/ou inorganiques, adsorbés sur des colloïdes ou des MES, (co)précipités (figure 2)... La répartition d'un métal selon ces différentes formes est communément appelée spéciation (Stumm et Morgan, 1996).

Dans des échantillons bruts, la concentration en métal total peut ainsi être élevée alors que la quantité de métal « biodisponible » est faible. L'étude de la spéciation des métaux dans la phase dissoute apparaît plus adaptée dans le cadre d'une évaluation des risques pour l'environnement. Toutefois, la phase particulaire joue un rôle très important dans le cycle biogéochimique des métaux dans les systèmes aquatiques. En effet, à travers les matières en suspension et le sédiment, la phase particulaire est susceptible de

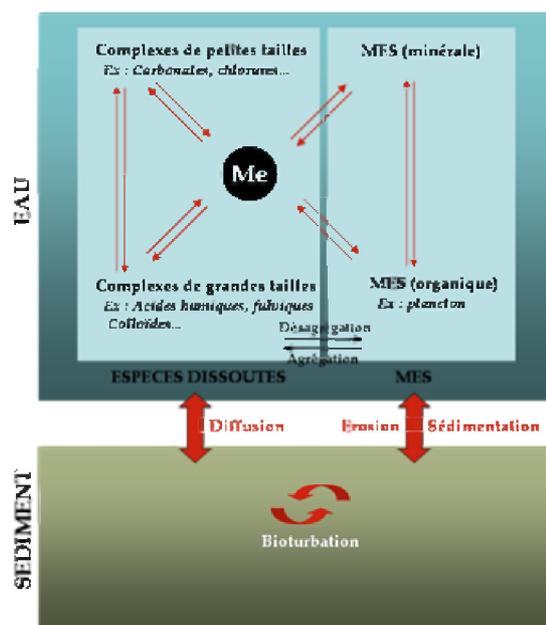
transporter, de stocker voire de recycler de façon significative les métaux. En fonction des conditions environnementales, les métaux peuvent être facilement transférés de la phase particulaire vers la phase liquide. C'est pourquoi l'étude des métaux dans la phase particulaire est également utile et nécessaire.

La mobilité des métaux se traduit généralement par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute. Le pH, l'oxygène, la salinité, la dureté et la teneur en carbone organique sont les paramètres physico-chimiques qui influencent en majeure partie ce type d'échange dans l'eau (Burgess et Scott, 1992). Par exemple, lors d'une diminution du pH dans l'eau, la concentration des métaux sous forme ionique augmente du fait de la compétition avec un nombre croissant d'ions hydroniums vis-à-vis des sites d'adsorption. Ainsi la mobilité des métaux augmente généralement dans le milieu lorsque le pH diminue.



**Figure 1** : Spectre des tailles (en mètre) de particules dans le milieu aquatique et schématisation des différentes fractions

La matière organique joue également un rôle très important vis-à-vis de la mobilité et de la « biodisponibilité » des métaux. Sa présence (dissoute ou particulaire) engendre beaucoup de réactions de complexation. Les concentrations en métal libre (considérées comme étant les plus assimilables par les organismes aquatiques) diminuent alors, entraînant par la même occasion une diminution de la biodisponibilité métallique (Fairbrother et al., 2007).



**Figure 2 :** Représentation de la spéciation métallique à l'interface eau-sédiment

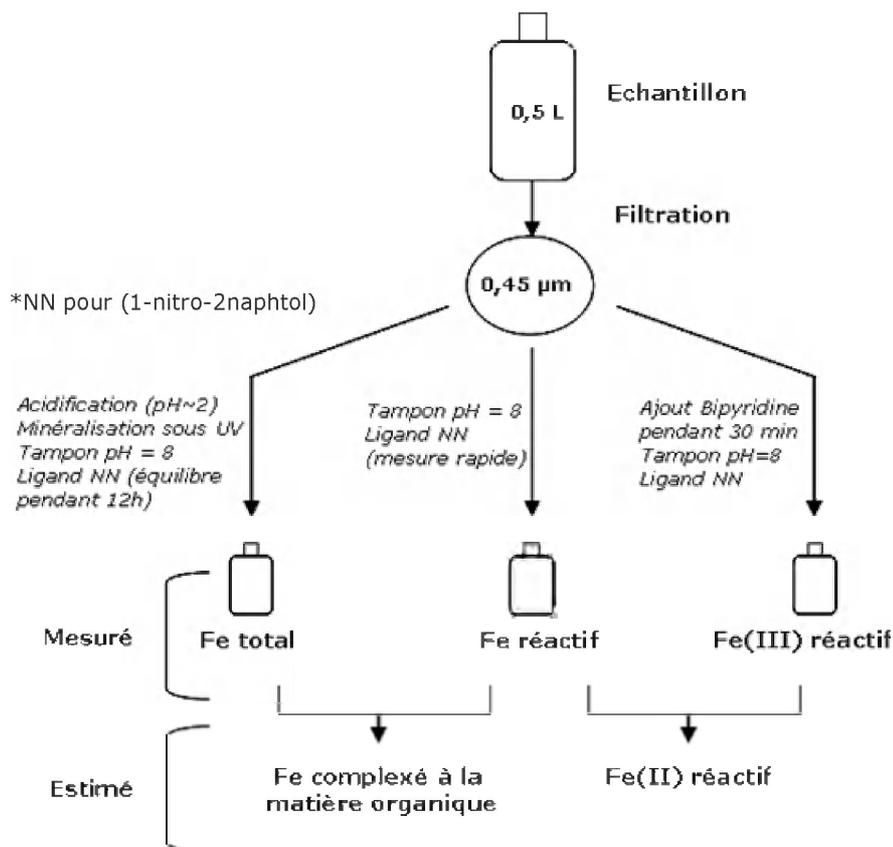
Dans ce contexte, l'étape de séparation de la phase particulaire de la phase liquide est essentielle. Cette étape conditionne la qualité du processus analytique. Pour le sédiment, il s'agit de ne pas perturber les équilibres chimiques établis entre les particules sédimentaires et l'eau interstitielle. Pour cela différentes techniques existent : les méthodes in situ (dialyseur, aspiration directe) et les méthodes indirectes (centrifugation, pressage). Dans les deux cas, une fois la phase particulaire isolée, les traitements chimiques destinés à l'étude de la spéciation des métaux sont les mêmes. La détermination des différentes formes chimiques des métaux dans les eaux interstitielles et le sédiment peut être réalisée par les méthodes de spéciation mentionnées ci-dessous.

### 1.2.1. Cas de la phase dissoute

Dans le cas d'échantillons d'eau (préalablement filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$ ), différentes méthodes sont mises en œuvre pour la spéciation des métaux dissous. On distingue principalement deux types d'approches : l'approche électrochimique et l'approche non électrochimique.

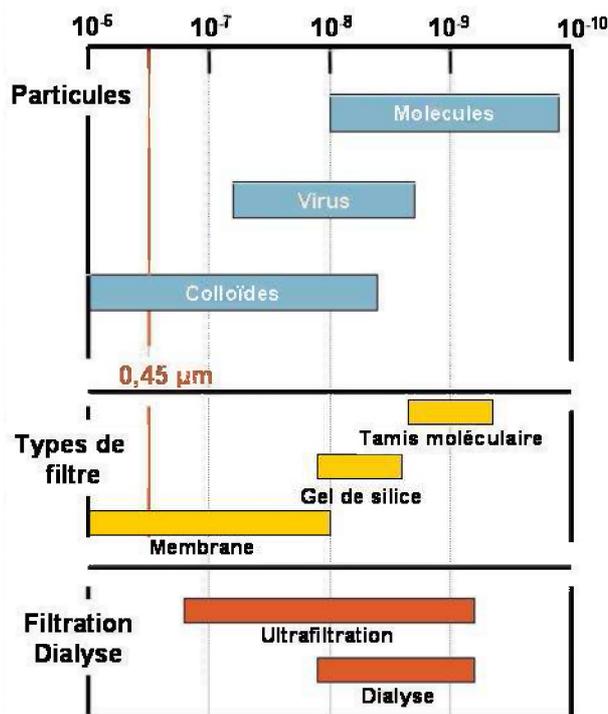
**Les techniques électrochimiques** – Ce sont des méthodes analytiques sensibles qui permettent de mesurer de très faibles concentrations en métaux. Parmi ces méthodes on retrouve principalement la **potentiométrie** avec les électrodes ioniques spécifiques (pour la spéciation de certaines espèces métalliques telles que Ag, Cu, Cd et Pb [Soares and Vasconcelos, 1995 ; Eriksen et al., 2001]) et la **voltamétrie**. Cette dernière technique est principalement caractérisée par l'utilisation des méthodes voltamétriques telles que la redissolution anodique et cathodique (Anodic Stripping Voltammetry et

Cathodic Stripping Voltammetry) qui sont largement utilisées dans les études de spéciation de métaux dont les concentrations sont souvent inférieures à la nanomole par litre (Mota et Correira Dos Santos, 1995). La détermination de la spéciation des ETM peut être réalisée selon des approches simples ou plus complexes. L'approche la plus simple est la distinction entre le labile et le non labile. Les espèces labiles détectées par voltamétrie sont ainsi représentées par les métaux libres et les ions métalliques faiblement complexés pouvant être rapidement dissociés. Les autres, non labiles sont des fractions de métaux fortement complexés ou adsorbés sur des colloïdes (Achterberg et Braungardt, 1999). Une autre approche de la spéciation consiste à ajouter différents ligands (EDTA, groupements carboxylique ou phénolique) susceptibles de modifier la répartition métallique au sein de la solution à analyser. D'autres méthodes voltamétriques sont également couramment utilisées telles que la pseudovoltamétrie ou encore la chronopotentiométrie. Par cette dernière méthode, Riso et al. (2007) ont développé un protocole de spéciation du fer dans un estuaire par « Adsorptive stripping chronopotentiometry » à l'aide d'une électrode en carbone vitreux recouverte d'un film de mercure. Le schéma de la spéciation du fer, décrit figure 3, permet ainsi de dissocier les teneurs en fer total, Fe(II), Fe(III) et fer organique par ajout de différents ligands.



**Figure 3** : Protocole de spéciation chimique du fer dans l'eau d'après Riso et al., 2007

**Les techniques non électrochimiques** – Ce sont généralement celles classiquement employées pour la mesure du métal total (ICP-MS, ICP-AES...). Cependant, elles sont précédées d'une étape de séparation et/ou de préconcentration de certaines formes chimiques spécifiques. Cette étape est ordinairement réalisée à l'aide de méthodes dites séparatives qui permettent de définir des fractions de métal selon leurs propriétés physico-chimiques. Parmi ces méthodes séparatives, on peut mentionner la **séparation par taille** (figure 4) où l'on retrouve différentes techniques comme l'ultracentrifugation (séparation basée sur la différence de coefficient de sédimentation des espèces), l'ultrafiltration [migration des particules métalliques à travers une membrane (de porosité définie) par une différence de pression] ou encore la dialyse (séparation liée à la taille des pores d'une membrane ainsi qu'aux temps de migration des composés métalliques) (Eyrolle et Benaim, 1999 ; Gundersen et Steinnes, 2003). Ce type de séparation permet d'isoler des fractions colloïdales comprises généralement entre le  $\mu\text{m}$  et la dizaine de nm (figure 4). Par exemple, si l'on considère la taille des composés chimiques du cuivre, on s'aperçoit que le diamètre varie considérablement d'environ 1 nm pour l'ion libre hydraté à 500 nm pour certains colloïdes organiques (entre 2 et 5 nm pour le complexe organique Cu-fulvate) (Florence, 1986). D'un point de vue plus chimique, la technique des **résines échangeuses d'ions** consiste à remplacer, dans une solution, les ions à analyser par d'autres en quantité équivalente. L'échangeur d'ions est généralement une résine synthétique (copolymère de styrène et acrylique par exemple). Parmi ces résines, on distingue les échangeurs d'anions et les échangeurs de cations. Dans le même ordre d'idée, les **résines chélatantes** constituent une méthode séparative efficace. Elles sont composées de polymères contenant des groupes fonctionnels à fort pouvoir complexant. Ces derniers se lient fortement aux métaux simulant ainsi l'action des ligands présents dans le milieu aquatique naturel. Les espèces métalliques séparées par cette technique sont les ions métalliques libres mais aussi les petits complexes métalliques capables de se dissocier lors du contact avec la résine (Florence et Batley, 1975). La résine chélatante la plus utilisée est sans conteste la Chelex-100 (groupe chélatant à base d'imminodiacétate). Ces résines peuvent être utilisées en batch (directement dispersées dans la solution) ou en colonne. Si l'on veut séparer une espèce métallique selon ses degrés d'oxydation, il est possible d'utiliser la méthode de **compétition de ligand**. Le principe de cette technique consiste à ajouter de petites quantités de ligand spécifique au métal choisi afin de former un complexe isolable en fonction de ses propriétés physico-chimiques. L'EDTA est un de ces ligands potentiels mais il n'est pas spécifique à une seule espèce métallique. Plus spécifiquement, le dioxyde de manganèse permet la spéciation du cuivre II. Par ailleurs, les **irradiations UV** ou les **colonnes C18** permettent de séparer les phases organiques et minérales d'un échantillon.



**Figure 4 :** Spectre des tailles de particules en milieu naturel et méthodes de séparation (réadapté d'après Stumm et Morgan, 1996)

Finalement, de récentes techniques de spéciation ont été développées afin de diminuer la limite de détection, d'être adaptées à des mesures in situ et afin d'obtenir des informations sur la labilité des complexes étudiés. Depuis une quinzaine d'année, il existe une technique de séparation in situ nommée **DGT (Diffusive Gradients in Thin films)** qui permet d'analyser des espèces moléculaires labiles. Du choix de l'agent liant introduit dans la résine dépend la nature des espèces accumulées. Ainsi, les sulfures peuvent se préconcentrer sur l'iodure d'argent (Teasdale et al., 1999), le césium et le strontium sur la résine AG50W-X8 (Chang et al. 1998), le phosphore sur un hydroxyde de fer (Zhang et al., 1998), le mercure sur une résine Spheron-Thiol (Dočekalová et al., 2004 ; Divis et al., 2005), et un certain nombre d'ETM comme Cu(II), Pb(II), Co(II), Fe(II), etc. sur la Chelex 100 (Zhang et Davison, 1995). Les mesures des métaux et des sulfures par les DGT Chelex 100 et AgI ont été réalisées à de nombreuses reprises au cours de cette thèse et seront décrites plus en détail dans les chapitres 2 et 3. D'une autre façon, la **PLM (Permeation liquid membrane)** est basée sur une séparation liquide-liquide. Un solvant organique contenant un ligand sélectif au métal étudié est placé dans une membrane poreuse hydrophobe. Cette membrane sépare deux phases aqueuses. La première contient la solution à étudier et la deuxième la « solution de réception ». Un flux du métal apparaît lorsque la force de complexation augmente entre la solution à étudier, la membrane et enfin la « solution de réception ». Le flux du métal peut être contrôlé soit par la diffusion en solution (dans ce cas, les concentrations cation

métallique libre + complexes labiles sont mesurées), soit par la diffusion dans la membrane (dans ce cas, seules les concentrations du cation métallique libre sont mesurées) (Parthasarathy et al., 2003). Enfin, la **Donnan Membrane Technique (DMT)** permet de mesurer la concentration en métal libre en solution. Le principe de cette technique est basé sur l'effet Donnan : une membrane chargée négativement est utilisée afin de séparer par leurs charges les cations et les complexes de charge négative. L'analyse des métaux (par ICP-MS par exemple) est généralement réalisée une fois l'équilibre atteint, c'est-à-dire au bout de 3-4 jours (Temminghoff et al., 2000 ; Weng et al., 2005).

Les différentes approches citées précédemment peuvent être combinées et associées entre elles pour optimiser les informations sur la spéciation d'espèces métalliques. De plus, il existe des modèles mathématiques de spéciations qui permettent de calculer la concentration des différentes formes d'un élément en solution. Cela nécessite de connaître au préalable la concentration totale de l'élément étudié ainsi que celle d'autres éléments pouvant réagir avec lui. Il faut également connaître la valeur des constantes thermodynamiques des réactions pouvant se produire entre les différentes espèces présentes en solution. Il existe des logiciels spécialement développés à cet effet comme MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1992) ou encore MINTEQA2 (Gustafsson, 2006).

### **1.2.2. Cas de la phase solide**

L'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans la phase particulaire [sédiment ou matières en suspension (MES)] est directement liée à la capacité des particules à libérer les métaux vers la phase liquide. La mobilité du métal dépend principalement du type de liaison avec le sédiment ou les MES (Tack et Verloo, 1995). Afin d'évaluer cette mobilité, l'extraction séquentielle est régulièrement utilisée. Elle consiste à utiliser différents extractants consécutivement sur un même échantillon. Dans la littérature, un grand nombre d'agents extractants pour l'évaluation des différentes associations métal/solide a été proposé et est utilisé selon des schémas d'extraction séquentielle bien définis. Les schémas les plus couramment utilisés aujourd'hui sont ceux issus des travaux de Tessier et al. (1979) comme celui proposé par le Bureau des Références de la Communauté Européenne (Rauret et al., 1999). Ce dernier, présenté par Ure et al. (1993) et amélioré par Rauret et al. (1999), a pour objectif d'uniformiser les procédures d'extraction et ainsi faciliter la comparaison de données. Il est composé de trois étapes définissant les fractions suivantes : la fraction « échangeable » qui regroupe les métaux solubles dans l'eau et en milieu faiblement acide (notamment les carbonates), la fraction « réductible » (métaux généralement liés aux oxydes de fer et de manganèse) et la fraction

« oxydable » (métaux liés à la matière organique et aux sulfures). Une description plus détaillée de cette technique sera présentée dans le chapitre 2.

Dans les systèmes confinés que sont les sédiments de surface, le comportement des éléments métalliques suit le même schéma de principe. Néanmoins, la démarche analytique est plus délicate étant donné le caractère anoxique du milieu, lié aux mécanismes de la diagenèse précoce. De forts gradients de concentrations s'établissent ainsi à l'échelle millimétrique induisant une certaine difficulté lors du prélèvement et de la conservation des eaux interstitielles. La description détaillée des réactions biogéochimiques à l'interface eau-sédiment et dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire est donc nécessaire si l'on veut étudier de façon approfondie le devenir des métaux dans ce compartiment.

## **2. Mécanismes diagénétiques et compartiment sédimentaire**

---

Le sédiment est un compartiment complexe et relativement hétérogène formé d'eau, de matériaux détritiques, de composés minéraux et organiques (Power et Chapman, 1992). Sa composition est partiellement liée à la minéralogie des bassins versants et à la structure du couvert végétal régional. L'origine des dépôts constituant le sédiment peut être allochtone suite à l'érosion provoquée par des forçages externes (eau, vent...) et/ou autochtone suite à la précipitation de composés minéraux (carbonates, évaporites...) et organiques (fragment de végétaux supérieurs, organismes planctoniques morts...) (Ramade, 1998). Les différentes activités anthropiques peuvent induire, en outre, d'importantes modifications dans la composition du sédiment, essentiellement pour les éléments présents à l'état de traces.

### **2.1. Composition du sédiment**

Globalement, un sédiment présente une composition chimique relativement hétérogène dont les caractéristiques principales sont régies par la présence d'éléments majeurs : le calcium dans les carbonates, le silicium dans l'opale (boue à base de diatomées, par exemple), l'aluminium (accompagné de Mg, Ti, K, Na) dans les aluminosilicates et le fer et manganèse dans les sédiments à nodules polymétalliques. Parmi les éléments constitutifs dits « mineurs », les éléments nutritifs (nitrate, sulfate, phosphate, carbone organique...), les éléments métalliques présents à l'état de traces (naturels ou

anthropiques) et les contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides...) complètent la composition d'un sédiment (Garrivier, 1995).

Les débris de squelettes et coquilles animales ainsi que les composés minéraux constituent la partie inorganique du sédiment. En outre, les argiles, les silicates et les carbonates en sont les constituants majeurs répartis selon différentes tailles de particules (d'environ 0,1  $\mu\text{m}$  à plusieurs mm). L'autre phase solide du sédiment est constituée de la matière organique (protéines, lipides, sucres, acides humiques et fulviques...). Malgré le faible volume qu'elle occupe dans ce compartiment, elle n'en joue pas moins un rôle nutritif essentiel vis-à-vis des organismes benthiques microbiens et du macrobenthos. De même, du fait de la nature de ses sites d'adsorption, elle contrôle en partie la biodisponibilité des contaminants métalliques (Razak et al., 1996).

L'eau interstitielle représente entre 20 et 90% du volume des sédiments de surface mais ces pourcentages diminuent généralement avec la profondeur suite à la compaction des particules sédimentaires. La teneur en eau est également fonction de la texture du sédiment en lui-même : plus la porosité d'un sédiment est faible, moins il est riche en eau.

Cependant la colonne sédimentaire ne peut pas être simplement considérée comme un simple lieu d'accumulation de particules en présence d'eau avant leurs cimentations pour être transformées en des roches sédimentaires. En effet, la présence de carbone organique biodégradable et d'organismes benthiques (comme les bactéries sulfato-réductrices) va induire, dès l'interface eau-sédiment, des transformations biogéochimiques encore appelées diagenèse précoce et qui vont modifier, parfois de façon importante, la répartition des ETM dans les phases solide et liquide des sédiments.

## **2.2. La diagenèse précoce**

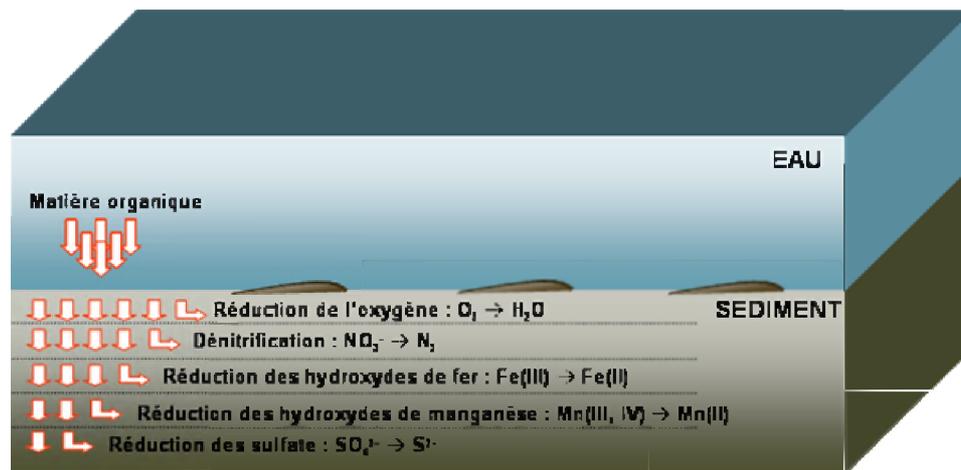
Les sédiments aquatiques constituent le piège ultime des particules qui transitent dans la colonne d'eau. Le matériel particulaire qui se dépose à l'interface eau-sédiment va induire des transformations biogéochimiques qui vont modifier la composition chimique du sédiment. Les processus de diagenèse sont complexes et variés et sont globalement dominés par deux phénomènes : la compaction et la cimentation. Le premier processus est physique : sous l'effet de la pression des sédiments sus-jacents, l'eau interstitielle est alors éliminée et les particules élémentaires restantes entrent plus facilement en contact. Le second processus est davantage chimique. La cimentation est un phénomène diagénétique responsable de la transformation du sédiment en roche : certains minéraux, en état de sursaturation dans les eaux interstitielles, peuvent précipiter et ainsi

contribuer à souder les particules élémentaires entre elles agissant comme une sorte de « colle ». Suite au dépôt de particules issues de la colonne d'eau, les sédiments jouent ainsi le rôle d'un réacteur biogéochimique dans lequel intervient une grande variété de mécanismes nommés diagenèse précoce. Cette dernière contrôle ainsi les cycles biogéochimiques du carbone et de nombreux autres éléments (tels que l'azote, le soufre et les métaux) induits par différents processus tels que des modifications biologiques (bioturbation et activités bactériennes) et chimiques (précipitation, redissolution).

### **2.2.1. Minéralisation de la matière organique et activité bactérienne**

La décomposition et l'enfouissement de la matière organique (MO) dans le sédiment sont des processus clés pour les cycles biogéochimiques. Le taux de décomposition de la MO et le réseau trophique bactérien sont intimement liés et constituent le moteur principal de la diagenèse précoce (Schultz et Urban, 2008). En outre, cette minéralisation du carbone organique particulaire (débris de phytoplancton par exemple) contribue à l'apport de carbone, de nutriments et d'énergie indispensable au métabolisme de ces organismes benthiques (Harvey et al., 1995). Différentes séquences d'oxydoréduction sont ainsi observées verticalement dans la colonne sédimentaire suite à la dégradation progressive de la MO (figure 5).

Dans les sédiments, nombre d'éléments existent à différents états d'oxydation. Leurs distributions dans les eaux interstitielles et les particules ainsi que leurs participations dans des processus biologiques peuvent induire un déséquilibre momentané dans le sédiment. Ainsi, la photosynthèse utilise la lumière pour produire une substance instable du point de vue thermodynamique : la matière organique. Le retour à l'équilibre sera obtenu en oxydant cette MO par l'intermédiaire d'accepteurs terminaux d'électrons (oxydants) et régi par l'activité bactérienne. Des facteurs thermodynamiques et cinétiques, la disponibilité de l'oxydant ainsi que la biodiversité bactérienne, vont induire une cascade verticale de réactions d'oxydoréduction : la minéralisation de la MO utilisera préférentiellement l'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé. Lorsque cet oxydant sera épuisé, le processus rédox se poursuivra en utilisant l'oxydant suivant. Au cours de la décroissance du potentiel d'oxydation, différentes espèces vont alors successivement s'oxyder : l'oxygène dissous, le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement le sulfate.



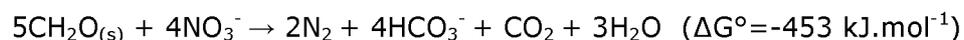
**Figure 5** : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments

**La respiration** – L'oxygène est le premier oxydant à être activement consommé dès l'interface eau-sédiment. Sa consommation utilisée pour la dégradation de la matière organique, également appelée respiration aérobie, est modélisée par la réaction suivante :



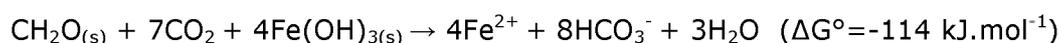
La profondeur de pénétration de l'oxygène dépend avant tout de la quantité de matière organique présente. Ainsi, dans les sédiments pélagiques dits profonds, la faible teneur en matière organique va limiter la consommation en oxygène qui sera alors présent sur plusieurs centimètres. En revanche, pour des sédiments peu profonds riches en matière organique (rivières, zones côtières subissant d'importants « upwellings »), l'oxygène est très vite consommé et disparaît souvent dès les premiers millimètres. L'énergie libérée lors de la première phase de décomposition de la MO conduit à l'intervention d'un autre oxydant, le nitrate.

**La dénitrification** – L'azote est apporté au sédiment principalement par le biais de la matière organique. Cet azote organique conduit, par hydrolyse, à la production de l'ion ammonium, qui à son tour, est oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. Si le milieu est réducteur, ce qui est généralement le cas dans les sédiments, le nitrate est réduit en azote gazeux par les bactéries dénitrifiantes. La réduction du nitrate s'accompagne d'une oxydation du carbone organique selon la réaction type suivante :



Dans les sédiments fluviaux, la dénitrification est souvent limitée aux centimètres supérieurs. Le nitrate est complètement réduit dès les 2-3 premiers centimètres étant donné le faible flux du nitrate de la colonne d'eau vers le sédiment.

**La réduction des hydroxydes de fer et de manganèse** – Sous la zone de réduction du nitrate, les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse sont les oxydants les plus puissants. Le fer et le manganèse sont présents dans le sédiment sous forme de minéraux composés d'un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes. L'avancement de la décomposition de la MO induit un déséquilibre des oxydes de manganèse (III et IV) et de fer (III). Ces derniers sont réduits sous forme d'ions libres  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , qui diffusent alors dans l'eau interstitielle. Il est à noter que les oxydes de fer jouent un rôle plus actif que celui joué par les oxydes de manganèse du fait de leur abondance dans le sédiment.

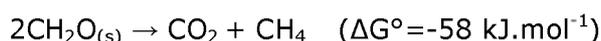


**La réduction du sulfate** – Mise à part la réduction à haute température dans les systèmes hydrothermaux, le sulfate est stable d'un point de vue thermodynamique. Il n'y a donc pas, ou pratiquement pas, de réduction purement chimique du sulfate dans le sédiment. Cette réduction est très majoritairement d'origine biologique, contrôlée par les bactéries sulfato-réductrices. Elle peut être formalisée par la réaction suivante :



La production de sulfure lors de la diagenèse précoce est souvent déterminante pour le devenir d'un certain nombre de métaux présents ou non à l'état de traces, comme Fe, Mn, Pb, Cd, Hg, Cu, As et Zn. L'étude du cycle du soufre dans les sédiments est donc primordiale lorsque l'on s'intéresse à la répartition des ETM dans les eaux interstitielles et les particules, ainsi qu'à leur biodisponibilité.

**La fermentation méthanique** – Ce processus ne se développe que suite à une catalyse biologique et dans des conditions géochimiques particulières dans le sédiment. La réduction du  $CO_2$  en  $CH_4$  domine dans les environnements d'eau douce. Le méthane apparaît dans les eaux interstitielles sous l'interface oxygène/anoxique. La fermentation peut être décrite de la manière suivante :



## 2. 2. 2. Le cycle du soufre

La chimie du soufre est très complexe, en partie en raison des nombreux degrés d'oxydation (entre -II et +VI) que peut avoir cet élément suivant les conditions chimiques et microbiologiques (tableau 1). La forme la plus oxydée est constituée des

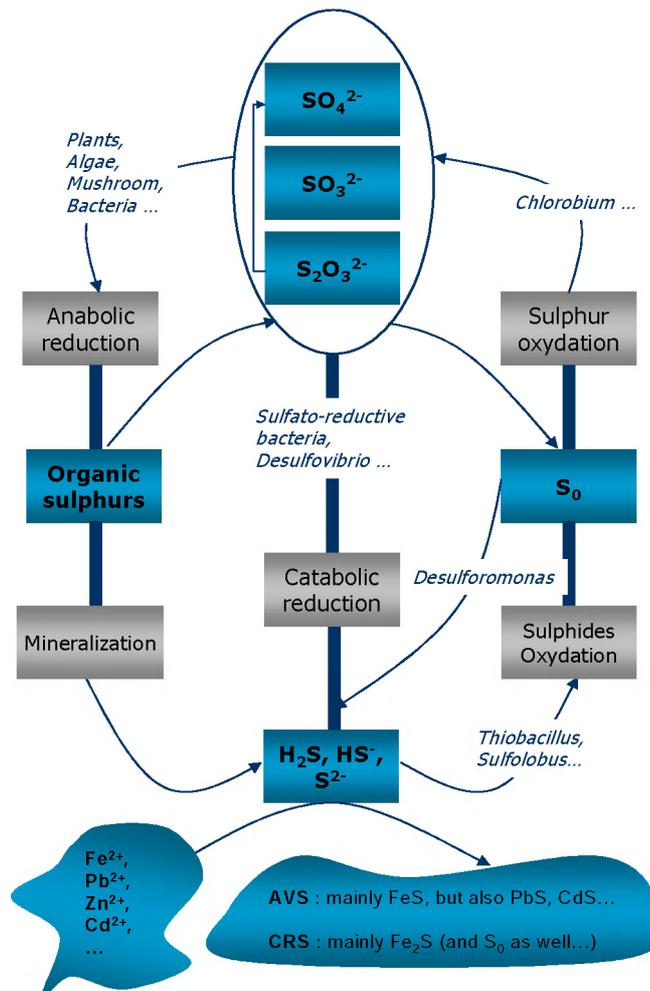
sulfates (degré +VI) qui sont majoritaires dans les eaux oxygénées. Les sulfures (degré -II) constituent la forme la plus réduite des composés du soufre. A l'état dissous, les concentrations en sulfures se répartissent en fonction du pH entre trois espèces ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  et  $\text{S}^{2-}$ ) dont la principale est  $\text{HS}^-$  dans le milieu naturel. Ils peuvent également être associés au soufre élémentaire pour former des polysulfures ( $\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_6^{2-}$ , ...). Ces derniers contribuent activement à la transformation des sulfures de fer en pyrite (Gagnon et al., 1995) de même qu'à la complexation des métaux présents à l'état de traces (Zn, Cd, Hg, Pb) [Boulègue et al., 1982].

**Tableau 1** : Principales espèces soufrées présentes dans le milieu naturel.

Composé soufré	Degré d'oxydation
S organique : <b>R – SH</b>	-II
Sulfure <b>H<sub>2</sub>S</b>	-II
Soufre élémentaire <b>S<sub>0</sub></b>	0
Thiosulfate <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	-II et +VI
Tétrathionate <b>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup></b>	+V et 0
Dioxyde de soufre <b>SO<sub>2</sub></b>	+IV
Sulfite <b>SO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	+IV
Sulfate <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	+VI

La première réaction qui démarre le cycle du soufre dans les sédiments fluviaux, estuariens et côtiers, est la réduction bactérienne (bactéries sulfato-réductrices) des sulfates présents dans la colonne d'eau. Ces bactéries étant anaérobies, l'absence d'oxygène est nécessaire pour la formation des sulfures. Ce cycle (figure 6) est complexe dans sa globalité puisqu'il comprend beaucoup de réactions intermédiaires. Par exemple, lors de l'oxydation de  $\text{H}_2\text{S}$ , de nombreux composés sulfurés sont produits. Il s'agit de composés oxydés ou réduits, chimiques ou biologiques : soufre élémentaire ( $\text{S}_0$ ), polysulfures ou polythionates, thiosulfates ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), et sulfites ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) [Jorgensen, 1982]. Ces intermédiaires se forment puis sont consommés (ou transformés) selon différents processus : respiration bactérienne et réduction en  $\text{H}_2\text{S}$ , oxydation chimique ou bactérienne, précipitation chimique (comme  $\text{FeS}$ ), métabolisme bactérien (fermentation inorganique) de  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{SO}_4^{2-}$ ...

Les transformations biogéochimiques du soufre dans le sédiment sont étroitement liées au cycle du fer et à celui d'autres ETM. Ainsi, une grande variété de sulfures de fer tels que la troillite ( $\text{FeS}$ ), la mackinawite ( $\text{FeS}_{1-x}$ ), la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) et la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) est formée (Morse et al., 1987 ; Rickard et Morse, 2005), directement par précipitation et parfois même par contact direct avec les parois des bactéries sulfato-réductrices (Rickard et Morse, 2005). Un des rôles majeurs de ces minéraux formés dans le compartiment sédimentaire est la part active qu'ils entretiennent avec la distribution des éléments présents à l'état de traces (Cd, Pb, Hg...).



**Figure 6 :** Cycle simplifié du soufre (communication personnelle)

On distingue deux grandes classes de sulfures inorganiques solides : les AVS « Acid Volatile Sulphides » et les CRS « Chromium Reducible Sulphur ». Les AVS sont les formes mal cristallisées et instables des sulfures de certains métaux de transition et sont facilement réoxydables. Parmi ces composés, on distingue notamment  $\text{FeS}_{\text{amorphe}}$ ,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ,  $\text{FeS}_{(1-x)}$  mais également  $\text{PbS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ... (Cooper et Morse, 1998 ; Rickard et Morse, 2005). Ces sulfures de fer sont facilement extractibles du sédiment à l'aide par exemple d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante

pendant 24h. Les CRS sont plus réfractaires et sont composés principalement par la pyrite ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ) et le soufre élémentaire. L'extraction du soufre présent dans ces composés (décrit plus en détails dans le chapitre 2), est réalisée à chaud et par réaction avec un réducteur fort, le chrome II.

La formation puis la précipitation des sulfures sous forme d'AVS et de CRS dans les sédiments anoxiques suivent des étapes et des cinétiques souvent complexes. Il existe divers facteurs susceptibles de limiter ou d'accélérer ces processus de formation : la quantité de matière organique métabolisable par les bactéries, la diffusion et la concentration des sulfates, la concentration et la réactivité du fer minéral, la production de soufre élémentaire, et finalement la bioturbation (Morse et al., 1997 ; Billon, 2001).

Trois rapports sont généralement utilisés afin d'expliquer les différents processus de sulfuration (Gagnon et al., 1995) : le rapport AVS/CRS, le degré de sulfuration (DOS) et le degré de pyritisation (DOP).

$$\frac{AVS}{CRS} = \frac{Fe_{AVS}}{Fe_{CRS}} \quad (E1)$$

$$DOS = \frac{Fe_{CRS} + Fe_{AVS}}{Fe_{CRS} + Fe_{réact}} \quad (E2)$$

$$DOP = \frac{Fe_{CRS}}{Fe_{CRS} + Fe_{réact}} \quad (E3)$$

Avec :

$Fe_{AVS}$  : concentration en fer calculée à partir de la teneur en AVS (en supposant que  $\text{FeS}$  est le composé majoritaire).

$Fe_{CRS}$  : concentration en fer calculée à partir de la teneur en CRS (en supposant que  $\text{FeS}_2$  est le composé majoritaire).

$Fe_{réact}$  : concentration en fer réactif dans le sédiment, généralement attaqué par une solution acide chlorhydrique de concentration molaire.

Le rapport  $\frac{AVS}{CRS}$  rend compte de l'évolution relative entre les **AVS** et les **CRS**. Gagnon et ses collaborateurs ont démontré en 1995 que le phénomène de pyritisation est rapide lorsque ce rapport est compris entre 0,3 et 1,6. Les degrés **DOS** et **DOP** apportent des renseignements sur les processus de formation des sulfures de fer et de la pyrite ainsi que sur les limitations de ces processus. Par exemple, une mauvaise réduction des sulfates ou une faible concentration en  $\text{Fe(II)}$  pourrait se traduire par un DOS faible équivalent à une faible production d'AVS.

Le cycle du soufre conduit donc à la formation de nombreux composés, et en outre les sulfures, qui sont des espèces actives dans les processus diagénétiques. La précipitation de ces derniers entraîne de nombreux ETM et les stabilités de ces nouvelles phases déterminent en grande partie le devenir de ces contaminants dans la matrice sédimentaire.

### **2.2.3. La bioturbation**

La bioturbation rassemble les processus de remaniement sédimentaire d'origine biologique, dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Le lien efficace et actif entre le mélange des sédiments superficiels et l'activité biologique benthique a été étudié en détails par Schmidt et al. (2007). En outre, l'utilisation de traceurs radioactifs a permis de montrer que le remaniement du sédiment de surface est principalement contrôlé par la quantité du flux particulaire – apport de la nourriture pour la faune benthique – en lien avec l'hydrologie et les saisons (Schmidt et al., 2007). Les activités de la macrofaune, que ce soit par le creusement de galeries ou de terriers, le fouissage ou encore l'ingestion de sédiment, vont ainsi modifier l'équilibre biogéochimique du sédiment parfois jusqu'à 10 cm de profondeur et en le réoxydant partiellement.

Toutes ces modifications entraînent en permanence des changements de propriétés physiques, biologiques et chimiques de la matrice sédimentaire. Ainsi, l'oxygénation du sédiment superficiel peut induire par voie de conséquence une diffusion de contaminants métalliques – au départ précipités sous forme de sulfures métalliques – vers la colonne d'eau (Mortimer et al., 1999). Notons également que le transfert d'éléments nutritifs engendré par les organismes fouisseurs modifie dynamiquement les processus de dénitrification (Gilbert et al., 1995).

### **2.2.4. Les transformations chimiques**

De nombreuses transformations chimiques entrent en jeu au sein de la colonne sédimentaire et contribuent activement à sa dynamique et à son évolution. Ces processus induisent nombre de réactions complexes entre la phase particulaire et la phase liquide.

***Les réactions de précipitation (ou de cristallisation)*** – elles sont décrites par un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase liquide, à un solide de structure régulière et ordonnée. Les différents processus qui déterminent la précipitation sont régis par plusieurs paramètres : d'une part la teneur en espèces dissoutes dans l'eau interstitielle et la colonne d'eau surnageante, d'autre part les mécanismes de genèse des

minéraux qui sont regroupés sous le terme de nucléation et finalement, la phase ultime concernant la croissance des cristaux.

La cristallisation suppose l'apport d'éléments dissous (ions, atomes,...) entrant en contact sous l'effet de réactions de surface (adsorption, nucléation en surface...). Il en résulte une combinaison de ces éléments dans un réseau cristallin. L'équilibre ou la cinétique de redissolution de ce précipité est gouverné principalement par l'apport d'espèces dissoutes en solution et d'une manière plus générale par les conditions hydrodynamiques du milieu.

Dans les sédiments, les réactions de précipitation sont nombreuses, variées et concernent un grand nombre d'espèces. D'une manière générale, les minéraux authigéniques qui sont fréquemment rencontrés sont les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux et les minéraux ferrifères (carbonates tel que la sidérite, oxydes tels que l'hématite ou les sulfures comme la pyrite). A ces réactions principales qui entraînent la précipitation de nombreux éléments, il faut ajouter les réactions de co-précipitation ou d'adsorption de certains métaux traces (Pb, Cd, Cu, Zn...).

**La (co)précipitation** – elle concerne les processus d'incorporation (ou de combinaison) de composés solubles présents dans l'environnement d'un cristal en formation. La solution n'est alors pas saturée en l'espèce co-précipitée. Il existe différents types de réactions dont **l'adsorption** de surface : ce phénomène est susceptible de causer une contamination d'autant plus importante que l'aire spécifique du précipité est grande. Dans le milieu naturel, des métaux tels que Cd, Pb, Zn ou Cu peuvent être adsorbés ou liés à un grand nombre de particules minérales telles que les oxydes de fer et de manganèse, les sulfures ou bien encore la matière organique. Finalement, les réactions de précipitation, d'adsorption et de (co)précipitation jouent un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces métalliques au sein du sédiment.

**Les réactions de recristallisation** – La recristallisation est une variation de la structure cristallographique d'un composé (sans modification de composition chimique). Thermodynamiquement, elle induit un gain de stabilité pour le composé cristallin considéré. On peut alors définir les polymorphes qui correspondent à des minéraux de même composition chimique mais ayant cristallisé dans des systèmes différents. L'exemple le plus connu est celui de la recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (rhomboédrique).

**Les réactions de dissolution** – la dissolution peut être considérée comme la réaction inverse de la précipitation. Ce processus est important car il contribue à la modification de la composition minéralogique d'origine. Par ailleurs, la redissolution contribue largement à la recristallisation de nouvelles phases, car elle permet la croissance rapide de nouveaux minéraux grâce au renouvellement des éléments en solution. C'est la réaction type qui affecte de nombreux minéraux dont tout particulièrement les silicates.

### 3. Sites d'étude

Une part importante des recherches réalisées au cours de ce travail (2005-2008) s'est inscrite dans 3 principaux programmes de recherche internationaux [STARDUST : Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies ; MICROMET : Microbial Diversity and Metal Fluxes in Contaminated North Sea Sediments ; et AURORA (Programme d'action Intégrée franco-norvégien supervisé par EGIDE)]. Les sites d'étude présentés ici (figure 7) correspondent donc à des stations de prélèvement préalablement choisies lors des montages de projets auxquels j'ai partiellement participé.

Les sites d'études du bassin de l'Escaut ont été principalement sélectionnés dans le cadre du programme STARDUST, programme européen INTERREG III réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale de l'Université de Bruxelles (VUB) et l'Institut pour la Mer (VLIZ) d'Ostende entre septembre 2005 et décembre 2008. Il a été principalement financé par la région Nord-Pas-de-Calais et la région Flamande ainsi que par l'Europe (FEDER : Fonds Européens de Développement Régional). Les objectifs visés étaient de comprendre et d'évaluer l'influence de la contamination des sédiments sur la qualité des eaux des canaux du nord de la France et dans le sud de la Belgique. Plus précisément, le développement et l'adaptation de récentes techniques de prélèvements (DET : Diffusive Equilibration in Thin films, DGT : Diffusive Gradients in Thin films ; et microélectrodes solides) ont été appliqués à l'étude des interfaces eaux-sédiments et des sédiments de surface sur des sites transfrontaliers franco-belges décrits ci-dessous.

Dans une moindre mesure, le programme d'échange AURORA entre la France et la Norvège, financé pour les années 2007 et 2008 par EGIDE vise à développer des échanges scientifiques et technologiques entre notre laboratoire Géosystèmes et le Département de Chimie Analytique et Environnementale de l'Université des Sciences et Technologies de Trondheim (NTNU). Le but premier de ce projet est le développement d'une station de mesure en continu des ETM présents dans la colonne d'eau du canal de

la Deûle aux environs de l'ancienne fonderie de plomb et de zinc METALEUROP. En outre, le développement d'électrodes solides (microélectrodes et électrode à amalgame Hg-Ag) a été réalisé au cours de cette collaboration et les résultats seront présentés au chapitre 2.



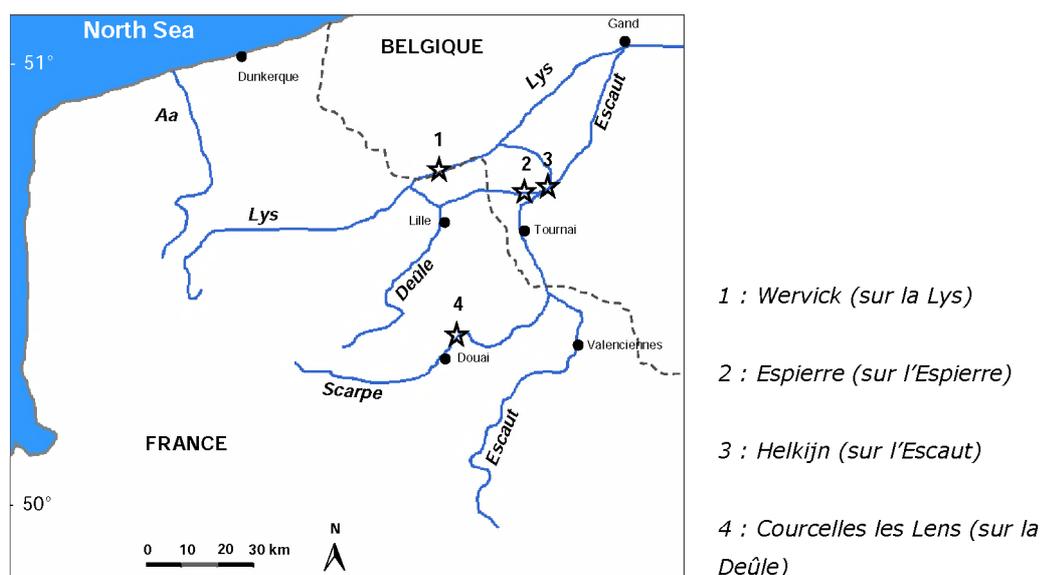
**Figure 7 :** Situation géographique de l'ensemble des sites étudiés dans le cadre de cette thèse

Bien que très différents des sites fluviaux du bassin de l'Escaut, les sites de la Mer du Nord sélectionnés dans le cadre du programme MICROMET ont également été pris en compte dans cette thèse de doctorat car les études menées sur ces stations marines visent à mieux comprendre les interactions complexes qui existent entre les polluants métalliques (Cd, Hg, Pb, Co, Ni...) et la communauté microbienne vivant dans les sédiments. Ce programme financé par le gouvernement fédéral belge, implique principalement le Laboratoire de Biologie Marine (ULB : Université Libre de Bruxelles), le Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale (VUB : Vrije Universiteit Brussel), le Laboratoire de Protistologie et d'Ecologie Aquatique (Université de Gand) et le laboratoire Géosystèmes (Université de Lille1). Enfin, dans le cadre du développement des sondes DGT sulfures et de collaborations régionales, nous avons également été amenés à travailler dans l'estuaire de la Canche qui possède des vasières riches en sulfures et facilement accessibles.

### 3.1. Le bassin de l'Escaut

Le bassin de l'Escaut, situé entre la France, la Belgique et les Pays-Bas, s'étend sur près de 21863 km<sup>2</sup> et compte environ 10 millions d'habitants, ce qui en fait le bassin versant ayant la plus forte densité de population en Europe avec en moyenne près de 458 habitants/km<sup>2</sup>.

Outre le développement d'une importante structure urbaine, ce bassin a également dû supporter une activité industrielle particulièrement forte. En effet, il est traversé par un réseau de cours d'eau et d'autoroutes extrêmement dense, qui a favorisé le développement d'une importante structure industrielle, et qui fait aujourd'hui de ce bassin le plus industrialisé d'Europe. Ce développement industriel a très vite contribué à l'augmentation de la contamination du milieu aquatique, due par exemple, aux besoins en eau des usines et au transport des matières premières sur les voies navigables. Rappelons que les études menées au cours du programme STARDUST avaient pour but de développer et d'appliquer de nouvelles technologies analytiques pour étudier de façon approfondie et à l'échelle millimétrique les mécanismes de la diagenèse précoce dans les sédiments superficiels et l'interface eau-sédiment. Une des questions posée dans ce projet était de savoir dans quelle mesure un sédiment contaminé pouvait jouer le rôle de puits et/ou de source pour les contaminants métalliques et organiques, vis-à-vis de la colonne d'eau sus-jacente. Les sites d'études décrits ci-après en détail se trouvent sur la Lys, l'Escaut, l'Espierre et finalement la Deûle (figure 8).



**Figure 8** : Sites d'étude du programme Interreg III.

### 3.1.1. La Lys

La Lys est une rivière qui prend sa source à Lisbourg (Pas-de-Calais) à une altitude de 100m. D'une longueur totale de 192 kilomètres, cette rivière transfrontalière, qui se situe sur les territoires français, wallon et flamand, parcourt ainsi près de 85 km en France et sert de frontière naturelle avec la Belgique sur 30 kilomètres (tableau 2). Le point de prélèvement, retenu pour son accessibilité, est situé dans la ville de Wervick dans un bras mort de la rivière où l'activité nautique est limitée à la plaisance, et uniquement en période estivale (Figure 9).

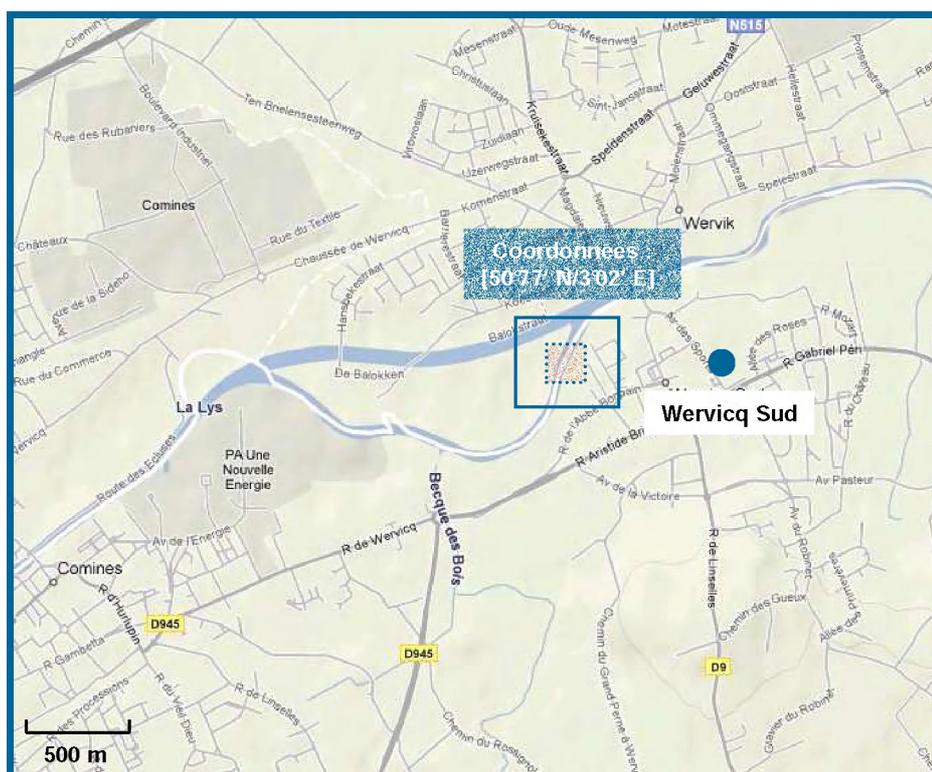


Figure 9 : Localisation du point de prélèvement à Wervick sur la Lys

Tableau 2 : Tableau des principales caractéristiques des sites du programme STARDUST

Nom	La Lys	L'Escaut	La Deûle
Longueur (km)	195	430	68
Débit moyen ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	29 [à Gand]	161 [à Lillo (B)]	8 [à Wambrechies (F)]
Pays traversés	France, Belgique	France, Belgique, Pays-Bas	France
Source	Lisbourg (Pas-de-Calais)	Gouy (Aisne)	Souchez (Pas-de-Calais)
Embouchure	L'Escaut	Mer du Nord	La Lys
Surface du bassin ( $\text{km}^2$ )	3910	21860	1071

### 3.1.2. L'Escaut

L'Escaut prend sa source près de Gouy dans le nord de la France (Aisne, 02). La source se situe sur le plateau de Saint Quentin à 95 m au dessus du niveau de la mer. L'Escaut traverse ensuite le Nord de la France, la Wallonie, la Flandre et les Pays-Bas pour finalement déboucher dans la Mer du Nord à hauteur de Flessingues (Pays-Bas). Ce fleuve, long de 430 km, forme un bassin versant s'étalant sur 21860 km<sup>2</sup> (tableau 2, figure 10). La population, estimée autours de l'Escaut, compte près de 10 millions d'habitants ce qui en fait une zone fortement industrialisée.



**Figure 10** : Localisation des points de prélèvements d'Helkijn (A) et de l'Espierre (B)

Ainsi, il n'est pas surprenant d'observer une forte contamination d'origine métallique et organique issue du développement industriel et urbain [(l'Escaut est l'un des fleuves les plus pollués d'Europe (Baeyens, 1998 ; Danis et al. 2004)]. Le point de prélèvement (figure 10, point A) est situé au niveau de l'écluse d'Helkijn à la confluence entre le canal de l'Espierre et l'Escaut.

### 3.1.3. Le canal de l'Espierre

Le canal de l'Espierre a été construit de 1840 à 1843 pour servir jusqu'à l'Escaut, de prolongement au Canal de Roubaix, alors en projet. La jonction de la Deûle à l'Escaut par

ces deux voies d'eau devait mettre en communication directe Roubaix, Tourcoing, Lille, et par les affluents tout l'ensemble des départements les plus peuplés et les plus industriels de France, avec les houillères et les marchés de la Belgique jusqu'à Anvers. Le point de prélèvement retenu est situé dans la ville de Spierre en Belgique. Il se situe à 30 mètres en amont de l'embouchure du canal de l'Espierre avec l'Escaut (figure 10, point B).

### 3.1.4. La Deûle et le site Métaeurop

La Deûle qui est située dans le bassin hydrographique de l'Escaut, est l'un des affluents majeurs de la Lys. Cette rivière, longue d'environ 68 km avec un débit moyen de  $8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  à Wambrechies, prend sa source à Souchez (Pas-de-Calais) et traverse ensuite successivement les villes de Douai et Lille avant de se jeter dans la Lys à hauteur de Deulemont. Ce cours d'eau longe de nombreuses zones d'activités industrielles et commerciales soumettant ce milieu aquatique à de fortes pressions anthropiques (notamment les usines sidérurgiques du nord de la France et de la Belgique). Le site d'étude choisi ( $50^{\circ}25' \text{ N}/03^{\circ}01' \text{ E}$ ) est situé dans une zone fortement polluée par l'activité sidérurgique entretenue durant plus d'un siècle par l'usine Métaeurop (Figure 11).

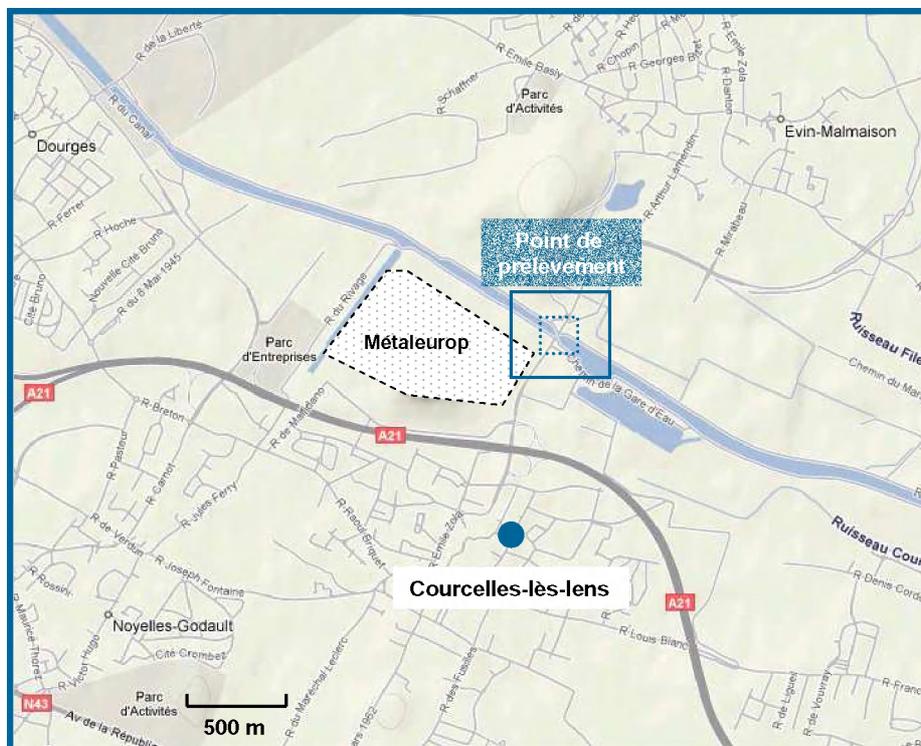


Figure 11 : Localisation du point de prélèvement de la Deûle

Situé à Noyelles-Godault, Métaleurop était un groupe européen spécialisé dans la production, la transformation et la valorisation du zinc, du plomb et des métaux spéciaux (germanium et indium). Le savoir-faire de Métaleurop se situe dans la production de métaux à partir de minerais, la valorisation des résidus industriels et la commercialisation des métaux et produits dérivés. Fermée depuis 2003, cette usine y était implantée depuis 1894. Elle était l'une des plus grosses fonderies de plomb d'Europe avec une production annuelle de 170000 tonnes en 1995. Son activité, classée Seveso 2, a généré une pollution historique reconnue par les autorités. La DRIRE présente par exemple dans un de ses rapports de 2003 un rejet de 80 tonnes de plomb, sous forme de poussière, dans l'air entre 1998 et 2002. Depuis le mois de janvier 2003, l'entreprise a déposé le bilan mais un appel d'offre a été lancé pour entreprendre la dépollution du site. SITA France, filiale de SUEZ Environnement, s'est engagé à travers le projet AGORA à décontaminer le site et à en faire un centre de tri et de valorisation des déchets. Ce site constitue donc un point de comparaison intéressant avec les autres sites du programme STARDUST 2 du point de vue de sa forte contamination en métaux.

### **3.2. La Mer du Nord**

La mer du Nord est une mer épicontinentale de l'océan Atlantique, située au nord-ouest de l'Europe, et qui s'étend sur une superficie d'environ 575 000 km<sup>2</sup>. Cette mer possède peu de zones profondes de plus de 100m. Les profondeurs moyennes rencontrées dans sa partie méridionale sont de l'ordre de 40 m. Du fait de sa proximité avec huit pays (dont la France et la Belgique), la Mer du Nord est un écosystème sensible soumis à de fortes pressions par les activités anthropiques comme la pêche, l'exploitation des sables et de graviers, la navigation maritime, l'exploitation pétrolière et gazière, le tourisme...

Les stations de prélèvement dans ce site ont été choisies dans le cadre du programme MICROMET dont le but est l'étude de l'interaction entre la biodiversité bactérienne benthique et la contamination métallique. Trois types de stations ont tout d'abord été sélectionnés pour la première année du programme MICROMET : (i) 3 stations sableuses (DCG, 435, 330), faiblement polluées et ayant un apport en matière organique faible ont été sélectionnée à titre de « stations témoins » (figure 12) ; (ii) 3 stations (700, 140, 130), composées de sédiments fins proches de la côte belge et fortement impactées par les activités anthropiques. Ces stations subissent l'action d'« upwellings » importants (caractérisés en outre par l'apport de nutriments) qui se caractérisent par des blooms printaniers conséquents. L'activité diagénétique y est donc importante ce qui, corrélée à la contamination métallique, constitue des sites d'études privilégiés pour le programme MICROMET ; et (iii) 3 stations intermédiaires composées d'un mélange de sable et de

sédiment fins. Finalement aux vues des résultats, seules 2 stations composées de sédiment fin ont été retenues la 2<sup>ème</sup> année du programme pour réaliser un suivi saisonnier.

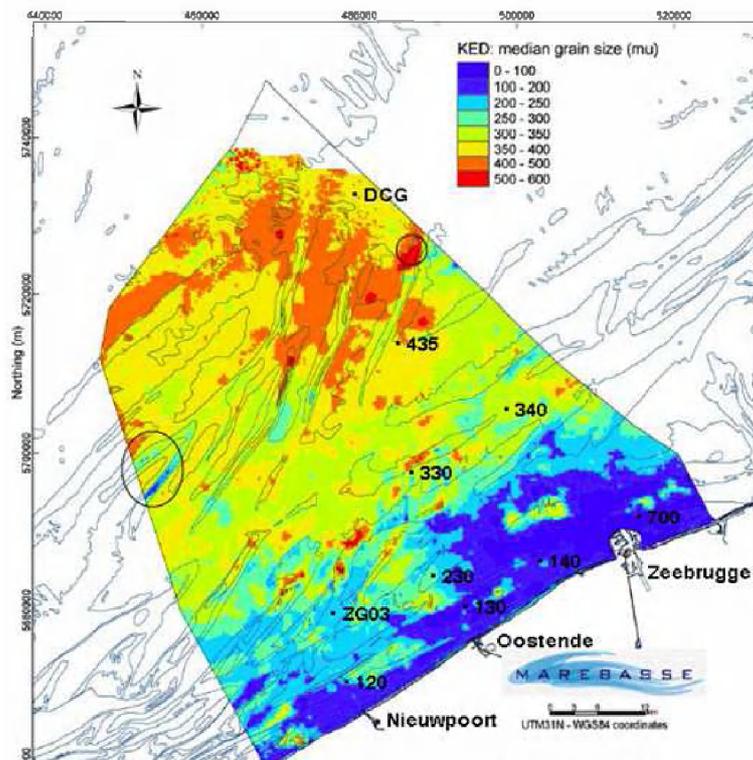
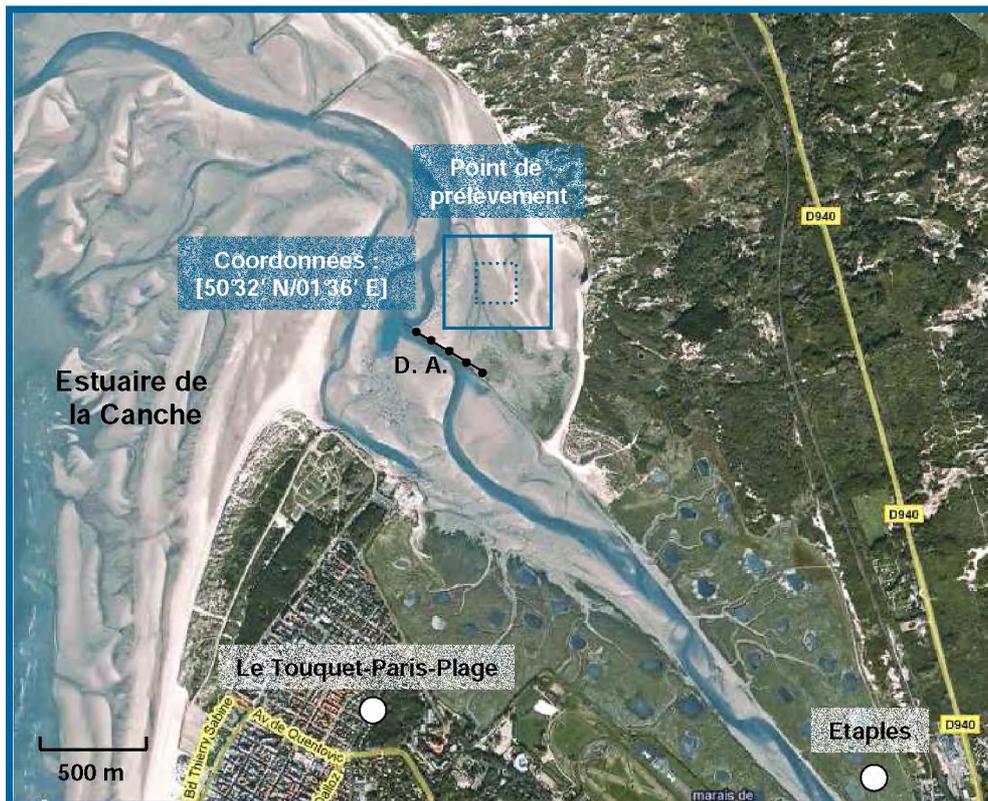


Figure 12 : Localisation des points de prélèvement en Mer du Nord

### 3.3. L'estuaire de la Canche

De part sa morphologie, l'estuaire de la Canche est le plus typique des estuaires « picards », c'est-à-dire une zone en engraissement ou poulier au sud opposée à une rive nord en érosion ou musoir. Sa forme est celle d'un entonnoir de 2 km de large sur 4 km de profondeur. Sa structure en " poulier " et " musoir " est due à l'action des courants marins ; au sud, le poulier s'épaissit et se fixe par l'accumulation du sable fin et des sédiments transportés due à la dérive littorale ; au nord, le musoir recule sous l'action des vagues. Classé en Réserve Naturelle depuis 1987, l'estuaire de la Canche est constitué de vastes dunes en bordure littorale (dunes sèches ou humides, ouvertes ou boisées) et d'une partie maritime.

L'estuaire de la Canche est considéré comme moins sauvage que ceux de l'Authie et de la Somme en raison de la proximité de trois communes (Étaples, le Touquet et Montreuil) et d'un aérodrome. Les prélèvements ont été effectués sur la vasière nord de l'estuaire, protégée par une digue artificielle (DA ; voir figure 13), en face de la pointe du Touquet. L'étude réalisée sur ce site concerne l'intercomparaison de la technique DGT-AgI avec d'autres méthodes de caractérisation des sulfures dissous dans les eaux interstitielles de la colonne sédimentaire.



**Figure 13** : Localisation du point de prélèvement de la Canche

## 4. Conclusion

Les sédiments aquatiques sont le siège de transformations biogéochimiques importantes (diagenèse précoce) dont la principale réaction est la minéralisation de la matière organique par les bactéries. Pour ce faire, celles-ci consomment les différents accepteurs d'électrons présents dans les sédiments en débutant d'abord par l'oxygène puis le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et enfin le sulfate. Le milieu, devenant anoxique, provoque une redistribution des ETM entre les phases solide et liquide du sédiment via des réactions d'oxydoréduction, de complexation, d'adsorption ou encore de redissolution/précipitation. Cette répartition des ETM dans le sédiment (spéciation),

induit des niveaux de toxicité différents ainsi que des biodisponibilités variables vis-à-vis des organismes aquatiques.

Plus particulièrement, la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices produit des sulfures qui sont soit réoxydés (notamment lors de la bioturbation) soit précipités avec des ETM pour former deux classes principales de minéraux : les AVS (Acid Volatile Sulphides) et les CRS (Chromium Reducible Sulphur). La plupart des sulfures métalliques formés sont stable (CdS, PbS, ZnS...) ce qui induit par conséquent un contrôle de la mobilité et de la toxicité de ces ETM nouvellement piégés dans le sédiment. Néanmoins, un excès de sulfures dans les eaux interstitielles peut provoquer une certaine toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques.

La diagenèse précoce a essentiellement été étudiée dans les sites d'Helkijn, de Wervick et de l'Espierre, choisis dans le cadre du programme STARDUST. Le piégeage des ETM par les sulfures nouvellement produits y a notamment été suivi. Les sites de la Deûle, de la Canche et de la Mer du Nord nous ont permis de tester de nouveaux outils analytiques (diffusion sur gel et techniques électrochimiques) indispensables aux mesures in situ dans le sédiment.

L'étude des processus biogéochimiques à l'interface eau-sédiment a demandé la réalisation de nombreux prélèvements. Ces échantillonnages de sédiment, nécessitant un certain nombre de précautions et notamment la préservation de l'anoxie, sont décrits au chapitre 2 ainsi que l'ensemble des techniques analytiques nous ayant permis de mesurer les teneurs en ETM et sulfures dans les sédiments.

---

# CHAPITRE 2

---

## PRELEVEMENTS ET METHODES ANALYTIQUES

Le sédiment et son interface avec la colonne d'eau représentent un système complexe dans lequel de nombreuses réactions biogéochimiques se déroulent pour tendre vers un équilibre susceptible d'évoluer à la moindre modification physico-chimique, modification que l'on rencontre nécessairement lors des prélèvements d'échantillons. Ces derniers censés être représentatifs du milieu naturel, sont ainsi souvent considérés comme un des maillons les plus faibles de la chaîne analytique. Ainsi, la multiplication des étapes avant l'analyse accroît progressivement les risques de contamination de l'échantillon prélevé, affectant ainsi la concentration réelle mais également la répartition d'une espèce dans l'échantillon.

Dans ce chapitre, après avoir rappelé succinctement les précautions à prendre durant l'échantillonnage, nous nous focaliserons sur les différents types de prélèvement de sédiment, d'abord ex situ, c'est-à-dire par carottage puis dans la suite du chapitre in situ par une description approfondie de la technique de diffusion sur gel, les DET (Diffusive Equilibration in Thin films) et les DGT (Diffusive Gradients in Thin films). Enfin, le traitement, la séparation des différentes phases et l'analyse des paramètres physico-chimiques seront abordés.

### **1. Echantillonnage à l'interface eau-sédiment**

---

L'étude de la colonne sédimentaire représente parfois un défi tant la matrice est complexe dans sa composition. Comme il a déjà été mentionné dans le chapitre 1, le sédiment est constitué d'une phase solide et d'une phase liquide en étroite interaction l'une et l'autre. La phase solide est composée de diverses formes de minéraux plus ou moins réactifs (silices, argiles, carbonates, oxydes, sulfures métalliques...), de matière organique, et d'organismes vivants ou en dégradations (plantes, coquilles, bactéries...). La phase liquide, pour sa part, contient divers composés organiques (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides, lignines...) et inorganiques (sulfures, cations métalliques, orthophosphates, hydrogénocarbonates...) dissous et/ou sous forme colloïdale. Ce système biphasé peut très vite évoluer sous l'influence de nombreux

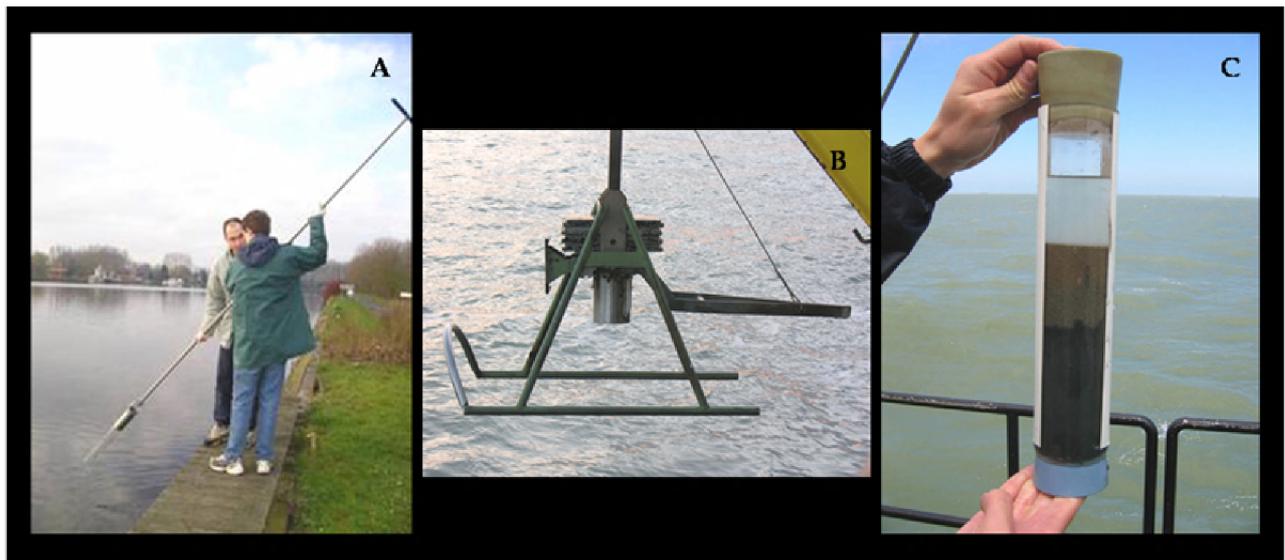
forçages extérieurs résultant d'un déséquilibre solide/liquide. Les perturbations liées au prélèvement peuvent affecter en outre la spéciation des espèces présentes dans l'échantillon. Par exemple, une modification de l'anoxie initiale, de la température ou du pH au cours du traitement peut rapidement conduire à des résultats qui ne refléteront pas la réalité du milieu sédimentaire analysé. De plus, la présence d'organismes vivants peut modifier considérablement la répartition des nutriments comme le nitrate et le phosphate. Enfin, la compaction et la pression peuvent agir sur la répartition spatiale des espèces présentes à différentes profondeurs du sédiment.

Il est donc aisé de comprendre l'intérêt de réaliser un prélèvement en adéquation avec l'information que l'on veut atteindre. Les précautions requises pour une analyse granulométrique sont largement moins draconienne que celles que l'on doit prendre pour la réalisation d'un profil en sulfures dissous qui nécessite une atmosphère inerte lors du découpage de la carotte. Enfin, le choix du mode d'échantillonnage est intimement lié à la nature du site. Selon son accessibilité, on préférera un échantillonnage par carottier manuel, par carottier automatique ou par plongée.

### **1.1. Echantillonnage dans les rivières et canaux**

Lors de nos diverses campagnes, quatre carottes sédimentaires sont réalisées pour chaque point d'étude à l'aide d'un carottier manuel constitué de tubes en polyéthylène de 40 cm de long et de 7 cm de diamètre. Les quatre prélèvements sont réalisés dans un périmètre aussi restreint que possible de manière à s'affranchir de l'hétérogénéité du sédiment. Lorsque le site le permet, le carottage est réalisé à partir de la berge grâce à un système de tiges reliées au carottier lui-même (figures 1A et 1C), ou si le sédiment est découvert, directement avec des tubes en polycarbonate (cas de l'estuaire de la Canche). D'autres carottages ont été effectués par plongée ou à partir d'une barge lorsque l'accessibilité du site était réduite. Enfin, pour les carottes prélevées dans la Mer du Nord, un carottier de type Reineck a été utilisé (figures 1B et 1C).

Le premier des 4 tubes, percé de trous latéraux espacés de 1 à 2 cm (et obstrués avant le prélèvement), sert à la mesure du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur. La deuxième carotte prélevée permet, dans un second temps, la mesure de l'oxygène dissous à l'interface eau-sédiment. Cette carotte requiert beaucoup de précautions lors de sa manipulation afin de limiter au maximum la perturbation de l'interface. Toutes ces premières mesures sont réalisées sur le terrain, immédiatement après l'échantillonnage.

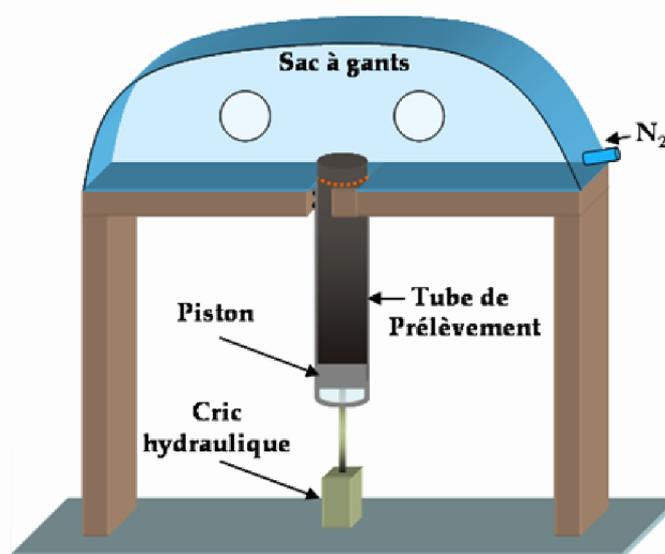


**Figure 1** : Photos des différents types de prélèvement. A : Carottier manuel ; B : Carottier Reineck et ; C : carotte de sédiment

### 1.1.1. Découpage des carottes sédimentaires

Les deux autres carottes sédimentaires prélevées sont découpées en tranches de 2 cm sous atmosphère inerte à l'aide du dispositif présenté figure 2. Il consiste en une table percée en son centre d'un trou équivalent au diamètre externe de la carotte à découper et surmontée d'un sac à gant rempli de diazote. Les tubes contenant les carottes sédimentaires sont alors introduits dans l'ouverture prévue à cet effet. Finalement un cric hydraulique, installé sous le piston (qui sert au départ de bouchon), permet d'extruder progressivement le sédiment dans le sac à gant en préservant l'anoxie initiale du milieu sédimentaire (l'oxydation des phases réduites comme les sulfures est alors évitée ; Leventhal et Taylor, 1990). Ces deux carottes, tout comme les autres prélèvements, sont directement traitées sur le terrain afin d'éviter les artefacts liés au compactage lors du transport (figure 2).

Chaque tranche de sédiment ainsi découpée dans le sac à gants est ensuite répartie dans des godets de centrifugation afin de réaliser une extraction de l'eau interstitielle du sédiment et dans des seringues dépourvues de leur partie supérieure mais fermées hermétiquement à l'aide d'un bouchon (pour la mesure des AVS et CRS).



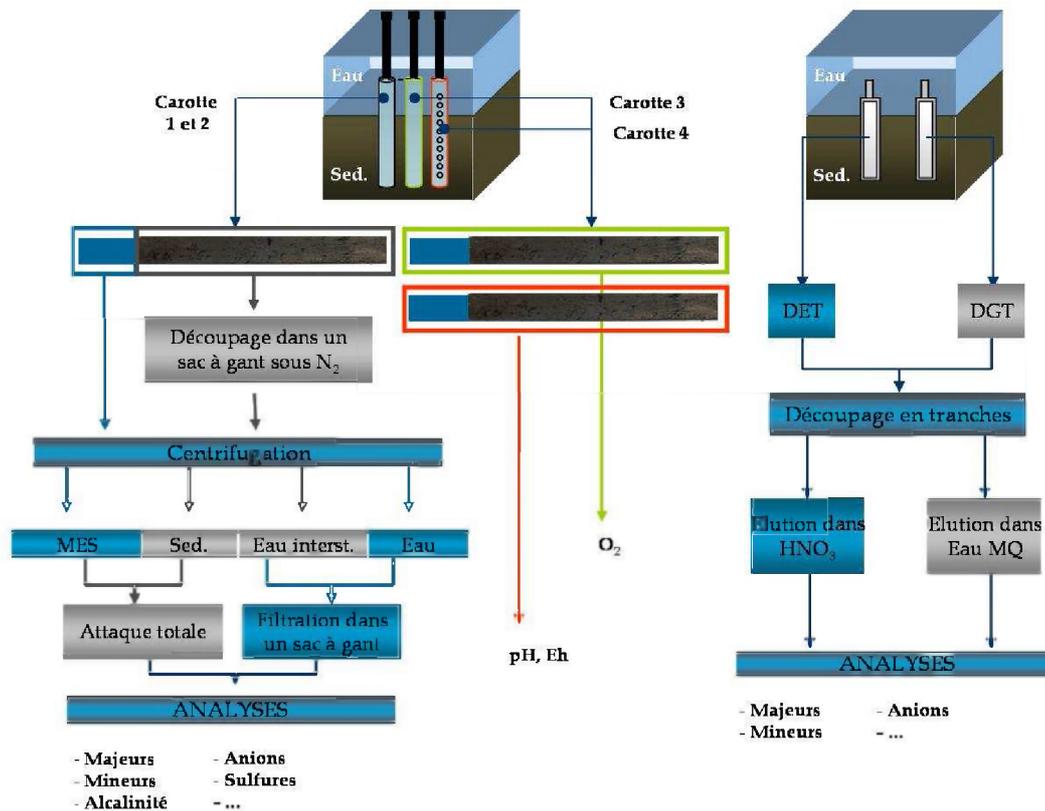
**Figure 2 :** Dispositif de découpe des carottes sédimentaires sous atmosphère contrôlée

Notons que chaque flacon, utilisé pour la réception et la conservation du sédiment, est initialement purgé à l'azote. Une fois le découpage effectué, les échantillons sont conservés, jusqu'au retour au laboratoire, dans une glacière à la température de 5°C afin de minimiser au maximum les modifications biologiques et chimiques.

### 1.1.2. Traitement des échantillons

De retour au laboratoire, les seringues contenant une partie du sédiment sont immédiatement congelées alors que chaque godet est centrifugé pendant 20 minutes à 3000 tr.min<sup>-1</sup> à la température mesurée in situ. L'eau surnageante est ensuite filtrée sous azote à l'aide de seringues munies de filtres en acétate de cellulose (taille de pore : 0,45µm) puis répartie dans plusieurs tubes. Une partie de cette eau, acidifiée par ajout de 100 µL d'acide nitrique concentré (Merck ; suprapur) pour 20 ml d'eau puis conservée à 5°C, est utilisée pour le dosage des éléments majeurs et mineurs. Les autres fractions, non acidifiées et congelées à -18°C, sont utilisées rapidement pour le dosage de l'alcalinité, des anions et des sulfures dissous.

La phase solide restant dans le godet de centrifugation est ensuite séchée sous hotte à flux laminaire puis broyée à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Ce nouvel échantillon permettra d'atteindre les teneurs en éléments majeurs et mineurs dans la phase solide ainsi que le taux de carbone et d'azote organiques particuliers (figure 3).



**Figure 3** : Schéma conceptuel de l'échantillonnage et du traitement d'un sédiment

Enfin, notons que l'ensemble du matériel (tubes, flacons, outils de découpage...) susceptible d'être en contact direct avec l'échantillon, de l'étape de prélèvement jusqu'à celle de l'analyse, subit une phase de nettoyage en milieu acide nitrique dilué (24 h) puis une phase de rinçage à l'eau Milli-Q (12h) avant séchage sous hotte à flux laminaire. Le matériel est ensuite stocké sous plastique jusqu'à utilisation. L'intérêt principal de ces étapes de nettoyage est d'éliminer les métaux susceptibles d'être adsorbés sur les parois du matériel.

## 1.2. Echantillonnage en milieu marin

Lors des recherches menées au cours de cette thèse, certaines études se sont déroulées en Mer du Nord, un site où la stratégie d'échantillonnage diffère de celle appliquée en rivière. Les prélèvements ont nécessité l'utilisation d'un carottier de type Reineck (figure 1B) dont est équipé le navire océanographique « Zeeleuw » qui nous a servi pour nos diverses campagnes océanographiques. Ce carottier est composé d'un tube métallique (30 cm de hauteur pour 15 cm de diamètre) équipé d'un système de fermeture automatique déclenché par l'envoi d'un message. Ce type de carottier permet d'échantillonner l'interface eau-sédiment, idéal pour les études réalisées dans le cadre du

programme MICROMET. Des sous-carottages avec des tubes en polyéthylène (15 cm de hauteur pour 7 cm de diamètre, épaisseur du tube : 2mm) ont été par la suite réalisés.

Les prélèvements par carottage permettent donc d'obtenir des profils de concentration en espèces dissoute et solide dans les sédiments des environnements fluviaux et marins. Néanmoins, ce type d'échantillonnage, le plus couramment utilisé, peut engendrer un certain nombre d'artefacts liés en outre à la multiplication des étapes post-prélèvements mais aussi au transport et à la conservation des échantillons. Ainsi, le développement d'outils de prélèvement in situ s'est révélé être une bonne alternative pour s'affranchir d'un certain nombre de ces problèmes. La technique des gels diffusifs (DET et DGT), décrite ci-dessous, est une de ces méthodes que j'ai utilisées au cours de ce travail de recherche.

## **2. Les gels diffusifs DET et DGT**

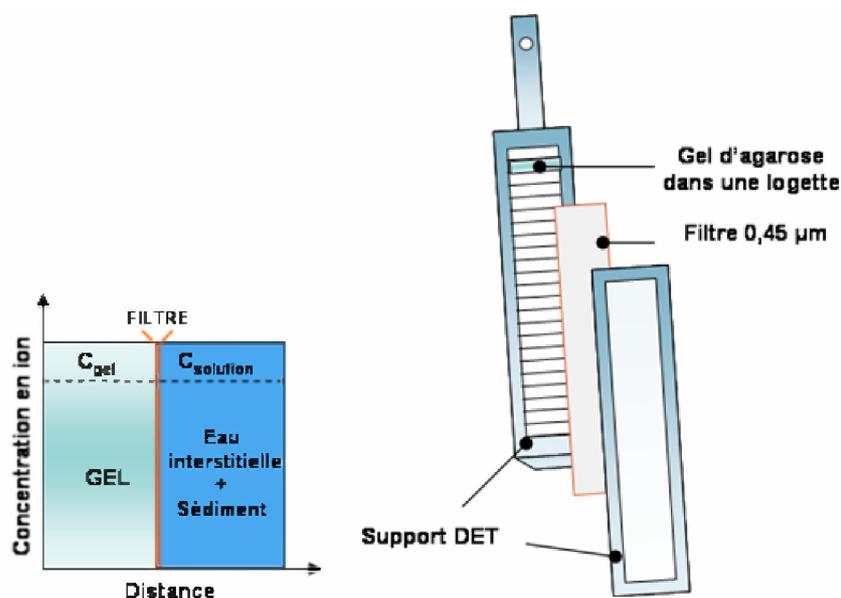
---

Les techniques DET (Diffusive Equilibration in Thin films) et DGT (Diffusive Gradients in Thin films) ont été développées au cours des années 1990 par Davison et ses collaborateurs (Davison et al., 1991 ; Davison and Zhang, 1994) et sont de plus en plus utilisées pour l'analyse des métaux dans les eaux interstitielles (Docekalova et al., 2002 ; Fones et al., 2004 ; Zhang et al., 2002 ; Gao et al., 2007). Elles sont basées sur la diffusion d'espèces à travers une épaisseur de gel (DET) suivie éventuellement de leur adsorption sur une résine (DGT). Ces techniques présentent l'avantage de réaliser des prélèvements in situ de certains composés dissous et des profils verticaux de concentration avec une résolution de l'ordre du millimètre. Enfin, ces deux méthodes d'échantillonnage couplées à différentes techniques d'analyses (ICP-AES, ICP-MS et chromatographie ionique) permettent la mesure d'un grand nombre d'espèces dissoutes tels que des éléments métalliques et des nutriments.

### **2.1. La technique DET**

La technique DET est basée sur l'obtention d'un équilibre entre un hydrogel constitué d'agarose et une solution aqueuse (eau surnageante ou eau interstitielle) [figure 4]. Cet équilibre, qui est obtenu par diffusion des espèces à travers de la membrane (filtre en acétate de cellulose) et du gel, est atteint en quelques heures selon la nature du milieu et l'épaisseur du gel. Ce dernier est ensuite découpé, élué en phase aqueuse et l'éluât est analysé ce qui permet finalement de calculer les concentrations en espèces présentes dans la solution aqueuse de départ. Ce gel, dont la taille de pore est de l'ordre de 20 nm,

permet le dosage de la fraction totale dissoute comprenant la partie labile mais également certains complexes organiques.



**Figure 4 :** Principe de la technique DET et support (pour le sédiment) des gels d'agarose utilisé pour l'étude de l'eau surnageante et de l'eau interstitielle

A l'origine des DET, les sondes étaient réalisées à l'aide d'un gel en polyacrylamide qui était coulé en une seule pièce sur le support. Cette technique permettait certes la mesure d'un grand nombre d'espèces dissoutes allant des métaux (Fe, Mn...) jusqu'aux anions (chlorure, nitrate, sulfate...) (Davison et al., 1991 ; Krom et al., 1994 ; Mortimer et al., 1998), mais elle était fortement limitée par des phénomènes de diffusion verticale. Pour résoudre ce problème, un nouveau type de support a été conçu avec des compartiments permettant de supprimer ce phénomène de diffusion (DGT Lancaster Research Ltd., Fones et al., 1998). Le gel en polyacrylamide initialement utilisé a également été remplacé par un gel d'agarose plus facile à manipuler et pouvant être coulé directement dans les logettes.

Ce gel est préparé à partir d'une solution aqueuse d'agarose (PROLABO) à 1,5% en mélangeant la masse d'agarose prédéterminée à une eau ultra pure (MilliQ) portée à 80°C dans un bain marie. Cette solution se gélifie par refroidissement en dessous de 36°C.

Pour disposer ce gel sur la sonde DET, il suffit de réchauffer la solution, précédemment préparée, dans un bain-marie. Cette dernière solution, limpide, est répartie à l'aide d'une pipette dans les différentes logettes du support (75 logettes de 25µL réparties sur une hauteur de 15 cm) en veillant à ce qu'il n'y ait aucun contact gel-gel entre les différents compartiments. Lorsque la gélification est atteinte, une membrane en acétate de

cellulose ( $\varnothing=0,45\mu\text{m}$ ) est déposée à la surface des compartiments afin d'éviter le contact entre le gel et les particules sédimentaires.

Avant le déploiement dans un sédiment, cette sonde DET est plongée, pendant 24 heures, dans une solution de NaCl à 0,01 mol/L et purgée en continu avec du diazote afin d'évacuer l'oxygène dissous présent dans le gel. Cela permet d'éviter d'éventuelles oxydations d'espèces réduites (notamment  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ) présentes dans les sédiments et les eaux interstitielles lors de l'insertion de la sonde. En outre, lors de son déploiement, la sonde ne doit pas rester en contact avec l'oxygène de l'air plus de 15 s (Davison et al., 1994).

Le temps de mise à l'équilibre du gel avec le milieu extérieur a été estimé à quelques heures par Harper et al. (1997) lors d'un déploiement dans le milieu naturel. Par précaution, nous avons opté pour un temps d'équilibre de 24 h lors de nos différentes utilisations des sondes DET sur le terrain. La sonde est ensuite retirée du sédiment et conservée sous atmosphère humide avant d'être rapidement traitée dès le retour au laboratoire.

Après avoir ôté la membrane protectrice, le gel de chaque compartiment est délicatement prélevé, pesé (environ 25  $\mu\text{g}$ ) puis introduit dans un tube de 1,5 ml contenant 1 ml d'une solution d'acide nitrique molaire Suprapur. L'élution s'effectue pendant au moins 24 h afin de désorber toutes les espèces présentes dans chaque gel. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES ou par ICP-MS. Cependant, cette élution d'une pièce de gel d'environ 25  $\mu\text{L}$  dans 1 ml de solution d'acide, entraîne une dilution des espèces d'un facteur d'environ 40 et nécessite donc souvent de coupler cette technique avec des appareils d'analyse performants comme l'ICP-MS. D'autre part, l'emploi de 1 ml d'eau Milli-Q lors de la phase d'élution à la place de l'acide nitrique suffit à extraire les anions du gel. La solution peut alors être analysée par chromatographie ionique pour déterminer les teneurs en anions (notamment les chlorures, nitrates, sulfates et phosphates).

En conclusion, les sondes DET permettent de réaliser, in situ, des profils de concentrations en espèces dissoutes avec une très haute résolution de l'ordre de 2 mm. Néanmoins, l'utilisation de telles sondes dans le milieu sédimentaire est souvent limitée par les dilutions nécessaires avant l'analyse, dilution qui conduisent souvent à des concentrations non détectables par les techniques analytiques disponibles.

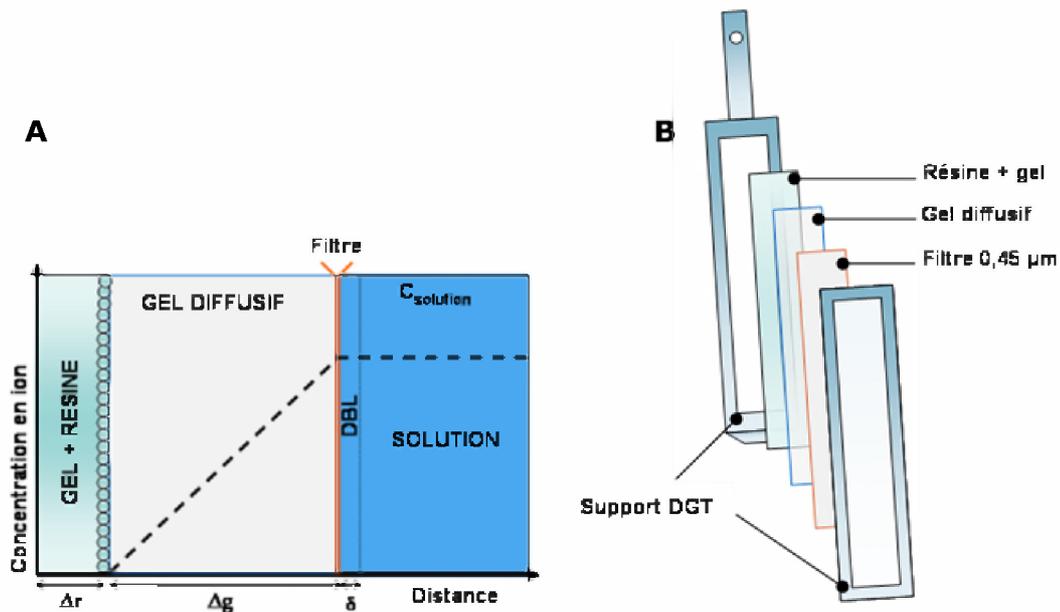
## 2.2. La technique DGT

Afin d'approcher la fraction la plus labile des métaux présents dans l'eau, c'est-à-dire probablement la plus « biodisponible », une seconde technique de diffusion sur gel appelée DGT (Diffusive Gradients in Thin films) a été proposée par Zhang et Davison (1995). Cette technique se compose d'un gel diffusif d'épaisseur connue (qui permet notamment une exclusion des grosses molécules et colloïdes et de réaliser ultérieurement les calculs de flux) derrière lequel est apposée une résine chélatante qui permet de concentrer et de déterminer la fraction labile des espèces métalliques dans les eaux naturelles. Comme la complexation sur la résine pourrait s'apparenter en première approximation au phénomène d'assimilation d'un métal à travers la membrane cellulaire d'un organisme, la fraction labile mesurée peut être approximativement considérée comme la fraction de métal biodisponible.

Les dispositifs d'échantillonnages (Figure 5), préalablement désoxygénés par bullage d'azote dans de l'eau MilliQ pendant au moins 24 heures, sont déployés comme les sondes DET in situ ce qui permet d'éviter toute manipulation du sédiment. Les temps de déploiement sont variables en fonction de la concentration en métal dans le milieu. Ils peuvent varier de quelques heures dans des environnements riches en métaux jusqu'à plusieurs jours dans des milieux faiblement contaminés.

Après le déploiement in situ des sondes DGT, ces dernières sont démontées au laboratoire et les concentrations en métaux sont mesurées dans le gel contenant la résine. Différentes techniques existent pour analyser ces gels, par exemple l'ablation laser [Davison et al., 1997]. Plus couramment, les résines sont découpées tous les 0,5 cm à l'aide d'un cutter en téflon puis désorbées dans un tube de 1,5 ml contenant 1 ml d'une solution d'acide nitrique molaire suprapur pendant 24 heures. Les espèces métalliques éluées sont ensuite analysées par ICP-MS et/ou par ICP-AES.

L'utilisation des DGT est de plus en plus courante en raison de son efficacité et de sa simplicité d'utilisation, mais des études supplémentaires sont nécessaires, en particulier pour corrélérer les mesures in situ des DGT avec celles issues des réponses biologiques.



**Figure 5 :** (A) Représentation schématique du gradient de concentration en ion métallique libre obtenu à partir d'une sonde DGT plongée dans une solution (eau libre sans sédiment) de concentration  $C_{solution}$  et (B) dispositif expérimental d'une sonde DGT pour le sédiment

### 2.2.1. Evaluation des concentrations métalliques labiles dans la phase liquide

La sonde DGT se compose d'une couche de résine chélatante (ici la Chelex-100) d'épaisseur  $\Delta r$ , séparée de l'échantillon par une couche de gel perméable d'épaisseur  $\Delta g$  (figure 5). Entre la couche de gel diffusif (incluant la membrane) et la solution, il existe une région appelée couche limite de diffusion (DBL, Diffusive Boundary Layer) d'épaisseur  $\delta$ , où le transport des ions est uniquement lié à la diffusion moléculaire. Si  $\delta$  est négligeable comparé à  $\Delta g$ , (ce qui est généralement le cas en milieu naturel) le flux d'ions métalliques qui traversent par diffusion la couche de gel vers la résine est donné par l'équation (E1) en supposant que l'accumulation d'un métal sur la résine se fait de façon stationnaire :

$$F = \frac{D(C_{solution} - C^*)}{\Delta g} \quad (E1)$$

Notons que pour les sédiments, la notion de DBL n'existe plus étant donné que l'apport des espèces métalliques se fait uniquement par la diffusion (convection inexistante dans les eaux interstitielles) couplée à des mécanismes de désorption.

Dans l'équation E1 (qui découle en fait de la première loi de Fick),  $D$  représente le coefficient de diffusion de l'ion métallique dans le gel,  $C_{\text{solution}}$  sa concentration dans la solution et  $C'$  sa concentration dans le gel au niveau de la frontière avec la résine chélatante. Si les ions métalliques libres se complexent rapidement et fortement avec la résine,  $C'$  est nulle et cela jusqu'à atteindre la saturation de la résine. L'équation E1 peut alors se simplifier de la façon suivante :

$$F = \frac{DC_{\text{solution}}}{\Delta g} \quad (\text{E2})$$

Notons de même que le flux  $F$  peut aussi être déterminé directement à partir de la mesure de la masse de métal ( $M$ ) accumulée sur la résine, sur une surface ( $A$ ) pour un temps d'exposition ( $t$ ) donné (équation E3) :

$$F = \frac{M}{At} \quad (\text{E3})$$

Par combinaison des deux équations (E2) et (E3), la concentration  $C_{\text{solution}}$  du milieu peut être estimée à partir de l'équation E4 :

$$C_{\text{solution}} = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (\text{E4})$$

Enfin, si le gel dans lequel est dispersée la résine de volume  $V_g$  est élué dans un volume  $V_e$ , la mesure de la concentration ( $C_e$ ) de l'élément dans l'éluant permet de déterminer sa masse accumulée par la résine (E5) au facteur d'éluion  $f_e$  près :

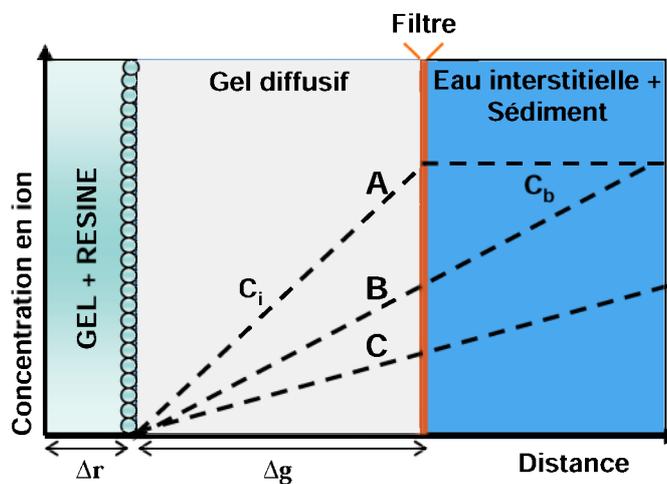
$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e} \quad (\text{E5})$$

En conséquence, la teneur de l'élément labile du milieu extérieur est directement proportionnelle à la concentration mesurée de ce dernier dans l'éluant en supposant que l'accumulation du métal soit stationnaire :

$$C_{\text{solution}} = \frac{C_e(V_g + V_e)\Delta g}{f_e DA t} \quad (\text{E6})$$

Pour le calcul des concentrations en espèces métalliques dans les eaux interstitielles (à partir des équations précédentes), nous avons considéré que l'échange des métaux entre la phase solide et la phase dissoute était suffisamment rapide pour compenser la diminution des teneurs en métaux dans les eaux interstitielles de la colonne sédimentaire (figure 6). Dans ce cas de figure, le flux mesuré par les DGT est toujours maintenu à sa valeur maximale tout le temps du déploiement. La concentration moyenne  $C_i$  calculée par

les DGT correspond à la concentration  $C_b$  de l'eau interstitielle (figure 6, cas A) [Zhang et al., 1995 ; Zhang et al., 1998]. Cependant, l'introduction des DGT dans le sédiment peut engendrer un autre phénomène : la préconcentration des métaux dans la résine Chelex induit une diminution des teneurs métalliques des eaux interstitielles modifiant sans cesse le facteur de préconcentration. Deux cas se présentent alors : (i) la phase solide ne relargue pas de métaux. L'approvisionnement des métaux vers la sonde DGT n'est réalisé que par diffusion des métaux dans l'eau interstitielle. Le flux métallique mesuré par les DGT diminuera alors avec le temps d'exposition en raison de l'appauvrissement de la phase liquide (figure 6, cas C) ou ; (ii) le sédiment délivre des métaux mais la cinétique de dissolution de ces phases n'est pas assez rapide pour compenser la diminution des concentrations de l'eau interstitielle induite par la présence du DGT (figure 6, cas B).



**Figure 6** : Schématisation du gradient de concentration dans une sonde DGT dans un sédiment en contact avec l'eau interstitielle dans le cas où la cinétique de relargage de la phase solide est rapide (A), lente (B) ou nulle (C) d'après Zhang et al. (1995).

La détermination des concentrations en métaux dans les eaux interstitielles par les DGT n'est donc possible que si le relargage des métaux de la phase solide vers la phase liquide est rapide (cas A, figure 6). Dans les autres cas, les DGT permettent d'estimer la capacité du sédiment à relarguer les métaux, c'est-à-dire d'estimer des flux de biodisponibilité.

Les calculs précédemment décrits pour l'estimation de la concentration métallique dans les eaux interstitielles à partir des sondes DGT sont applicables à différents types de résine et de gels diffusifs (cf. chapitre 1, spéciation). Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la mesure des ETM et avons par conséquent utilisé les gels en polyacrylamide couplés aux résines Chelex 100. La fabrication de ces gels (également disponibles chez DGT Lancaster Research Ltd.) est décrite ci-dessous.

### 2.2.2. Préparation de la résine Chelex et des gels diffusifs

La maîtrise des propriétés physiques des gels (dimension, épaisseur, porosité...) s'avère déterminante si l'on veut exprimer de manière réaliste les concentrations ou les flux des espèces métalliques mesurées. Globalement, le contrôle de ces propriétés s'effectue au cours de la synthèse des gels.

La polymérisation est réalisée à chaud à partir d'une solution d'acrylamide. Un électron issu de la réaction entre le TEMED (N-N-N tétraméthyl-éthylène-diamine, Aldrich) et le persulfate d'ammonium (PROLABO) initie la polymérisation. Cette synthèse est décrite en détails ci-dessous :

**Préparation de la « solution gel »** – La « solution gel » sert de base à la préparation des gels de polyacrylamide. Cette solution est un mélange de 18,75 ml de solution d'acrylamide à 40%, de 7,5 ml de « cross linker » à base d'agarose (DGT Lancaster Research Ltd.) et de 23,75 ml d'eau milli-Q. La solution gel, conservée à 4°C au réfrigérateur, est stable pendant environ 8 mois.

**Préparation du gel diffusif** – 2,5 ml de « solution gel » sont tout d'abord mélangés avec 6,25 µL de TEMED et 17,5 µL de persulfate d'ammonium à 10 % qui servent respectivement d'initiateur et de catalyseur de polymérisation. Ce mélange est ensuite coulé entre deux plaques de verre dans un encadrement de taille 3,8 x 11,2 x 0,05 cm qui va servir de moule pour réaliser la bande de gel aux bonnes dimensions. Le moule est alors placé à l'étuve (entre 42 et 46°C) pendant 45 min pour réaliser la polymérisation du gel. A la suite de cette étape, le gel polymérisé est hydraté dans des bains d'eau milli-Q pendant 24h en changeant l'eau deux à trois fois. Cette étape qui permet d'atteindre l'épaisseur finale du gel a également pour but d'enlever le surplus de réactifs et de compenser les pertes d'eau conséquentes au passage à l'étuve. Le gel final est alors plongé dans une solution de NaNO<sub>3</sub> (0,05M) afin de supprimer l'excès de charge de surface puis est conservé à 4°C au réfrigérateur.

**Préparation de la résine Chelex 100** – Lorsque le gel diffusif est prêt, l'étape suivante consiste à fabriquer la couche de gel complexante, c'est-à-dire la résine Chelex 100 (Biorad, 200-400 Mesh). Dans un premier temps, on réalise le mélange de 2 ml de la solution gel avec 0,6 g de Chelex 100 ; puis on laisse reposer ce mélange pendant au moins 1 heure. Afin d'initier la polymérisation, 4 µL de TEMED et 12 µL de persulfate d'ammonium (5 %) sont ajoutés. Ce mélange est ensuite placé entre deux plaques de verre dans un encadrement de dimension 3,3 x 13,2 x 0,025 cm. Le tout est placé dans

l'étuve pendant 45 minutes à une température comprise entre 42 et 46°C pour achever la polymérisation. Notons que durant la polymérisation, les grains de résine Chelex 100 se déposent par gravité sur l'une des plaques de verre. Lors de l'assemblage de la sonde DGT, il faut donc veiller à disposer la résine face granuleuse du côté du gel diffusif de manière à ne pas modifier l'épaisseur de la couche de diffusion.

Cette résine est ensuite hydratée dans l'eau Milli-Q pendant une journée en changeant l'eau deux à trois fois, puis conservée dans de l'eau Milli-Q pour éviter tout risque de contamination.

### **2.2.3. Assemblage de la sonde DGT**

Lorsque les couches de gel et de résine sont préparées et découpées aux bonnes dimensions, elles sont assemblées sur un support prévu à cet effet (figure 5) et disponible auprès de la compagnie « DGT Lancaster Research Ltd. ». La résine est tout d'abord disposée sur le support (face granuleuse vers le haut). Elle est recouverte par le gel diffusif puis par un filtre en acétate de cellulose (porosité : 0,45  $\mu\text{m}$ ) servant à protéger les gels du milieu extérieur vis-à-vis des particules sédimentaires abrasives. Tout comme pour la sonde DET, la sonde DGT est immergée pendant au moins 24 heures dans une eau milli-Q dépourvue d'oxygène avant son déploiement dans le sédiment.

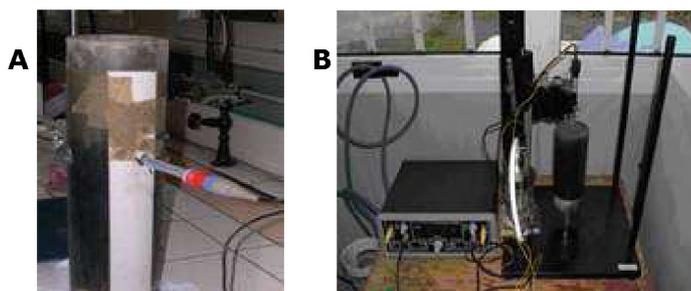
## **3. Analyses chimiques des échantillons**

---

### **3.1. Analyse des eaux interstitielles**

**Mesure du pH et du potentiel d'oxydoréduction** – Les mesures du potentiel d'oxydoréduction (Eh) et du pH (figure 7A) ont été réalisées par potentiométrie, respectivement à l'aide d'une électrode de platine combinée (Prolabo) et avec une électrode pH combinée (Metter Toledo). Toutes les valeurs de potentiel d'oxydoréduction mentionnées dans ce manuscrit de thèse sont données par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl ([KCl] = 3M).

**Mesure de l'oxygène dissous** – L'oxygène dissous est mesuré par ampérométrie à l'aide d'une microélectrode de type Clark ( $\varnothing = 500\mu\text{m}$ , UNISENSE). Cette électrode, connectée à un picoampèromètre de haute sensibilité (PA 2000 picoammeter, UNISENSE) est installée sur un micromanipulateur permettant de réaliser des profils submillimétriques d'oxygène dissous à l'interface eau-sédiment (figure 7B).



**Figure 7:** Mesure du Eh (A) et du dioxygène (B) dans une carotte sédimentaire

**Mesure de l'alcalinité** – L'alcalinité totale est la somme des concentrations (exprimée en équivalent d' $\text{OH}^-$ ) de l'ensemble des ions à caractère alcalin (c'est à dire les bases) présents dans l'échantillon. Les bases principales couramment rencontrées dans les eaux aquatiques sont les carbonates, les hydrogénocarbonates, les borates, les fluorures, les silicates, les sulfures et les phosphates. Puisque les hydrogénocarbonates sont très majoritaires vis-à-vis des autres formes présentes dans les eaux interstitielles, nous avons considéré l'alcalinité comme étant l'expression de la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$ .

Après la séparation des eaux interstitielles de la phase solide par centrifugation, un volume restreint de 1 ml est utilisé pour l'analyse de l'alcalinité qui est réalisée par dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, 736 GP Titrino). Le montage, qui a été miniaturisé, comprend un tube en polyéthylène de 5 mm de diamètre muni d'un micro-agitateur, un capillaire pour l'ajout d'acide et une électrode de verre combinée de petite taille (Ingold). La titration est suivie à l'aide du programme TINET dont les paramètres ont été optimisés.

**Analyse des métaux et des éléments majeurs** – Le dosage de la plupart des éléments présents dans la phase solide et les eaux interstitielles a été réalisé avec un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) de marque Varian (Vista Pro, visée axiale), dont les limites de détection des principaux métaux étudiés sont mentionnées tableau 1. Le principe de cette technique d'analyse repose sur l'observation de photons émis par un élément préalablement excité par une source d'énergie, ici le plasma d'argon ( $6000 < T < 8000 \text{ K}$ ). Les solutions standard nécessaires à la calibration ont été préparées dans des matrices similaires aux échantillons pour limiter au maximum l'atténuation des signaux d'émission et fausser ainsi nos résultats (Billon, 2001).

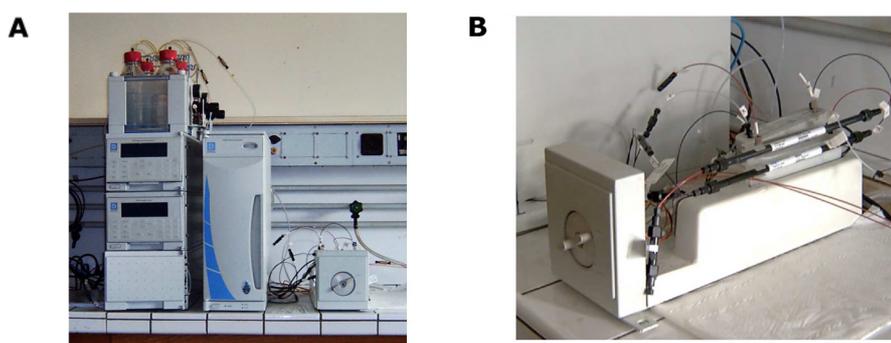
**Analyse des métaux et des éléments mineurs** – Lorsque les concentrations des ETM sont sous la limite de détection de l'ICP-AES, leur analyse est alors réalisée par ICP-MS (Inductively-coupled plasma mass spectrometry) avec le modèle Thermo Elemental

X7 Series plus sensible que l'ICP-AES (tableau 1). L'échantillon liquide est aspiré puis nébulisé dans un plasma où les composés à analyser sont atomisés et ionisés. Les ions sont ensuite séparés selon le rapport  $m/z$  à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire puis détectés par un photomultiplicateur d'électrons à dynodes. Les concentrations des différents éléments présents dans un échantillon sont calculées à partir de solutions standard. Notons enfin que dans le cadre du programme INTERREG III, certaines analyses ont également été effectuées par le Laboratoire de Chimie Analytique de la VUB avec un ICP-MS haute résolution (modèle thermo Finnigan Element II).

**Tableau 1** : Limites de détections en ICP-AES (Varian, Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Elemental X7 Series) pour les métaux suivants : Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn dans une eau Milli-Q

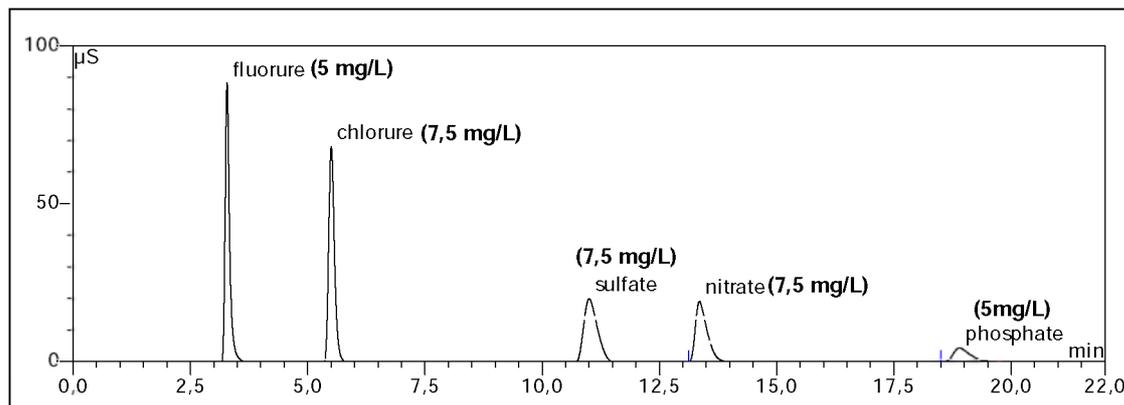
Eléments	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ICP-AES ( $\mu\text{g/L}$ )	1,5	5	4	2	2	0,4	6	14	1
ICP-MS ( $\mu\text{g/L}$ )	0,002	0,005	0,005	0,02	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02

**Analyse des anions** – Les anions présents dans les eaux interstitielles et les eaux de surface ont été dosés par chromatographie ionique (DIONEX) à l'aide d'une colonne de séparation (Ion Pac AS18, 4x250mm), équipée d'une pré-colonne, qui permet la détection des fluorures, chlorures, nitrates, sulfates et phosphates grâce à un détecteur conductimétrique (figure 8).



**Figure 8** : Chromatographie ionique DIONEX (A) et colonne de séparation (Ion Pac AS18) [B]

La chromatographie ionique permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvue de matière en suspension (exemple de chromatographe donné figure 9). Le principe de cette technique est la séparation des ions et/ou des composés polaires (séparés selon leur densité de charge) présents dans l'échantillon. Les composés sont entraînés par la phase mobile (KOH) et leur séparation résulte de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire.

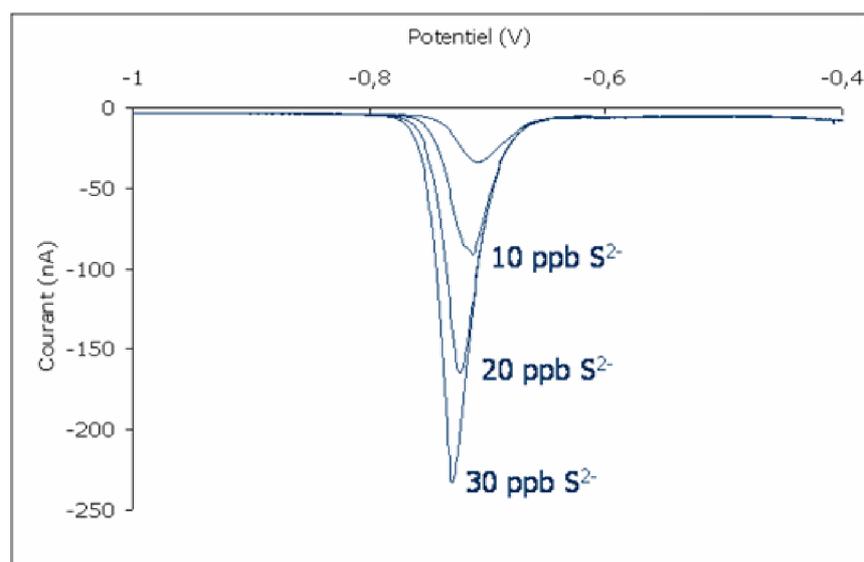


**Figure 9** : Exemple de chromatographe obtenu pour 5 mg/L de  $F^-$  et de  $PO_4^{3-}$  et pour 7,5 mg/L de  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $NO_3^-$  avec une colonne anionique de type AS18

**Analyse des sulfures dissous** – Les concentrations des sulfures dissous présents dans les eaux interstitielles du sédiment ont été déterminées au cours de ce travail selon trois méthodes analytiques différentes : la voltamétrie, la colorimétrie et la technique de gels diffusifs DGT – AgI (qui sera détaillée au chapitre 3).

L'analyse des sulfures dissous dans les eaux interstitielles a été réalisée systématiquement par redissolution cathodique avec une rampe de balayage de type « Square Wave », en utilisant un potentiostat  $\mu$ Autolab II et un stand de mesure Metrohm (IME 663) équipé d'une électrode de travail à goutte de mercure pendante (HMDE : Hanging Mercury Drop Electrode), d'une électrode de référence Ag/AgCl, [KCl] = 3M (Metrohm) et d'une électrode auxiliaire en platine. La procédure, décrite en détail par Batina et al. (1992) et par Billon et al. (2001) a été légèrement modifiée au cours de cette thèse. Brièvement, 1 ml d'eau interstitielle est introduit sous flux d'azote dans une cellule voltamétrique contenant 9 ml d'une solution d'EDTA à 0,1 M, ajustée à pH = 10 à l'aide d'une solution molaire de soude « suprapur ». Pour cette détermination effectuée par ajouts dosés, les paramètres voltamétriques sont les suivants : temps de dépôts : 10-30 s selon les concentrations en sulfures ; potentiel de dépôt : -0,1 V vs Ag/AgCl ; temps d'équilibre : 5 s ; amplitude de l'impulsion : 20 mV ; potentiel de marche : 2 mV et fréquence du signal : 50 Hz (figure 10).

La méthode classique d'analyse des sulfures dissous par colorimétrie nous a servi de référence lors de notre intercomparaison entre la technique voltamétrique et la technique DGT – AgI décrite au chapitre 3. Brièvement, les sulfures dissous réagissent en solution acide avec la p-aminodiméthylaniline en présence de  $FeCl_3$  pour donner le complexe du bleu de méthylène. Après la formation de ce composé bleu, la densité optique est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 664 nm.



**Figure 10** : voltammogrammes obtenus par SWCSV à l'aide d'une électrode à goutte de mercure (10 s de dépôt) suite à l'ajout successif de 10, 20 et 30 ppb de S(-II) dans un échantillon inconnu d'eau interstitielle. Les paramètres électrochimiques sont décrits ci-dessus.

Toutes les solutions standard de sulfures sont préparées sous flux d'azote (afin d'éviter les pertes de sulfures par oxydation) à partir de  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) et titrées quotidiennement par potentiométrie avec une solution standard de  $\text{Cd}^{2+}$ , une électrode spécifique aux sulfures (Orion) et une électrode de référence  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl} = 3\text{M}$ .

**Analyse du carbone organique dissous** – Dans les eaux interstitielles, la teneur en carbone organique dissous (COD) a été mesurée à l'aide d'un COT mètre de type Skalar (modèle Formacs). Le carbone inorganique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ) est dans un premier temps éliminé en ajoutant de l'acide phosphorique dilué sous flux d'azote. Le carbone organique est ensuite oxydé en  $\text{CO}_2$  à  $950^\circ\text{C}$  en utilisant un catalyseur à base de cobalt. La quantité de  $\text{CO}_2$  libérée est alors mesurée par détection infrarouge. Toutes ces mesures ont été sous-traitées à l'INRA d'Arras.

### 3.2. Analyse de la phase solide du sédiment et des matières en suspension

**Analyse élémentaire (carbone, azote et soufre)** – Un analyseur élémentaire LECO CHNS 932 a été utilisé pour déterminer les teneurs totales en carbone, azote et soufre particulaires. Les teneurs en carbone organique et minéral particulaire ont également pu être déterminées en réalisant une deuxième mesure après calcination du sédiment à  $450^\circ\text{C}$  (pour éliminer le carbone organique) pendant 24 heures.

**Analyse des éléments majeurs et mineurs après attaque totale du sédiment** – La phase solide (matière en suspension ou sédiment) est un milieu complexe constitué de particules d'origine continentale et aquatique. Elle est essentiellement composée de matériaux inorganiques (carbonates, argiles, aluminosilicates, oxydes de fer ou de manganèse...) et de matériaux d'origine biotique dont la nature et la concentration varient plus ou moins fortement avec le lieu, la profondeur et la saison. L'attaque totale des sédiments étudiés a été réalisée en modifiant légèrement le protocole proposé par Ouddane (1990). Dans un tube en téflon d'attaque, on pèse environ 0,2 g de sédiment sec et on le mélange avec 10 ml d'acide fluorhydrique concentré à 50 % (Prolabo) et 5 ml d'acide nitrique suprapur (Merck, 65 %). Ce tube est chauffé à 140°C pendant environ 48 heures. Cette première étape permet de solubiliser majoritairement les carbonates, les aluminosilicates, les sulfures, certains oxydes et composés organiques. Dans un second temps et après évaporation de la solution, on procède à la minéralisation du résidu à l'aide d'un mélange de 6 ml d'acide chlorhydrique (Merck, suprapur, 33 %) et de 2 ml d'acide nitrique (Merck suprapur, 65 %). Ce mélange est chauffé à 120°C jusqu'à dissolution complète du résidu solide. On évapore ensuite cette dernière solution presque totalement ; puis 10 ml d'eau milli-Q sont ajoutés afin de rincer les parois du tube et solubiliser les métaux adsorbés sur celles-ci. La solution est alors filtrée sur une membrane en acétate de cellulose (Swinnex, Millipore) de porosité 0,45 µm pour éliminer les particules de carbone restantes.

L'analyse des majeurs et des mineurs provenant de la phase solide du sédiment est réalisée par ICP-AES et ICP-MS. La préparation des standards requiert cependant une attention particulière. Pour les sites d'études qui sont très calcaires, les attaques acides du sédiment génèrent des quantités très importantes de calcium lors des minéralisations pouvant atténuer le signal en spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) de certains éléments. Pour résoudre ce problème, il est indispensable de préparer les standards analytiques dans la même matrice de calcium que les échantillons

Afin de valider nos résultats deux sédiments certifiés (le BCSS-1 et le MESS-3 provenant du Conseil National de Recherches Canadien) ont été analysés selon le même protocole de minéralisation. Un exemple des résultats est présenté dans le tableau 2 et concerne l'analyse de quelques éléments métalliques (Al, Fe, Ti, Mn, Cd, Cr, Cu et Zn), après attaque totale. Dans ce tableau, on remarque que les valeurs trouvées sont en adéquation avec les valeurs certifiées ce qui permet de valider le protocole utilisé. De la même manière, nous avons réalisé chaque mesure en triplicata. Les écart-types calculés montrent en moyenne une bonne reproductibilité.

**Tableau 2** : Minéralisation totale et analyse de certains éléments contenus dans la phase solide par ICP-AES. Comparaison entre les valeurs certifiées et les valeurs mesurées pour deux sédiments certifiés (Standard BCSS-1 et MESS-3).

Eléments		Standard BCSS-1		Standard MESS-3	
		Valeurs certifiées	Valeurs mesurées	Valeurs certifiées	Valeurs mesurées
mg/g	Al	31,3 ± 1,2	29 ± 2,2	85,9 ± 2,30	80,5 ± 2,58
	Fe	16,4 ± 0,4	15,4 ± 1,3	43,4 ± 1,10	42,1 ± 0,61
	Ti	4,4 ± 0,15	4,5 ± 0,3	4,40 ± 0,60	3,80 ± 0,42
µg/g	Mn	230 ± 20	211 ± 7	324 ± 12	338 ± 9
	Cd	0,25 ± 0,04	0,13 ± 0,06	0,24 ± 0,01	0,27 ± 0,03
	Cr	123 ± 14	111 ± 3	105 ± 4	102 ± 2
	Cu	19 ± 3	17,6 ± 4,4	33,9 ± 1,6	28,9 ± 1,2
	Zn	120 ± 10	144 ± 13	159 ± 8	151 ± 3

**Analyse de la fraction réactive du sédiment** – La minéralisation de la fraction réactive du sédiment est une attaque acide plus ménagée. Cette minéralisation partielle reflète la fraction des métaux susceptibles de voir leur labilité varier lors de modifications physico-chimiques, par exemple une variation du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de l'oxygène (Huerta Diaz et Morse, 1992). Cette fraction prend en compte notamment les monosulfures de fer et certains autres sulfures métalliques (Cooper et Morse, 1998), certains hydroxydes de fer et de manganèse et les carbonates (Huerta Diaz et Morse, 1992).

Le protocole d'attaque est réalisé en minéralisant 0,5 g de sédiment brut avec 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante et pendant 24 heures (Billon, 2001). Après décantation, 10 ml de la phase liquide sont prélevés, filtrés (à 0,45 µm) et analysés par ICP-AES.

**Analyse des AVS et des CRS** – Les sulfures inorganiques présents dans le sédiment sont généralement regroupés en deux grandes familles : les sulfures peu stables, souvent fraîchement précipités (AVS : Acid Volatile Sulphides) et les composés plus stables, essentiellement la pyrite et le soufre élémentaire (CRS : Chromium Reducible Sulphur). Les manipulations sont réalisées dans un sac à gant sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>), le dioxygène pouvant oxyder rapidement certains sulfures et notamment les AVS sédimentaires (Loder et al, 1978). Le montage permettant l'extraction des AVS et CRS (annexe 1) est composé d'un réacteur, d'une colonne de Jones (Charlot, 1961) qui permet de synthétiser Cr(II) en ligne sur du zinc amalgamé en milieu acide, d'une ampoule à brome contenant une solution d'acide chlorhydrique hexamolaire, d'un piège contenant 20 ml d'une solution basique ([NaOH] = 2 mol/L + [EDTA] = 0,1 mol/L), d'un réfrigérant à eau et d'une arrivée d'azote entraînant H<sub>2</sub>S libéré vers le piège lors des différentes attaques (annexe 1). Les AVS sont extraits en premier lieu, à température

ambiante pendant une heure et sous agitation (Cornwell, 1987). Pour ce faire, environ 40 ml d'acide chlorhydrique 6M sont ajoutés à 1g de sédiment, préalablement introduit dans le réacteur en sac à gants rempli de diazote. A la fin de cette première extraction, le piège basique est renouvelé et les CRS sont extraits en ajoutant environ 40 ml de la solution de chrome II à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  produite dans la colonne de Jones (Canfield et al., 1986). Cette réaction est réalisée à ébullition pendant deux heures. La concentration en sulfures est ensuite déterminée pour chaque piège par potentiométrie à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrino). La titration est effectuée avec une solution de cadmium à  $8,9.10^{-3} \text{ mol/L}$ , une électrode de référence au calomel ( $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{KCl}] = 3 \text{ mol/L}$ ) et une électrode de mesure spécifique aux ions sulfures.

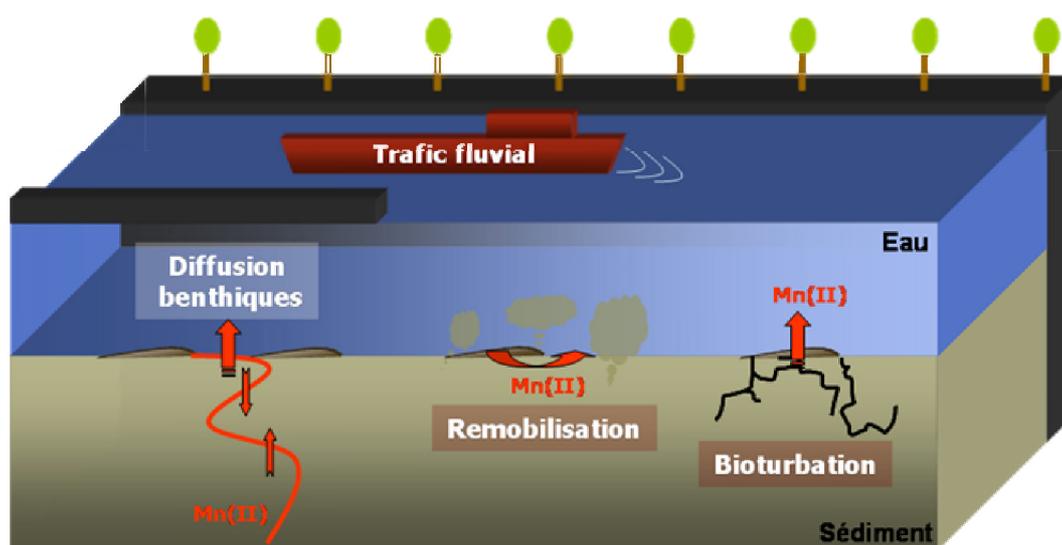
**Analyse granulométrique du sédiment** – L'analyse granulométrique a été réalisée sur les sédiments à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000). Le principe de cette technique est basé sur la diffraction et la diffusion d'un faisceau laser pour déterminer la taille des particules. L'appareil permet de mesurer des particules présentant une gamme de diamètres compris entre 0,04 et 2000  $\mu\text{m}$ . La distribution des différentes tailles est exprimée en unité de volume et calculée via le programme MalvernMastersizer. Les fractions, de la plus grossière à la plus fine, sont groupées par classes de taille selon la classification de Chamley (1987) : graviers, sables très grossiers, sables grossiers, sables moyens, sables fins, silts, argiles (2 à 4  $\mu\text{m}$ ) et argiles (< 2  $\mu\text{m}$ ).

## **4. Détermination des flux benthiques à l'interface eau-sédiment**

---

La plupart des études menées révèle le rôle primordial des sédiments dans le cycle biogéochimique des métaux dans les écosystèmes aquatiques comme nous avons pu le souligner précédemment (chapitre 1). En particulier, la dégradation de la matière organique dans les sédiments est à l'origine d'une redistribution et/ou consommation d'un certain nombre d'espèces inorganiques telles que les oxydes de fer et de manganèse, les nutriments ou les sulfures. Généralement, lors de ces réactions, une partie de ces espèces peuvent être libérées sous forme dissoute et s'accumule dans les eaux interstitielles créant par la même occasion des gradients de concentration. Or les molécules, les ions et même les colloïdes subissent des processus de diffusion moléculaire qui conduisent à un flux net dans la direction opposée à celle du gradient de concentration (Boudreau, 1997 ; Denis, 1999). Outre cette diffusion passive, des échanges et des mélanges de particules sont liés à l'activité des organismes et sont

encore appelés phénomène de bioturbation (Boudreau, 1997). Par leur activité physiologique (respiration, excrétion,...) et par la construction de galeries, de cavités, les organismes benthiques permettent des transferts directs de substances dissoutes entre les différentes couches du sédiment (Aller, 1994 ; Santschi et al., 1990 ; Denis, 1999 et al.). Cette diffusion résulte en des échanges nets de substances dissoutes à l'interface eau-sédiment qui peuvent donc être considérés comme la résultante des processus biologique, géochimique et physique qui interviennent lors de la minéralisation de la matière organique au cours de la diagenèse précoce (figure 11). D'une autre manière, sous l'effet de modification des conditions physico-chimiques du milieu (pH, conditions rédox, force ionique, dioxygène...) les sédiments peuvent aussi se comporter comme des sources endogènes (ou « bombe à retardement ») de contamination, avec des évolutions de la spéciation des métaux et de leurs toxicités, modifiant ainsi leur biodisponibilité vis-à-vis de la faune et de la flore. Afin d'appréhender au mieux le devenir de certains contaminants métalliques provenant du sédiment, de nombreuses études ont été menées à l'aide de chambres benthiques, de techniques de diffusion sur gel (DET et DGT), de microélectrodes et d'incubateurs de carotte [Cheevaporn et al., 1995 ; Riedel et al., 1997 ; Brendel et Luther, 1995 ; Metzger et al., 2007]. Cependant, il existe encore peu d'informations sur la diffusion naturelle de certains métaux provenant du compartiment sédimentaire. Au cours de cette thèse des études préliminaires ont été réalisées dans l'objectif d'étudier ces flux à l'interface eau sédiment. Le protocole d'incubation ainsi que les calculs de flux sont expliqués ci-après.



**Figure 11** : Schéma des principaux flux métalliques à l'interface eau - sédiment.

## 4.1. Prélèvement et protocole d'incubation

Le calcul des flux diffusifs benthiques a été réalisé par incubation de carotte. Les prélèvements de carottes sédimentaires effectués par plongée, ont été réalisés à l'aide de tubes en polyéthylène (50 cm de longueur et 15 cm de diamètre). Par soucis de reproductibilité, chaque incubation a été réalisée à l'aide de quatre carottes sédimentaires comportant chacune 40 cm de sédiment et 10 cm d'eau surnageante (figure 12). De la même manière, l'expérimentation nécessitant un renouvellement régulier de l'eau surnageante, 100 litres d'eau de surface sont récoltés lors de chaque prélèvement.

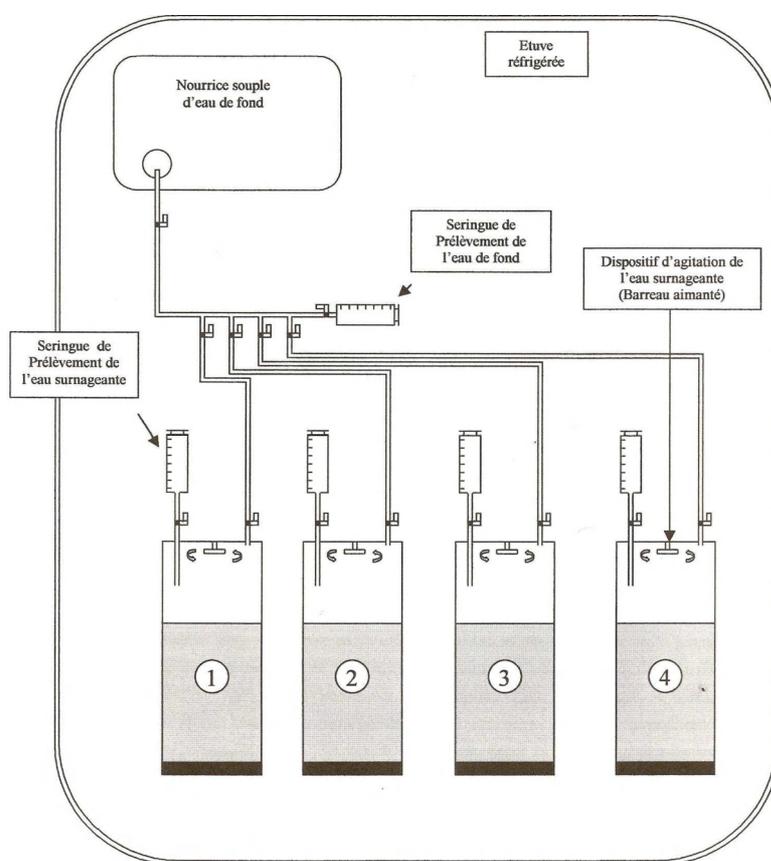


**Figure 12 :** Photo du système d'incubation d'après Denis et al. (1999)

Une fois les carottages réalisés et dès le retour au laboratoire, les carottes sont fermées à leurs extrémités supérieures à l'aide d'une plaque de plexiglas munie d'un joint torique qui permet d'assurer l'étanchéité du système. Les bulles d'air en excès sont alors chassées par un système de purge, intégré dans la plaque, par débordement à partir de l'eau de fond provenant de la nourrice. Chacune des carottes est connectée à la nourrice par des tubulures ce qui permet de remplacer par un volume identique le volume d'eau surnageante prélevé lors de l'échantillonnage. L'ensemble du dispositif est placé dans

une armoire réfrigérée à la température mesurée lors du prélèvement. Enfin, l'agitation est réalisée à l'aide de barreaux aimantés, à vitesses de rotation variables, eux même mis en mouvement au moyen d'un gros aimant (en U) contrôlé par un moteur ([Denis, 1999], figures 12 et 13).

L'échantillonnage (60 ml) est réalisé en fonction du temps dans chacune des carottes, à l'aide de seringues adaptées aux tubulures. Après filtration sur des membranes en acétate de cellulose (Swinnex, 0,45  $\mu\text{m}$ ), différents paramètres sont alors analysés : les métaux dissous par HR ICP-MS Thermo Finnigan Element II, les anions par l'appareillage Technicon, l'ammonium par colorimétrie et l'oxygène par ampérométrie à l'aide d'une microélectrode de type Clark.



**Figure 13** : Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'incubation des carottes sédimentaires (d'après Denis, 1999)

## 4.2. Calculs des flux benthiques

Le calcul total des flux est basé sur les variations des concentrations métalliques dans l'eau surnageante de chaque carotte. Chaque concentration obtenue est corrigée de la dilution due à l'eau de la nourrice. Une régression linéaire est tracée pour chaque métal

en fonction de la concentration à chaque intervalle de temps. Un flux métallique peut être alors calculé selon l'équation suivante :

$$Flux = \left( \frac{\Delta C}{\Delta t} \right) * h * 1000$$

Avec, h, la hauteur de la colonne d'eau dans le système d'incubation (m) et  $(\Delta C/\Delta t)$ , la pente de la régression linéaire ( $\mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

## 5. Conclusion

---

Les prélèvements de sédiment nécessitent certaines précautions dont la plus importante est la préservation de l'anoxie des échantillons. De ce fait, tous les traitements sont réalisés sous atmosphère inerte, en particulier le découpage des carottes sédimentaires, qui est effectué juste après le prélèvement, et la séparation de la phase dissoute par centrifugation. Dans un second temps, les sédiments minéralisés par attaque totale ainsi que les eaux interstitielles sont analysés pour atteindre l'ensemble des paramètres physico-chimiques indispensable à la compréhension du comportement des espèces métalliques au cours des processus diagénétiques. Entre autres, les métaux majeurs et mineurs sont analysés par ICP-AES et ICP-MS dans les phases liquide et solide, les anions par chromatographie anionique, les sulfures par voltamétrie...

Toutes ces analyses permettent d'accéder aux teneurs en espèces métalliques en un temps donné. Cependant, si l'on veut comprendre les effets engendrés au cours du temps par un sédiment sur la colonne d'eau, il est indispensable d'analyser les flux diffusifs benthiques afin d'estimer sa capacité à jouer un rôle de piège ou de sources envers les contaminants métalliques vis-à-vis de la colonne d'eau. Ces flux benthiques, décrits au chapitre 4, ont été estimés à partir d'incubations de carottes fraîchement prélevées.

Toutes ces étapes pour accéder aux profils de concentrations des espèces présentes dans le sédiment, du prélèvement à l'analyse, peuvent engendrer un certain nombre d'artefacts pouvant modifier les teneurs réellement rencontrées sur le terrain. C'est ainsi qu'au cours ce travail de recherche, nous avons porté notre effort, entre autres, sur le développement de nouveaux outils analytiques permettant de réaliser des mesures in situ : (i) les sondes DGT – AgI pour la mesure des sulfures dissous dans le sédiment et ; (ii) des électrodes (microélectrodes d'or et électrode à amalgame d'argent) pour le suivi en continu des concentrations métalliques dans la colonne d'eau et à l'interface eau-

sédiment. Ces techniques sont décrites au chapitre 3 et sont accompagnées d'applications concrètes relatives aux mécanismes de sulfuration de sédiments marins de la Mer du Nord et du suivi du manganèse (II) dans la colonne d'eau de la Deûle lors de remise en suspension du sédiment.

---

# CHAPITRE 3

---

## DEVELOPPEMENT D'OUTILS ANALYTIQUES DE MESURE ET DE PRELEVEMENT IN SITU

Nous avons vu que l'étude du devenir des ETM dans l'environnement sédimentaire nécessite d'avoir une approche géochimique la plus globale possible. Le chapitre 1 a permis de fixer les bases de notre étude. Nous avons montré qu'il est indispensable d'intégrer le cycle des ETM dans les divers processus diagénétiques prenant part dans la colonne sédimentaire. En outre, la très forte affinité des sulfures pour plusieurs ETM (Pb, Zn, Cd, Ni, Cu, ...) a été décrite et montre le rôle majeur qu'ils jouent vis-à-vis de la spéciation des métaux et de leur toxicité. L'étude de la répartition des différentes espèces présentes au sein du compartiment sédimentaire passe également par un échantillonnage rigoureux. Les différentes techniques de prélèvement du sédiment ont été décrites au chapitre 2. La plus classique est la technique par carottage qui permet d'obtenir un maximum d'informations que ce soit sur les eaux interstitielles ou sur la phase solide. Néanmoins cette technique nécessite plusieurs étapes de traitement des échantillons avant analyse ce qui introduit probablement des artefacts plus ou moins conséquents dans les résultats. Par exemple, la filtration des eaux interstitielles, riches en matière organique, provoque rapidement un colmatage des pores de la membrane ce qui modifie continuellement son seuil de coupure tout au long de cette étape (Horowitz et al., 1996 ; Mobbison et Benoit, 2001). On comprend alors très vite la nécessité de développer des techniques permettant de réaliser des mesures in situ pour suivre d'une part des espèces peu stable comme les sulfures ou encore pour établir des profils millimétriques de concentration à l'interface eau-sédiment. Le développement d'outils analytiques et de prélèvement in situ a donc été entrepris au cours de ce travail de recherche. Dans un premier temps, l'optimisation de la technique de diffusion sur gel et plus particulièrement celle de la technique DGT – AgI pour l'analyse des sulfures dissous dans les eaux interstitielles du sédiment sera présentée. Dans un second temps, le développement d'électrodes solides (microélectrodes d'or, électrode à amalgame d'argent...) pour le suivi sur site des ETM à l'interface eau-sédiment et dans la colonne d'eau sera décrit.

## 1. Optimisation de la technique DGT – AgI

---

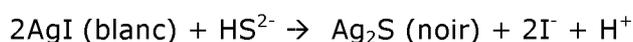
Comme nous l'avons vu au chapitre 1 les sulfures jouent un rôle majeur sur le devenir des ETM au cours de la diagenèse précoce. Ils sont issus, pour la quasi-totalité, de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices (chapitre 1) suite à la dégradation de la matière organique. Les sulfures se lient aux métaux traces dans les eaux interstitielles du sédiment pour former des précipités stables dans les environnements anoxiques. Il a été montré qu'ils jouaient un rôle déterminant sur la mobilité des ETM ainsi que sur leurs spéciations (Wong et al., 1981 ; Huerta Diaz et al., 1998 ; Lee et al., 2000 ; Simpson et al., 1998). Ainsi l'évaluation de la répartition spatiale à l'échelle submillimétrique des sulfures dissous permet de mieux comprendre la répartition des ETM dans la colonne sédimentaire.

Différentes techniques analytiques existent pour déterminer la teneur en sulfures dissous dans différentes matrices. Par exemple, la technique voltamétrique est une méthode très sensible (DL ~ 0,01 mol/L pour un temps de dépôt de 30 s). Mais, sa mise en œuvre pose souvent des problèmes au niveau de la stabilité des sulfures lors de la mesure électrochimique en cellule (Al-Farawati et Van den Berg, 1997). Quelques travaux ont par ailleurs été dédiés aux mesures électrochimiques in situ (Luther et al., 1992 ; Brendel et Luther, 1985 ; Pizeta et al, 2005). Les résultats sont encourageants mais néanmoins encore souvent semi-quantitatifs en raison notamment de l'encrassement et de l'abrasion rapide de l'électrode au contact du sédiment. Nous discuterons plus en détail dans la suite de ce chapitre des avantages et des inconvénients de cette méthode. D'une autre manière, la détection des sulfures dissous peut être réalisée avec la technique colorimétrique (par formation du complexe de bleu de méthylène [Charlot, 1961]. Le composé coloré, issu de la réaction avec les sulfures est quantifié par la spectrophotométrie UV Visible. Cette méthode, qui sera également discutée plus en détail dans la suite du chapitre, présente une limite de détection de l'ordre de la micromole par litre. Très récemment, une nouvelle technique de dosage des sulfures dissous a été mise au point par Teasdale et al. (1999) en utilisant le même principe que les DGT pour la détermination des métaux mais en remplaçant la Chelex 100 par un précipité d'iodure d'argent (AgI).

## 1.1. Principe

La technique DGT–AgI a été d’abord décrite par Teasdale et al. (1999) et a été ensuite modifiée par Devries et Wang (2003). Elle est basée comme pour les métaux avec la résine Chelex, sur une diffusion des sulfures présents dans les eaux interstitielles à travers un gel diffusif de porosité connue suivie par leur précipitation avec l’argent (du précipité AgI).

Au cours du déploiement in situ de la sonde DGT dans le sédiment, les sulfures dissous ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ , et  $\text{S}^{2-}$ ) présents dans l’eau interstitielle vont diffuser au travers du filtre en acétate de cellulose et du gel diffusif en polyacrylamide, et se fixer finalement sur AgI en formant un précipité coloré  $\text{Ag}_2\text{S}$  :



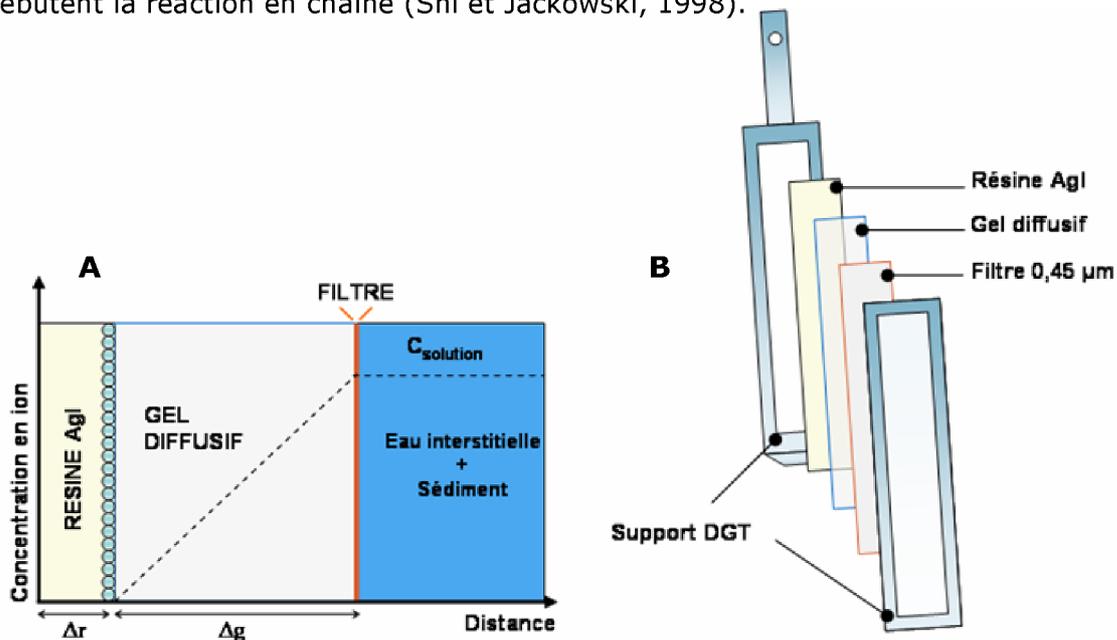
La résine polyacrylamide - AgI, préalablement blanche, va donc connaître une variation de couleur, du blanc au noir, qui est fonction de la concentration des sulfures dans les eaux interstitielles. Notons que le temps de contact avec le sédiment est crucial : un temps de déploiement trop long peut en effet rapidement saturer la sonde. Ainsi, le temps optimal permettant une exploitation correcte de la coloration de la résine est atteint plus ou moins vite selon les matrices considérées et varie généralement de quelques minutes à 24 heures.

La technique DGT–AgI offre trois principaux avantages vis-à-vis des techniques traditionnelles d’échantillonnages dans les eaux interstitielles sédimentaires : ces sondes sont déployées in situ, ont une résolution submillimétrique et permettent d’obtenir des profils en deux dimensions (des microniches oxygènes peuvent notamment être détectées). Cependant, lorsque la teneur en sulfures dissous est inconnue, il est difficile de prévoir le temps d’incubation ce qui oblige à multiplier le déploiement des sondes.

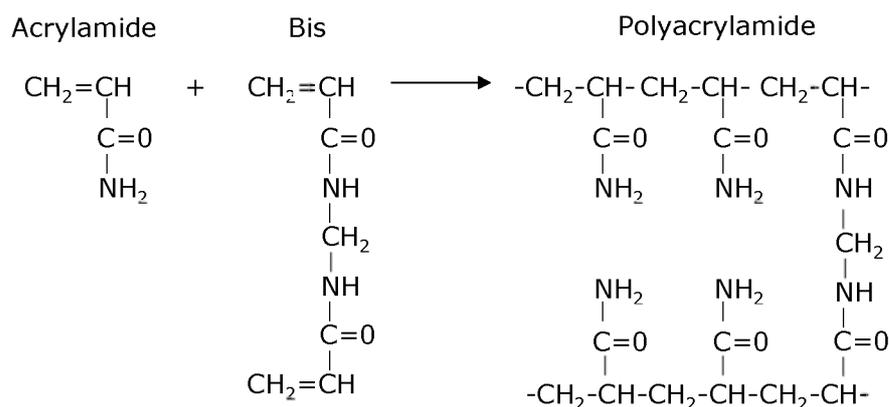
## 1.2. Préparation et assemblage des sondes DGT–AgI

La fabrication de cet outil analytique nécessite les mêmes grandes étapes que pour un DGT–Chelex 100 (chapitre 2), le seul changement intervenant globalement dans la nature de la résine. Le DGT–AgI est composé de trois couches empilées sur la sonde DGT (figure 1) : la résine polyacrylamide - AgI, le gel diffusif en polyacrylamide, et la membrane en acétate de cellulose.

**Mécanismes de polymérisation des gels d'acrylamide** – Les gels en polyacrylamide sont formés par une copolymérisation de l'acrylamide et du N, N' - methyl-bis-acrylamide (figure 2). Cette polymérisation, qui est une addition vinylique (Chrambach, 1985), est initiée par le persulfate de sodium et le TEMED (tétraméthyléthylènediamine) : le TEMED accélère le taux de formation des radicaux libres issus du persulfate qui, en retour, catalyse la polymérisation. Les radicaux libres du persulfate convertissent les monomères d'acrylamide en radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les monomères inactivés et débute la réaction en chaîne (Shi et Jackowski, 1998).



**Figure 1 :** A : représentation schématique de la concentration en sulfures dissous au contact d'une sonde DGT dans le sédiment et ; B : description de la sonde DGT - AgI pour le sédiment



**Figure 2 :** Polymérisation d'un gel en polyacrylamide

**Préparation du gel diffusif** – La préparation de ce gel est décrite au chapitre 2 et suit le protocole de Davison et al. (1995). Cette préparation est très importante pour

l'interprétation des futures concentrations en sulfures dissous dans les eaux interstitielles du sédiment. La porosité et son épaisseur sont définies lors de la synthèse de ce gel.

**Préparation de la « Stock solution »** – Cette solution sert de base à la polymérisation de la résine. Dans un flacon, 14,25 g d'acrylamide (Merck, Omnipur Grade) sont mélangés à 0,75 g de N, N méthylène bisacrylamide (Acros Organics) et 50 ml d'eau milli-Q. Cette solution est conservée à 4°C au réfrigérateur.

**Préparation de la résine polyacrylamide - AgI** – La fabrication de la résine suit le protocole proposé par Teasdale et collaborateurs (1999). Dans un tube à centrifugation, 1,37 ml de la « Stock Solution » sont mélangées à 1,34 ml d'eau puis refroidies au réfrigérateur (à 4°C) afin de ralentir la polymérisation, réalisée par la suite à température ambiante. On ajoute alors à cette solution 420 µL de nitrate d'argent de concentration molaire (Merck, Normapur). Ce mélange est énergiquement agité (pour avoir une répartition homogène des ions argent dans la solution) avant d'ajouter 10 µL de TEMED à 10% puis 10 µL de persulfate de sodium à 10 %. Cette nouvelle solution est rapidement versée dans le moule (14,8 cm de longueur, 3,8 cm de largeur et 0,05 cm d'épaisseur) avant de polymériser à température ambiante à l'abri de la lumière (pour éviter la réduction des ions argent par la lumière). Au bout de 15 minutes, le gel formé est démoulé puis immergé dans une solution d'iodure de potassium à 0,1 mol/L (Panreac) afin de former un précipité d'iodure d'argent réparti de manière homogène à la surface de la résine. Au bout de 15 minutes, lorsque le gel est blanc opaque, il est rincé plusieurs fois dans différents bains d'eau milli-Q avant d'être conservé à l'abri de la lumière et à 4°C dans un bain d'eau milli-Q.

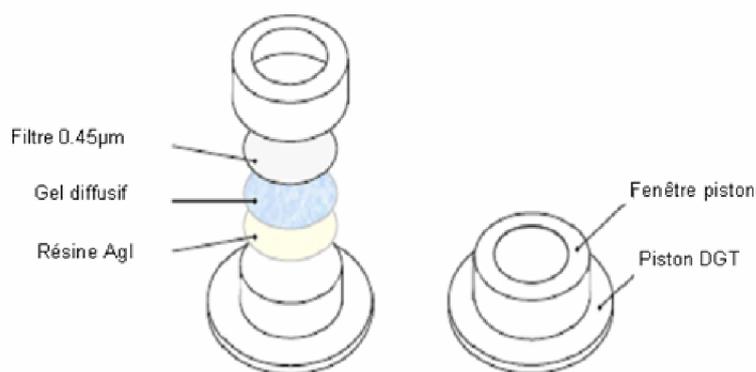
**Assemblage de la sonde** – Lorsque les différentes couches de gels sont préparées, elles sont minutieusement découpées au format de la sonde DGT (disponible chez DGT Lancaster Research Ltd.) puis délicatement assemblées (figure 1). L'ensemble est introduit dans un flacon en verre inactinique d'eau milli-Q avant d'être purgé à l'azote. Au bout de 24 heures de désoxygénation, la sonde peut être déployée sur le terrain.

**Précaution lors de la préparation de la sonde** – Plusieurs facteurs défavorables peuvent agir sur l'arrêt de la polymérisation des résines polyacrylamide - AgI. Beaucoup de précautions sont donc à prendre dans chaque étape de la préparation de la résine. Les initiateurs (le TEMED et le persulfate de sodium) sont les « acteurs » clés de la polymérisation. Le taux de polymérisation ainsi que les propriétés du gel final dépendent de la concentration des initiateurs (Dirksen et Chrumbach, 1972). Accroître la concentration des initiateurs peut conduire à une décroissance de la longueur de la

chaîne du polymère, à un accroissement de la turbidité du gel ainsi qu'à une diminution de son élasticité. Dans les cas extrêmes, la solution n'est que partiellement polymérisée. A l'inverse, réduire la concentration des initiateurs peut au contraire ralentir le processus de polymérisation : l'oxygène de l'air peut dans ce cas inhiber la polymérisation (Allison et al., 1974 ; Chrambach et al., 1976). On comprend donc bien l'importance des volumes prélevés à la pipette lors de la préparation de la résine. L'outil de prélèvement doit donc être adapté au volume des réactifs afin de ne négliger aucune perte. Un autre facteur important est la vérification de la pureté des réactifs utilisés : par exemple, la solution de nitrate d'argent peut être source de particules d'argent pouvant perturber l'expansion de la polymérisation. Comme nous l'avons vu précédemment, la fabrication de la résine se déroule à température ambiante. La cinétique de polymérisation étant très rapide à cette température (2 à 3 s), nous avons fait le choix de refroidir la solution de monomères (Stock Solution) à 4°C afin de gagner du temps lors du coulage de celle-ci dans le moule (et ainsi éviter une polymérisation dans le tube à centrifugation). Néanmoins, une polymérisation à 4°C induit une plus grande turbidité du gel final due à l'accroissement des liaisons hydrogène du monomère à basse température (Chen et Chrambach, 1979). Cette turbidité n'affecte cependant en rien l'efficacité de la résine polyacrylamide - AgI. Enfin, les processus de polymérisation étant réalisés via des radicaux libres, cette réaction peut être inhibée par la présence de composés tels que l'oxygène, excellent piège à radicaux libres.

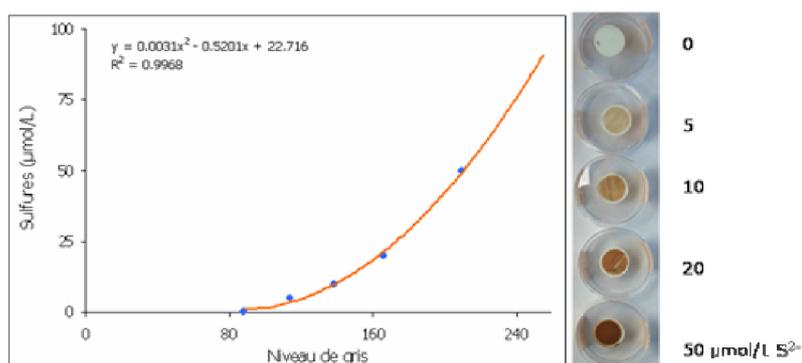
### **1.3. Courbes de calibration des DGT-AgI**

Les courbes de calibration sont réalisées à partir de sondes DGT en forme de piston et disponible chez DGT Lancaster Research Ltd. (figure 3). Chaque sonde est plongée dans une solution étalon d'hydrogénosulfures de sodium à pH 9 et la gamme de concentration est choisie en fonction du type de sédiment étudié. L'opération est réalisée à l'abri de la lumière et dans un environnement totalement anoxique afin d'éviter l'oxydation des sulfures. Chaque étalon (solution étalon de sulfures + piston) est agité très faiblement, pour éviter la formation d'un gradient de concentration, et le temps de contact entre le piston et la solution est fonction des concentrations en sulfures pressenties dans les eaux interstitielles. Chaque résine étalon est ensuite séchée sous une hotte à flux laminaire avant d'être numérisée à l'aide d'un scanner commercial avec une résolution de 300 dpi. Toutes les images obtenues sont alors modifiées en noir et blanc et traitées par le logiciel de traitement d'image Scion (software, Scion Corporation). Finalement, la courbe de calibration est tracée de la manière suivante : la teneur en sulfures est exprimée en fonction de la densité de gris obtenue pour chaque étalon (figure 4).



**Figure 3** : Schéma d'un piston DGT-AgI

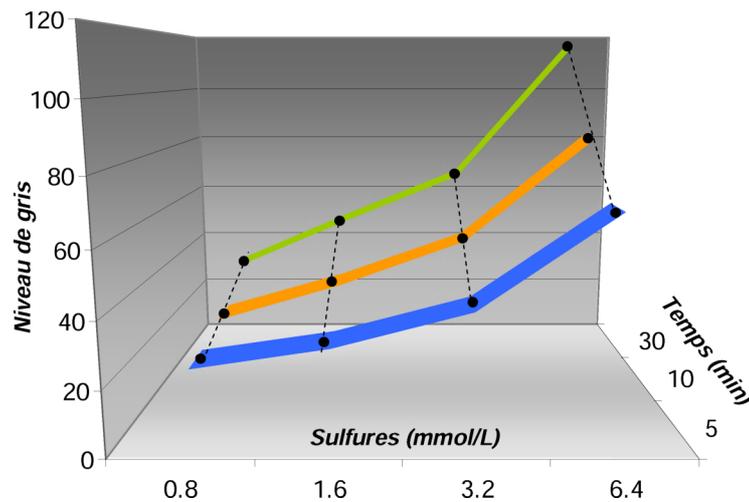
Notons que toutes les solutions standard de sulfures sont préparées sous flux d'azote (afin d'éviter les pertes de sulfures par oxydation) à partir du composé  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) et titrées avant utilisation par potentiométrie avec une solution standard de  $\text{Cd}^{2+}$ , une électrode spécifique aux ions sulfures (Orion) et une électrode de référence au calomel (Radiometer).



**Figure 4** : A gauche, courbe de calibration des sondes DGT-AgI obtenue pour 0, 5, 10, 20 et 50  $\mu\text{mol/L}$  de sulfures (pour un temps d'exposition de 24 heures) à partir du logiciel Scion. A droite, photos des résines polyacrylamide - AgI après exposition dans les différents étalons de sulfures.

La courbe de calibration obtenue figure 4 permettra la détermination des concentrations en sulfures dissous dans une eau Milli-Q (ajustée  $\text{pH} = 9$  avec une solution de soude) à l'aide de sonde DGT-AgI. Cette calibration, qui est la relation entre la concentration en sulfures et la densité de gris (de 1 à 255), décrit une courbe linéaire pour les faibles concentrations en sulfures. Cette courbe atteindra un palier pour les fortes concentrations en sulfures correspondant à la saturation de la résine ((Teasdale et al., 1999 ; Devries et Wang, 2003). Ceci démontre qu'il est indispensable d'adapter les calibrations en fonction de la gamme de concentrations rencontrées sur le terrain pour éviter des approximations grossières ou d'un autre point de vue d'adapter le temps d'exposition (figure 5) ou l'épaisseur du gel diffusif aux concentrations des sulfures.

Des sondes DGT-AgI ont été déployées en triplicata dans trois solutions différentes de sulfures dissous de concentrations connues (0,8 ; 1,6 et 3,2 mmol/L). Les tests de reproductibilité effectués ont ainsi pu mettre en évidence que la répartition du précipité d'iodure d'argent était homogène sur toute la surface de la résine (les écarts-types calculés pour les différents étalons 0,8 ; 1,6 et 3,2 mmol/L étaient respectivement de 0,11 ; 0,07 et 0,08 mmol/L). Régulièrement, au cours de nos expérimentations, des répliquats ont permis de confirmer les réponses des sondes DGT-AgI déployées sur le terrain.



**Figure 5** : Courbes de calibration de sondes DGT - AgI obtenue pour 0 ; 0,8 ; 1,6 ; 3,2 et 6,4 mmol/L de sulfures pour trois temps d'exposition différents : 5 min (courbe bleue), 10 min (courbe orange) et 30 min (courbe verte).

Au cours de nos différentes expérimentations sur le terrain, nous avons à chaque fois réalisé des courbes de calibration puisque les matrices étudiées (sédiments fluviaux, estuariens ou marins) ne présentaient pas les mêmes gammes de teneurs en sulfures dissous dans les eaux interstitielles. Néanmoins, lorsque les expériences ont été répétées sur un même site avec des ordres de grandeur de concentrations connues, nous avons alors utilisé les mêmes courbes de calibration.

#### 1.4. Comparaison des techniques DGT-AgI, voltamétrique et colorimétrique pour la détermination des sulfures dissous

La détection des sulfures dissous en milieu naturel requiert une certaine stratégie analytique adaptée à chaque type d'étude et d'échantillon. Elle peut être mise en œuvre par spectroscopie UV-visible, électrochimie, chromatographie ou combinaison de ces techniques (tableau 1). Lawrence et collaborateurs (2000) ont réalisé un état de l'art et

montrent bien le panel des possibilités. Les intérêts de détecter les sulfures dans l'environnement naturel sont nombreux et concernent souvent l'évaluation de la toxicité du sulfure d'hydrogène vis-à-vis des espèces vivantes (Querellou, 2005). Pour les études issues de cette thèse, les sulfures dissous sont principalement étudiés pour le rôle qu'ils jouent dans les transformations liées aux mécanismes de la diagenèse précoce ainsi que dans le piégeage des ETM en milieu anoxique.

Afin de déterminer la répartition spatiale des sulfures dissous dans les eaux interstitielles du sédiment, trois méthodes analytiques ont été comparées : la spectrophotométrie UV-visible, la voltamétrie et la technique DGT – AgI.

**Tableau 1** : Exemples de méthodes analytiques de détection des sulfures dissous. Références : (1) Kuhl et Steuckart, 2000 ; (2) Mylon et Benoit, 2001 et ; (3) Teasdale et al., 1999

Méthode analytique	Détection limite en S(-II) dans la littérature	Détection limite en S(-II) dans ce travail
Spectrophotométrie – Bleu de méthylène	0,3 – 1,0 $\mu\text{mol/L}$ (1)	1,6 $\mu\text{mol/L}$
HPLC – Bleu de méthylène	0,3 $\text{nmol/L}$ (2)	-
Voltamétrie - HMDE	0,01 $\mu\text{mol/L}$ pour un temps de dépôt de 30s (1)	0,033 $\mu\text{mol/L}$ pour un temps de dépôt de 30s
DGT-AgI	0,26 $\mu\text{mol/L}$ pour un temps d'exposition de 24 heures (3)	0,46 $\mu\text{mol/L}$ pour un temps d'exposition de 8 heures

#### 1.4.1. Sites d'étude et stratégie d'analyse

Le premier site d'étude de la comparaison des techniques analytiques pour la détection des sulfures est l'estuaire de la Canche qui est décrit au chapitre 1. Ce site, situé dans une vasière intertidale, est très riche en sulfures dissous en raison de la haute concentration en sulfates et à l'accumulation du carbone organique à la surface du sédiment qui contribue à une activité importante des bactéries sulfato-réductrices.

Le second site envisagé est celui situé sur le canal de l'Espierre, également décrit au chapitre 1. Il présente une quantité largement moindre en sulfures dans les eaux interstitielles de sorte que l'intercalibration n'a pas pu intégrer la technique colorimétrique puisque sa limite de détection était supérieure aux concentrations présentes sur ce site.

L'estuaire de la Canche nous a permis de réaliser les prélèvements à marée basse. Les échantillons analysés par les techniques colorimétrique et voltamétriques sont issus d'une carotte sédimentaire découpée tous les deux centimètres sous azote. La technique

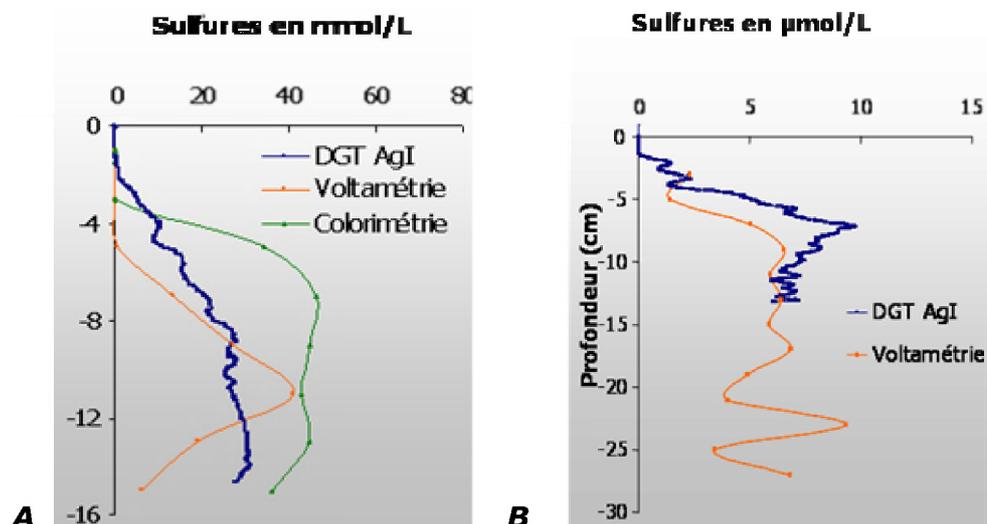
d'échantillonnage est décrite en détails au chapitre 2. Les eaux interstitielles de ce sédiment ont été conservées sous azote à  $-18^{\circ}\text{C}$  avant d'être analysées indépendamment avec chacune des techniques. Notons que pour la technique spectrophotométrique, les sulfures ont été stabilisés après l'étape de centrifugation avec de l'acétate de zinc (1M) avant d'être congelés. Les sondes DGT-AgI ont été directement déployées sur le terrain à proximité des carottages. Du fait de la forte concentration en sulfures dissous, les sondes n'ont été insérées que durant 15 minutes pour éviter la saturation totale de la résine.

La stratégie appliquée pour la vasière de la Canche est identique à celle du site de l'Espierre excepté le mode de prélèvement qui, sur ce site, a été réalisé par plongée. De plus, les sondes DGT-AgI ont été déployées pendant un temps beaucoup plus long, à savoir 24 heures. Enfin, les solutions standard en sulfures utilisées pour la réalisation des courbes de calibration sont les mêmes pour chacune des techniques.

#### **1.4.2. Résultats et discussion**

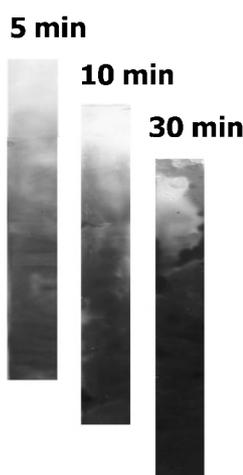
Les profils de concentration des sulfures dissous dans les eaux interstitielles des sédiments de la Canche déterminés par les trois méthodes analytiques sont présentés figure 6. Les valeurs trouvées sont dans l'ensemble du même ordre de grandeur mais des différences entre les trois techniques sont néanmoins observées. Il est tout d'abord évident que comme nous travaillons dans un milieu complexe, les trois méthodes d'analyses ne mesurent pas forcément les mêmes espèces. En voltamétrie, il a par exemple été montré que bon nombre de substances soufrées réduites interagissent avec la goutte de mercure avec des sensibilités différentes par rapport à l'étalon  $\text{HS}^-$  utilisé (Billon, 2001). De plus, les mesures sont effectuées sur des tranches de sédiments pour la voltamétrie et la spectrophotométrie alors qu'elles n'intègrent que de très petits volumes pour les sondes DGT. Néanmoins aux vues des résultats, il semble que la méthode par colorimétrie décrive le profil le plus juste en termes de concentration. En effet, cette méthode normée a été utilisée avec une stabilisation des sulfures juste après l'étape de centrifugation. Les sondes DGT-AgI donnent des valeurs plus faibles probablement en raison du temps d'exposition très faible (figure 7) qui ne permet pas au sédiment proche de la sonde de retrouver son état d'anoxie initial. En effet, l'introduction de la sonde dans un sédiment provoque inévitablement à court terme un apport d'oxydant comme le dioxygène. Enfin, les concentrations déterminées par voltamétrie donnent des valeurs plus faibles (exceptée à la profondeur 11 cm) probablement en raison d'une réoxydation partielle des sulfures pendant la phase de conservation à  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Pour les profils issus des sédiments de l'Espierre (figure 6), les valeurs de concentrations sont clairement plus comparables, avec toujours des concentrations légèrement plus faibles pour la technique voltamétrique.



**Figure 6** : Profils de S(-II) dissous obtenus à partir des eaux interstitielles issues de l'estuaire de la Canche (A) et de l'Espierre (B) pour les techniques colorimétrique, voltamétrique et DGT-AgI

Cette étude a permis en premier lieu de montrer que les sondes DGT-AgI sont des outils analytiques compétitifs pour évaluer les concentrations en sulfures dissous dans les sédiments (Devries et Wang, 2003; Naylor et al., 2004 ; Jézéquel et al., 2007). C'est un outil très puissant qui permet de réaliser des profils haute résolution en 2 dimensions et à l'interface eau-sédiment. Enfin, cette technique peut être envisagée comme un outil de cartographie rapide d'une zone riche en sulfures ou encore pour réaliser le suivi saisonnier de la concentration en sulfures à l'interface eau-sédiment. D'autre part, si la technique voltamétrique permet de mesurer de très faibles concentrations, sa principale limite semble bien être la préservation des échantillons suites aux prélèvements et au découpage des carottes. On remarque bien ici l'importance de stabiliser les sulfures pour prévenir des pertes dues à la volatilisation de  $H_2S$  ou via l'oxydation par l'air. L'addition d'EDTA et de NaOH pourrait être faite dans le futur juste après l'étape de centrifugation mais des précautions devront être prises pour éviter la précipitation de cations comme Fe(II) ou Ca(II). Finalement La technique colorimétrique, la plus classique, est très bien adaptée aux fortes concentrations en sulfures et est relativement simple à mettre en œuvre.



**Figure 7** : Photos des résines polyacrylamide - AgI après déploiement dans l'estuaire de la Canche

### **1.5. Exemple d'application des DGT-AgI dans le cadre du programme MICROMET**

L'objectif du programme MICROMET, financé par le gouvernement fédéral Belge (voir chapitre 1), est de comprendre les interactions entre les polluants métalliques, tels As, Cd, Co, Ni, Pb et certaines communautés bactériennes des sédiments marins de la mer du Nord. Notre laboratoire Géosystèmes est intervenu dans ce programme pour traiter les questions relatives aux indicateurs des mécanismes de la diagenèse précoce, principalement  $O_2$ , pH, Eh, et des indicateurs de sulfuration du sédiment : AVS, CRS, SEM et sulfures dissous dans les colonnes sédimentaires étudiées.

Grace à ce programme de recherche, nous avons pu tester dans un premier temps les sondes DGT-AgI en milieu marin puis les utiliser en routine au cours des campagnes mensuelles (février-juillet) de l'année 2008.

Au cours de la première année du programme, 10 stations ont été choisies pour réaliser les premières études (chapitre 1). Ces stations étaient de trois types : sableuse, argileuse et « intermédiaire » (mélange entre sable et argile). Les premiers résultats obtenus ont permis de sélectionner deux stations pour la suite du programme, les stations 130 et 700. La station 130, située près d'Ostende en Belgique a été retenue pour son sédiment de structure homogène (figure 8) et sa contamination métallique élevée par rapport aux autres sites.

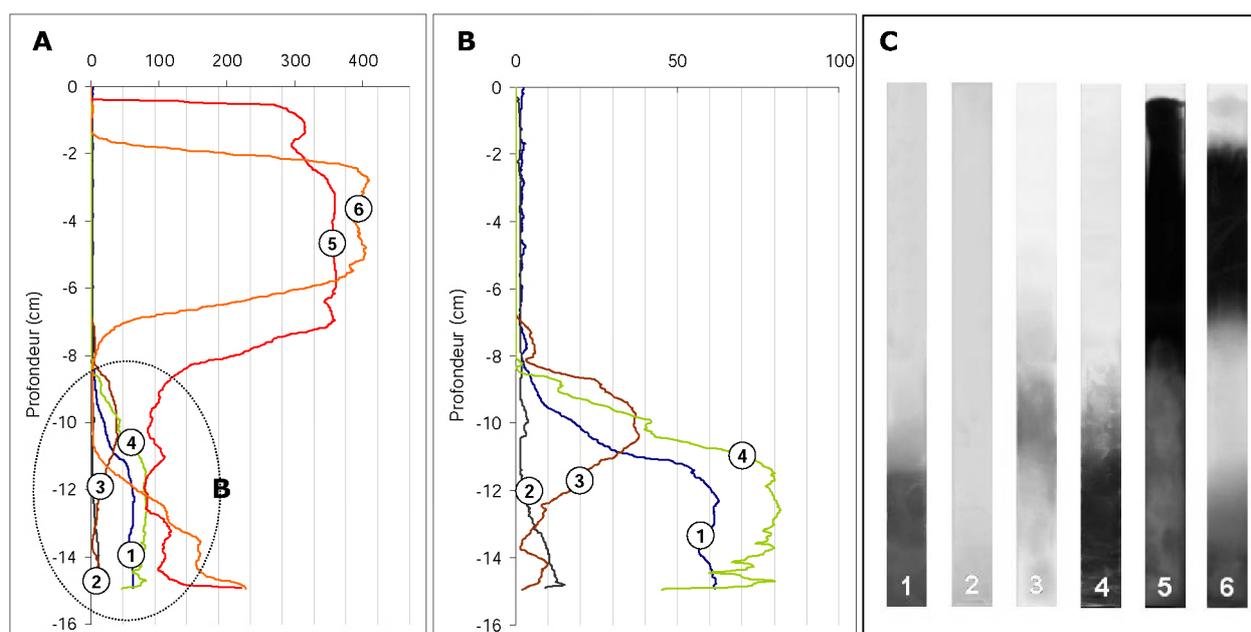


**Figure 8 :** Photo de deux coupes longitudinales d'un sédiment de type argileux prélevé à la station 130 en février 2007

**Etude de l'effet saisonnier** – Les niveaux d'oxygène dissous à l'interface eau-sédiment sont plus élevés pendant les mois d'hiver (février et mars) qu'au cours du printemps : la profondeur de pénétration du dioxygène dissous décroît en effet de l'interface eau-sédiment à -3 mm de profondeur de février 2008 à juillet 2008. La réduction des teneurs en oxygène dissous à l'interface corrélée à une diminution du potentiel d'oxydoréduction montre un apport conséquent de matière organique fraîche à la surface de la colonne sédimentaire. Ces résultats montrent également une augmentation de l'activité bactérienne en général et des bactéries sulfato-réductrices (BSR) en particulier, au cours de la période estivale.

La figure 9 présente les profils en sulfures dissous déterminés à l'aide de sondes DGT-AgI de février à juillet 2008 dans les eaux interstitielles de la station 130. Les différents profils obtenus au cours des mois d'hiver et jusqu'à mai 2008 inclus montrent des teneurs en sulfures proche de 0  $\mu\text{mol/L}$  jusqu'à -8 cm de profondeur. Ces teneurs augmentent ensuite rapidement oscillant autour de 63  $\mu\text{mol/L}$  jusqu'au fond de la carotte pour le mois de février et autour de 80  $\mu\text{mol/L}$  aux mêmes profondeurs pour le mois de mai. Ces valeurs de sulfures dissous entre février et mai 2008 sont globalement anti-corrélées avec celles de Fe(II) obtenues à partir de sondes DGT Chelex (Laboratoire ANCH, VUB) déployées en même temps aux dos des sondes DGT-AgI. L'allure des profils de fer dissous montre de fortes teneurs sur les 8 premiers centimètres du sédiment puis des teneurs quasi nulles jusqu'au fond des carottes pour l'ensemble de la période s'écoulant de février à mai 2008. Un excès de sulfures dissous provoque très probablement la précipitation de Fe(II) sous forme d'AVS dans un premier temps puis de CRS. Les mois de juin et juillet 2008 sont marqués par une brutale augmentation des sulfures dissous à l'interface eau-sédiment et jusqu'à -8 cm de profondeur. Les valeurs en sulfures dissous augmentent ainsi de 5  $\mu\text{mol/L}$  à -4 cm en mai à environ 400  $\mu\text{mol/L}$

en juillet (les valeurs pour cette zone sont très vraisemblablement supérieures puisque la résine polyacrylamide - AgI de la sonde DGT semble saturée comme en témoigne la photographie figure 9). Cela suggère une intense dégradation de la matière organique fraîchement déposée à la surface du sédiment de la station 130. Les profils en Fe(II) pour ces mêmes mois confirment ces valeurs de sulfures dissous. En effet, les concentrations en fer labile diminuent de 91% entre février et juillet 2008 passant de 15 mg/L à 1,3 mg/L dans les eaux interstitielles situées entre l'interface eau-sédiment et -6 cm de profondeur.



**Figure 9 :** A et B : Profils de concentration en sulfures dissous (en  $\mu\text{mol/L}$ ) en fonction de la profondeur (cm) déterminés par DGT-AgI dans la station 130 : (1) : Fév. 08 ; (2) : Mars 08 ; (3) : Avril 08 ; (4) : Mai 08 ; (5) : Juin 08 ; et (6) : Juillet 08. Le temps de déploiement dans le sédiment des sondes DGT-AgI (photo C) est de 6 heures de février à mai 2008 et de 4 heures de juin à juillet 2008

**Discussion** – Les stations situées près des côtes comme la station 130 sont des régions marines qui connaissent d'importantes sources de nutriments directement disponibles pour la croissance des organismes marins au cours des mois ensoleillés du printemps. Cela engendre un dépôt conséquent de matière organique à la surface du sédiment qui est le moteur principal des processus diagénétiques (chapitre 1).

Tout ceci est confirmé par l'analyse des profils en  $\text{O}_2$  dissous, Eh et sulfures dissous (Gao et al., soumis) qui mettent en évidence des transformations biogéochimiques classiquement observées au cours des mécanismes de la diagenèse précoce dans les sédiments côtiers : respiration aérobie en surface, rapide augmentation de l'anoxie avec la profondeur (diminution de Eh) et réduction des sulfates par les BSR entre les mois de février 2008 et juillet 2008.

L'effet saisonnier est ainsi très marqué au regard des profils de sulfures dissous ce qui laisse certainement présager que les processus de dégradation de la matière organique débutent réellement à partir du mois de juin où la production de sulfures dissous apparaît de manière conséquente à l'interface eau-sédiment. Les profils des ETM et de Fe(II), obtenus à l'aide de DGT-Chelex, sont en accord avec cette forte sulfuration des sédiments. Le tableau 2 indique notamment une réduction des teneurs en Fe(II), Co(II), Ni(II), As(III) et Pb(II) respectivement de 91%, 44%, 74%, 90% et 43% attestant que ces métaux sont très probablement précipités sous forme d'AVS et de CRS à l'interface eau-sédiment.

**Tableau 2 :** Moyenne des teneurs en Fe, Mn, Co, Ni, As, Pb et Cu mesurées dans les eaux interstitielles (6 premiers centimètres) de la station 130 à l'aide de sondes DGT-Chelex au cours des mois de février, mai et juillet 2008. La dernière colonne du tableau présente l'évolution de la concentration métallique entre le mois de février et celui de juillet 2008.

	Février 2008	Mai 2008	Juillet 2008	Evolution Fév. → Juil.
Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	14605	15036	1307	-91 %
Mn ( $\mu\text{g/L}$ )	1960	2128	1920	Pas de diminution
Co ( $\mu\text{g/L}$ )	1,3	1,4	0,7	-44 %
Ni ( $\mu\text{g/L}$ )	3,5	2,2	0,9	-74 %
As ( $\mu\text{g/L}$ )	32	11	3	-90 %
Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	1,3	1	0,7	-43 %
Cu ( $\mu\text{g/L}$ )	0,8	1	0,9	Pas de diminution

Ces résultats encore partiels indiqueraient donc un bon piégeage des métaux dans les phases sulfurées au regard de la forte diminution de leurs concentrations dans les eaux interstitielles des premiers centimètres du sédiment. Le cycle du soufre (chapitre 1) joue donc un rôle très important dans le stockage des polluants métalliques via notamment l'activité des BSR qui produisent les sulfures. Ainsi, les sédiments devraient donc présenter des seuils de toxicité moins élevés durant les mois d'été suite à la précipitation des ETM sous forme d'AVS engendrée par les processus biogéochimiques de dégradation de la matière organique. Néanmoins, ces métaux fraîchement précipités peuvent très vite redevenir biodisponibles sous l'effet de perturbations naturelles (vagues, forts courants pendant les tempêtes d'hiver) ou anthropiques (pêche, dragage...).

Cette étude montre bien l'importance de connaître la répartition spatiale des sulfures dans le sédiment afin d'appréhender au mieux la biodisponibilité des ETM vis-à-vis des organismes aquatiques. Le nombre important de campagnes de prélèvement et la grande instabilité des sulfures dissous en milieu oxygéné a permis de montrer que la technique DGT-AgI était un outil de choix pour ce type d'étude. La principale difficulté est

finalement d'estimer le temps de déploiement de la sonde DGT-AgI pour obtenir une coloration comprise entre la limite de quantification et la saturation. De plus, comme les gradients de concentrations en sulfures dissous sont parfois importants, il serait probablement judicieux de déployer 2 sondes DGT-AgI : une pour les fortes concentrations qui serait laissée quelques dizaines de minutes à 1 heure et une seconde pour les faibles concentrations qui serait mise en contact avec le sédiment plusieurs heures.

## **2. Développement analytique autours des électrodes solides**

---

L'électrochimie regroupe un ensemble de techniques basées sur la mesure de transferts d'électrons ou de différences de potentiel par l'intermédiaire d'électrodes. Parmi les techniques les plus utilisées en chimie analytique, on peut citer la potentiométrie (par exemple la mesure du pH avec une électrode à membrane de verre), l'ampérométrie (par exemple la mesure des concentrations en oxygène avec une sonde de type Clark), la voltamétrie (par exemple la mesure des concentrations en ETM avec l'électrode à goutte de mercure) et la chronopotentiométrie (par exemple la mesure du Fe(III) avec une macroélectrode d'or [Riso et al., 2007]) chacune ayant ses propres caractéristiques et variantes. Comme il a été décrit au chapitre 2, différentes techniques analytiques sont envisageables pour détecter les ETM dans les eaux interstitielles du sédiment. Néanmoins, la plupart de ces techniques nécessitent des étapes préalables de prélèvement qui sont autant de facteurs possibles d'artefacts. On comprend donc bien la nécessité de développer de nouvelles techniques permettant de mesurer in situ les ETM que ce soit à l'interface eau-sédiment ou directement dans la colonne sédimentaire. Au cours de ce travail de recherche, nous avons développé des microélectrodes permettant, dans un premier temps, d'atteindre la concentration en certaines espèces métalliques telles que le manganèse, le zinc, le plomb, le cuivre ou le mercure dans la colonne d'eau. Par la suite, des mesures semi-quantitatives de métaux traces ont été entreprises dans les eaux interstitielles du sédiment. Les résultats obtenus avec ces microélectrodes montrent des perspectives cohérentes avec les enjeux des mesures in situ à savoir une résolution verticale millimétrique, une perturbation limitée du sédiment et une estimation de la fraction électrolabile des ETM. Enfin, nous avons focalisé nos recherches sur la mesure et le suivi en continu et sur site, du manganèse en milieu fluvial suite à la perturbation engendrée par le passage de péniches. Le développement de cette nouvelle méthode de détection du manganèse nous a permis de mieux appréhender les risques

que représente un sédiment contaminé en ETM vis-à-vis de la colonne d'eau et plus généralement vis-à-vis de l'ensemble de la chaîne trophique.

## **2.1. Principe général de la voltamétrie**

Les méthodes voltamétriques sont des méthodes électrochimiques fondées sur la mesure d'un courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail sous des conditions spécifiques favorisant sa polarisation.

La réponse obtenue est un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des espèces métalliques présentes dans le milieu. La courbe intensité-potentiel obtenue, appelée voltamogramme, permet de déterminer deux grandeurs pour chaque espèce dosée : un potentiel identifiant la nature de l'espèce mesurée et un courant permettant d'évaluer la concentration de l'espèce (Bard et Faulkner, 2001 et Trémillon, 1993).

Les techniques voltamétriques classiques utilisant des électrodes à gouttes de mercure existent depuis les années 1960. Initialement, les techniques polarographiques utilisaient des électrodes à gouttes de mercure tombantes peu sensibles. Le développement d'électrodes à goutte de mercure pendante ou à film de mercure et l'amélioration de l'électronique ont permis : (i) une accumulation de certaines espèces électroactives par amalgame ou complexation-adsorption rendant ainsi la technique extrêmement sensible et performante pour des études de spéciation et ; (ii) le développement des rampes impulsionnelles de balayage en potentiel abaissant également la limite de détection.

Lors de la réalisation d'un voltamogramme, les potentiels sont balayés dans un sens anodique ou cathodique. Il existe plusieurs façons d'effectuer ces balayages en fonction du temps.

Dans le cas de la voltamétrie pulsée, plusieurs types de rampes existent. Néanmoins deux d'entre elles prédominent : la « Differential Pulse Voltammetry » (DPV) et la « Square Wave Voltammetry » (SWV). En DPV, le signal est exprimé en calculant la différence entre le courant mesuré en fin d'impulsion et celui mesuré juste avant l'impulsion. Cette méthode a notamment pour avantage de comporter un bruit de fond très faible. En SWV, les intensités sont mesurées à la fin de chaque impulsion et la différence entre les courants mesurés sur deux impulsions successives est enregistrée en tant que réponse globale. Les deux composantes de la réponse, les courants « forward » et « backward » peuvent être représentés séparément ce qui donne des informations supplémentaires notamment sur la réversibilité d'une réaction.

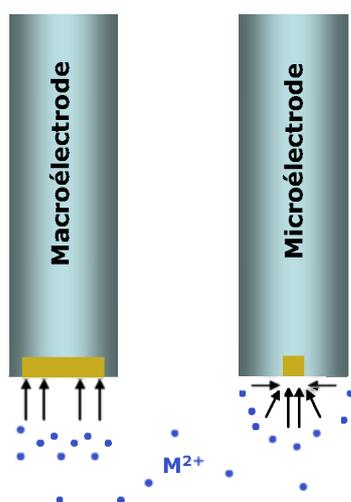
D'une manière générale, on parle de voltamétrie en redissolution anodique lorsque le dépôt conduit à l'accumulation sur l'électrode par réduction de l'espèce électroactive et que celle-ci est ensuite réoxydée par un balayage de potentiel vers des valeurs plus

positives. Cette réoxydation génère l'apparition d'un courant provisoire, représenté le plus souvent par un pic sur le voltamogramme. De façon analogue, la voltamétrie en redissolution cathodique se base sur la réduction d'une espèce préalablement oxydée lors de la période d'accumulation à l'électrode (Bard et Faulkner, 2001 ; Trémillon, 1993).

## 2.2. Détection des ETM à l'interface eau-sédiment par microélectrodes solides

### 2.2.1. Propriétés des microélectrodes

Le principe de fonctionnement d'une microélectrode est le même que celui d'une macroélectrode si ce n'est la différence entre les tailles relatives de l'électrode et de la couche de diffusion où s'effectue l'apport de l'élément électroactif. En effet, pour une macroélectrode plane, la diffusion de l'analyte vers l'électrode est unidirectionnelle de sorte que sans agitation, l'accumulation à l'électrode est de plus en plus lente en raison de l'appauvrissement de plus en plus important de l'analyte au voisinage de l'électrode. La réponse  $i = f(t)$  n'est alors pas linéaire comme en témoigne par exemple l'équation de Cottrell (Bard et Faulkner, 2001). Lorsque la taille de l'électrode est suffisamment petite, les effets de bords ne sont plus négligeables de sorte que la diffusion devient alors hémisphérique et que le renouvellement permanent de l'analyte aux abords de l'électrode est assuré (figure 10). L'équation  $i_d = f(t)$  [E1] illustre bien cette propriété en régime non convectif : plus  $R_0$  est faible, plus l'intensité liée à la diffusion de l'espèce lors de la phase de dépôt [ $i_d(t)$ ] va devenir rapidement indépendante du temps (Bard et Faulkner, 2001 et Trémillon, 1993).



$$i_d(t) = nFADC_0 \left( \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} + \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{E1})$$

**Figure 10** : Diffusion unidirectionnelle, sur macroélectrode plane, et hémisphérique sur microélectrode

L'équation (E1) où  $n$ ,  $F$ ,  $A$ ,  $D$ ,  $C_0$ ,  $t$  et  $R_0$  représentent respectivement le nombre d'électron, échangé, lors de la réaction, la constante de Faraday, l'aire de l'électrode, la constante de diffusion de l'espèce étudiée dans le milieu, la concentration de l'espèce, le temps de dépôt et le rayon du disque.

Ainsi, les avantages des microélectrodes sont liés à leurs petites tailles qui permettent une perturbation minimale du milieu, une diffusion hémisphérique compensant l'appauvrissement de l'analyte en surface de l'électrode ainsi qu'une chute ohmique faible (les courants mesurés sont de l'ordre du nA) permettant d'effectuer des mesures en milieu relativement résistifs.

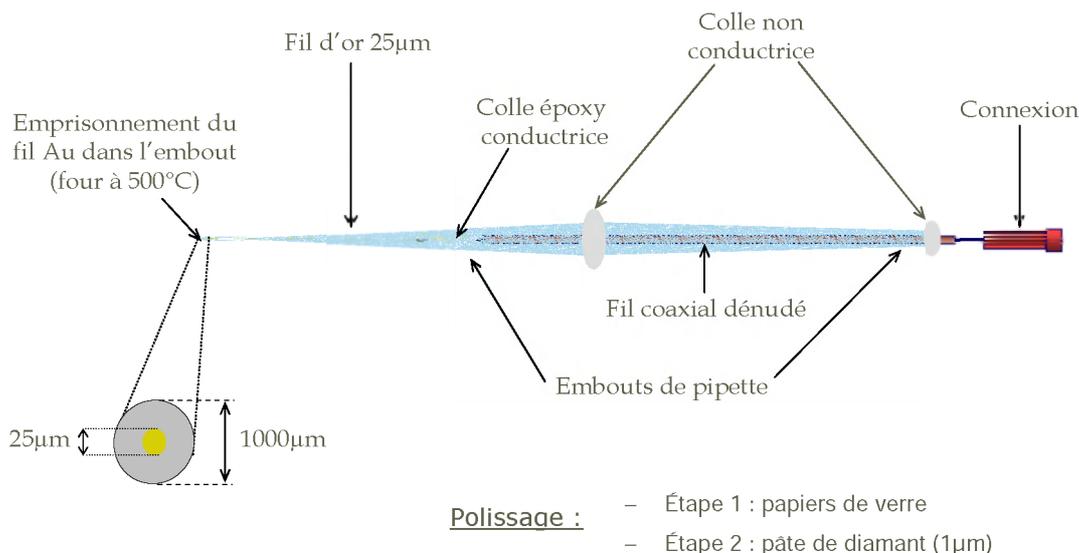
### **2.2.2. Matériaux et surfaces actives des microélectrodes**

La géométrie principale rencontrée pour les microélectrodes est le disque même si d'autres formes sont parfois utilisées (fil, bande, circuit imprimé...). Deux des principaux intérêts du disque sont : une réalisation simple et la possibilité de polir l'électrode pour réactiver la surface électroactive.

Différents matériaux peuvent être utilisés comme surface active de la microélectrode. Parmi ceux-ci, on retiendra l'or amalgamé ou non (Riso et al., 2007; Billon et Van-den-Berg, 2004 ; Brendel et Luther III, 1995 ; Garnier et al., 2006, cf. annexe 4), l'argent amalgamé ou non (Bonfil et Kerowa-Eisner, 2002 ; Pizeta et al., 2003), l'alliage Ag-Cu (Skogvold et al., 2006) et l'iridium avec dépôt électrochimique de mercure (Tercier et al., 1995) qui sont les plus fréquemment rencontrés mais aussi le platine et le carbone graphite. Pour nos études, l'or non amalgamé a été choisi pour les raisons suivantes : (i) il est relativement inerte électrochimiquement et possède une fenêtre électroactive étendue ; (ii) il est ductile et donc facile à mettre sous forme de fil ; (iii) il possède comme nous le verrons dans la partie suivante une bonne sensibilité vis-à-vis de Cd, Cu, Pb, Zn et Hg sans ajout de réactifs ; (iv) il permet de fabriquer des microélectrodes directement au laboratoire avec des coûts faibles ; et (v) l'or non amalgamé rend les microélectrodes moins polluantes pour l'environnement.

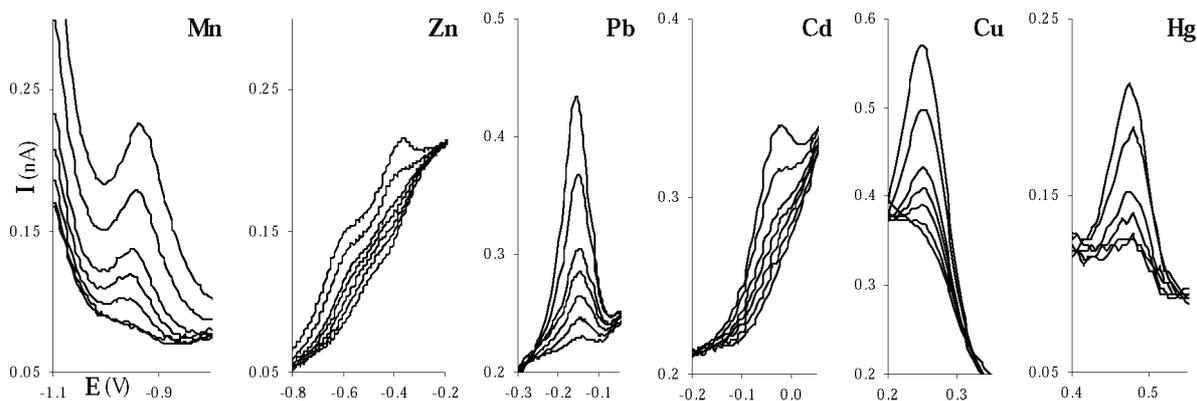
### **2.2.3. Description des microélectrodes d'or**

Les microélectrodes d'or de type disque ont été réalisées au laboratoire à partir de fils d'or de diamètre 25 et 125  $\mu\text{m}$  (Goodfellow). Les différentes étapes de fabrication sont schématisées figure 11. Ces électrodes ont ensuite été polies sur du papier abrasif de granulométrie décroissante (1200 à 4000) avant un dernier polissage sur une pâte de diamant ( $\varnothing = 1 \mu\text{m}$ ) pour obtenir une surface lisse et brillante de type miroir.



**Figure 11 :** Schéma d'assemblage des microélectrodes d'or

Le conditionnement de l'électrode se fait par voltamétrie cyclique entre -1,1 V et +0,65 V à la vitesse de 0,1 V/s. L'obtention d'une surface d'électrode bien polie se caractérise généralement par des voltamogrammes cycliques dépourvus d'hystérésis, comportant deux vagues de réduction de l'oxygène qui disparaissent après une purge de la solution avec  $N_2$ . Ces électrodes nous ont permis de mesurer plusieurs ETM tels que  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  à des concentrations de l'ordre du ppb aussi bien dans l'eau de mer que dans l'eau douce (Garnier et al., 2006).



**Figure 12 :** Evolution des pics de  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  mesurés à une électrode d'or de diamètre 25 µm par SWASV sans agitation, dans une solution désaérée (Mn : 1, 2, 5, 10, 15 et 20 µg/L ; Zn, Pb, Cd, Cu, Hg : 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 et 10 µg/L) (Garnier et al., 2006)

Comme on peut le voir sur la figure 12, le zinc est caractérisé par l'apparition de deux pics successifs. La présence de ce double pic peut être expliquée par la différence de stabilité entre les différentes couches de dépôt lors de la phase de préconcentration à savoir les couches Au-Zn et Zn-Zn. Une autre explication de ce pic caractéristique pourrait provenir de réoxydations intermédiaires (Garnier et al., 2006). Le domaine de

linéarité de la microélectrode d'or est compris entre 0,2 et 20 µg/L pour le cadmium et le cuivre, entre 0,2 et 30 µg/L pour le plomb et le zinc (la somme des aires des deux pics est utilisée pour le calcul de la concentration) et entre 1 et 80 µg/L pour le manganèse au temps de dépôt de 120s (tableau 3). La bonne sensibilité de cette électrode a permis d'envisager des essais dans le milieu naturel.

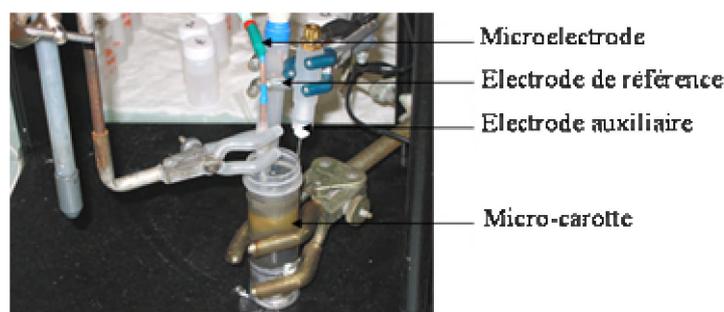
**Tableau 3** : Résultats des calibrations pour  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  réalisées dans une eau de mer (désaérée) à l'aide d'une microélectrode 25 µm par SWASV.

	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu
Linéarité (µg/L)	1 → 80	0,2 → 30	0,2 → 30	0,2 → 20	0,2 → 20
Linéarité (nM)	18 → 1460	3 → 460	1 → 150	2 → 180	3 → 315
Potentiel d'oxydation (V)	-0,93	-0,57 et -0,34	-0,15	-0,02	0,25

#### 2.2.4. Applications dans le milieu naturel

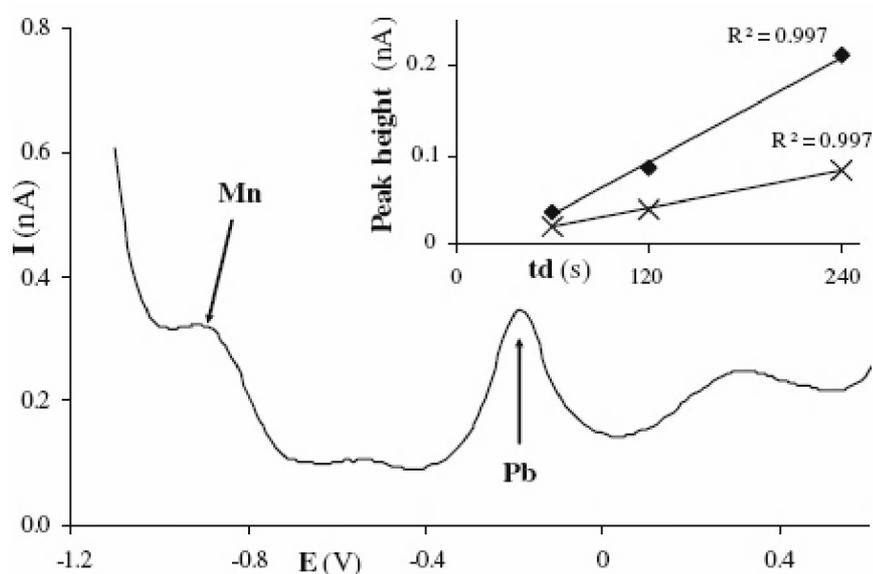
Des applications dans l'eau et le sédiment du canal de la Deûle ont été réalisées. Dans *l'eau surnageante*, un suivi des concentrations en cuivre, plomb et zinc a été réalisé pendant 7 heures avec des mesures en moyenne toutes les 30 minutes (Garnier et al., 2006). Cette approche a permis notamment d'envisager des expériences de monitoring des ETM via des stations automatiques de mesures.

Dans *le sédiment*, les microélectrodes seraient un outil idéal pour répondre aux nécessités techniques qu'exige l'étude de l'interface eau-sédiment : (i) analyses d'espèces chimiques « traceurs » de ces processus rédox de la diagenèse précoce comme le dioxygène dissous ou les sulfures (Cf. chapitre 1 et 2) ; (ii) résolution verticale submillimétrique de la distribution de ces espèces et ; (iii) définition temporelle suffisante pour suivre par exemple des processus de remobilisation à l'interface eau-sédiment. Ne disposant pas encore d'un système adapté aux mesures voltamétriques sur le terrain, les premiers essais de mesures in situ ont été réalisés à partir d'un sédiment reconstitué, prélevé dans la Deûle. C'est à l'aide d'un micromanipulateur sur lequel est fixée la microélectrode que des mesures de cations métalliques dans les eaux interstitielles du sédiment ont pu être réalisées (figure 13). Il est à noter que l'électrode de référence Ag/AgCl et l'électrode auxiliaire en platine ont été placées dans l'eau surnageante le plus proche possible de la microélectrode en or afin de minimiser les effets de charges à l'électrode de mesure.



**Figure 13** : Système électrochimique de mesure in situ

La faisabilité des mesures a été validée pour le plomb et le manganèse comme l'indique le voltamogramme présenté figure 14. La hauteur de pic en fonction du temps de dépôt montre la bonne réponse de l'électrode dans ce milieu sédimentaire.



**Figure 14** : Voltamogramme obtenu à -0,5 cm de profondeur dans un sédiment échantillonné en face de l'usine Métaleurop (DPASV, temps de dépôt : 240 s). Encadré : variation de la hauteur des pics de Manganèse (x) et de plomb (◇) en fonction du temps de dépôt (60, 120 et 240 s) [extrait de Garnier et al., 2006]

Néanmoins, dans certains cas, des effets de mémoire ont été observés, probablement dus à l'adsorption de la matière organique sur la surface électroactive. La mise en place d'un gel d'agarose ou de polymères comme le Chitosan ou le Nafion sur la microélectrode devraient permettre à terme de limiter le « coating » de la surface électroactive par des macromolécules, des colloïdes... et limiter ainsi les effets de mémoire ainsi que les baisses de sensibilités.

### **2.2.5. Conclusions et perspectives**

Le développement des microélectrodes à disque d'or non amalgamées (de 25 à 125 $\mu$ m de diamètre), est apparu, au cours de ce travail, un outil intéressant pour caractériser le devenir de certaines espèces métalliques dans le milieu naturel. L'objectif de ce travail de recherche était de trouver une méthode d'analyse in situ proposant une alternative électrochimique à la technique classique de détermination de la concentration en ETM dans une matrice sédimentaire (carottage et analyse par ICP-AES ou ICP-MS). Les résultats obtenus actuellement montrent que ce type de microélectrodes permet la détermination, dans des eaux de mer ou de rivières filtrées ou non, des concentrations en Mn, Zn, Pb, Cd, Cu, Hg sur une fenêtre analytique allant de 0,2 (1 pour Mn) à plus de 20 ppb (80 pour Mn). Ce type de microélectrodes apparaît donc adapté à des mesures in situ dans des eaux ou sédiments contaminés, tels que ceux de la Deûle. A terme, ce type d'électrodes pourrait se montrer plus efficace que celles contenant du mercure, car moins polluantes pour l'environnement et potentiellement plus stables.

Les mesures dans le sédiment se sont révélées être encourageantes du point de vue quantitatif avec l'obtention de pics caractéristiques du plomb et du manganèse, et la stabilisation de la ligne de base. Cependant, l'apparition rapide d'effet de mémoire à l'électrode reste un problème empêchant toute possibilité de réalisation en routine de profils sédimentaires en éléments métalliques.

Un autre matériau a également été étudié dans notre laboratoire en collaboration avec le NTNU (Norwegian University of Science and Technology, Trondheim) : un alliage à base de cuivre et d'argent. Il a notamment été mis en évidence que l'addition de cuivre dans l'argent augmentait la zone de polarisation de l'électrode par déplacement de la réduction des ions H<sup>+</sup> vers des potentiels plus négatifs. Des mesures de cations métalliques (dans une eau ultrapure) ont été réalisées et ont montré l'efficacité de cette nouvelle microélectrode. L'ensemble des résultats obtenus est décrit dans la publication de Skogvold et al. (2006) jointe en annexe 3.

### **2.3. Détection du manganèse sur l'électrode d'argent amalgamée**

Le manganèse est le 4<sup>ème</sup> élément métallique (après l'aluminium, le fer et le titane) présent dans la croûte continentale terrestre et est reconnu comme étant un des dix éléments essentiels à la vie. Il participe notamment à l'activité enzymatique, à la photosynthèse ou encore à de nombreuses actions oxydantes. Cependant, suite à des

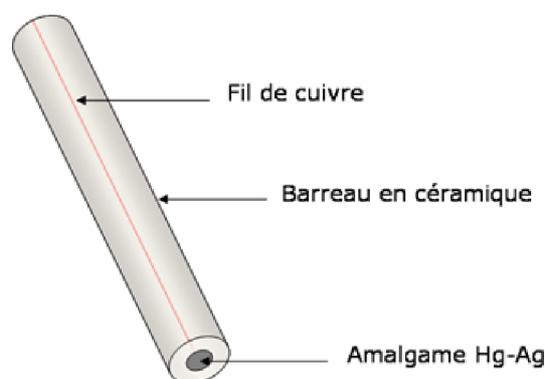
pollutions d'origines anthropiques et donc lorsqu'il se retrouve à de fortes concentrations dans l'eau ( $> 50 \mu\text{g/L}$ ), le manganèse devient très toxique. Chez l'homme, il participerait au développement de la maladie de Parkinson (Mena et al., 1967).

Comme nous avons pu le décrire au chapitre 1, la colonne sédimentaire constitue le compartiment ultime des ETM provenant de la colonne d'eau. La minéralisation de la matière organique déposée sur ce sédiment est réalisée via l'activité bactérienne par les différents oxydants présents. Parmi ces accepteurs d'électrons, on trouve notamment les oxydes de manganèse qui participent activement à ces processus diagénétiques. Le manganèse réduit,  $\text{Mn}^{2+}$ , est libéré dans les eaux interstitielles avant d'être (co)précipité et/ou adsorbé dans la phase solide sous forme de solutions solides dans les carbonates.

Les flux naturels benthiques, la bioturbation, la remobilisation d'origine anthropique ou hydrodynamique sont autant de facteurs pouvant agir sur la stabilité du manganèse dans le sédiment. Au cours de ce travail de recherche, les effets d'une perturbation du compartiment sédimentaire liée au trafic fluvial sur un canal ont été étudiés. Nous avons choisi de suivre pour cela, l'évolution de la concentration en Mn (II) dans la colonne d'eau au cours du temps en émettant l'hypothèse que cette espèce réduite était directement issues des eaux interstitielles du sédiment. Comme il a été montré au chapitre 2, différentes techniques sont possibles pour étudier la teneur en ETM en solution. La détection par ICP-MS, bien que très sensible, ne permet pas de réaliser des études de terrain contrairement aux techniques électrochimiques dont les appareillages sont facilement transportables et permettent de réaliser des montages pour des analyses en ligne. De plus, étant donnée la toxicité du mercure liquide, notre étude s'est focalisée sur des électrodes solides. Ainsi, une nouvelle technique de détection en ligne de  $\text{Mn}^{2+}$  dans les eaux naturelles a été développée en utilisant une électrode tournante constituée d'un amalgame solide à base d'argent (Lesven et al., 2008, cf. annexe 7).

### **2.3.1. Détection du manganèse par DPASV en utilisant l'électrode à amalgame d'argent**

**Fabrication de l'électrode à amalgame d'argent** – Le protocole de fabrication de l'électrode à amalgame d'argent est décrit en détail dans la publication écrite par Mikkelsen et Schroder (2001). Brièvement, un mélange de 50 % de mercure et de 50 % d'argent est introduit dans un barreau en céramique (figure 15). L'amalgame est alors connecté à un fil coaxial en cuivre. De la même manière que pour les microélectrodes solides, un polissage fin de la surface de l'électrode est nécessaire en utilisant des papiers de granulométrie décroissante (1200 à 4000).



**Figure 15** : Schéma d'une électrode à amalgame d'argent

**Systeme analytique** – L'électrode à amalgame d'argent est couplée à une électrode de référence Ag/AgCl (KCl = 3M) et une électrode auxiliaire de platine. Les mesures voltamétriques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat ( $\mu$ autolab II) relié au stand de mesure VA663 (Ecochemie, Metrohm) et contrôlé par le logiciel GPES 4.9. Les paramètres électrochimiques qui ont été optimisés pour la mesure du manganèse par DPASV sont décrits dans le tableau 4.

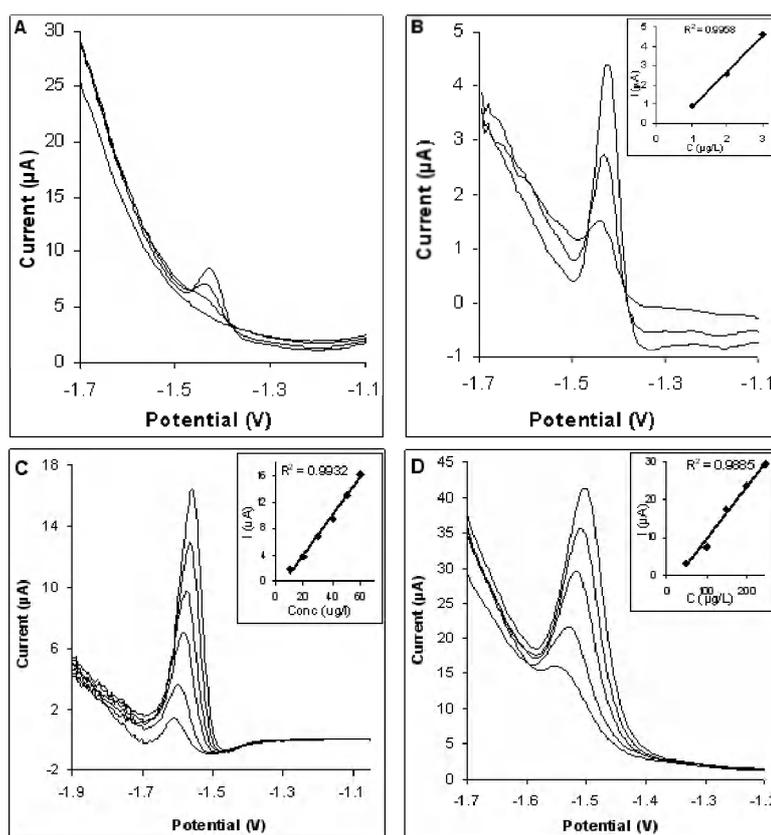
**Tableau 4** : paramètres électrochimiques pour la détermination du manganèse par DPASV

Méthode électrochimique	DPASV
Temps de purge	0 s
Potentiel de conditionnement	-0,1 V
Temps de conditionnement	20 s
Potentiel de dépôt	-1,85 V
Temps de dépôt	500 s $\rightarrow$ 1500 s
Temps d'équilibre	5 s
Fenêtre analytique	-1,70 V $\rightarrow$ -0,1 V

**Courbes de calibration** – Les courbes de calibration ont été réalisées dans de l'eau Milli-Q non purgée et contenant 0,05 M de chlorure d'ammonium à partir de solutions standard de manganèse [préparées par dilution d'une solution de Mn(II) à 1000 mg/L (Certipur, Merck) dans de l'eau Milli-Q].

Pour un temps de dépôt de 900 s, la détection limite observée avec l'électrode à amalgame d'argent est d'environ 1  $\mu$ g/L (figures 16A et 16B). Pour des temps de dépôt plus courts (600 s et 120 s), des concentrations en manganèse allant de 50 à 250  $\mu$ g/L et de 10 à 60  $\mu$ g/L sont respectivement détectées (figure 16C et 16D) avec une déviation standard de l'ordre de 5%. Afin d'améliorer la résolution du signal, en particulier aux faibles concentrations, la ligne de base est soustraite du voltamogramme par « Subtractive DPASV » (figure 16B et 16C).

Par ailleurs, lors de l'étape d'accumulation Mn(II) est réduit à  $-1,7$  V à la surface de l'électrode en Mn(0). L'application d'un potentiel aussi négatif entraîne également la réduction des ions hydronium. Cette réduction se traduit par la formation de bulles de dihydrogène en surface de l'électrode induisant une diminution de la sensibilité vis-à-vis du manganèse. Lors des premiers tests de détection du manganèse réalisés à l'aide du système électrochimique « Palmsens », l'électrode à amalgame d'argent a été reliée à un haut-parleur et un son de basse fréquence (40 Hz) a été appliqué. Cette fréquence optimisée a permis de faire entrer en vibration l'électrode et ainsi d'éviter l'accumulation de bulles d' $H_2$ . Par la suite, les tests de détection du manganèse ont été réalisés avec le potentiostat  $\mu$ autolab II. L'application du système rotatif intégré au stand Metrohm VA663 a également permis de résoudre ce problème en évacuant continuellement les bulles lors de la phase de dépôt. Enfin, étant donné que la vague d'oxydation du manganèse se trouve dans la vague de réduction des ions hydroniums, il est parfois préférable, surtout aux faibles concentrations, de procéder à la soustraction du bruit de fond qui est enregistré pour un temps de dépôt nul (application de la SDPASV).



**Figure 16 :** Détection du manganèse dans  $NH_4Cl$  (0,05M) par DPASV avec une électrode rotative d'amalgame d'argent. La vitesse de rotation est de 3000 tr/min. A) Addition successive de 1, 2 et 3  $\mu g/L$  de Mn(II). Le temps de dépôt était de 900s à  $-1,7$  V et. B) Mêmes paramètres qu'en A hormis la soustraction de la ligne de base. C) 10, 20, 30, 40, 50 et 60  $\mu g/L$  de Mn(II) sont ajoutés et mesurés par SDPASV. Le temps de dépôt était de 600 s à  $-1,85$  V. D) 50, 100, 150, 200 et 250  $\mu g/L$  de Mn(II) sont ajoutés. Le temps de dépôt est fixé à 120s à  $-1,7V$ . Les droites de calibration sont également présentées pour ces trois gammes de concentrations

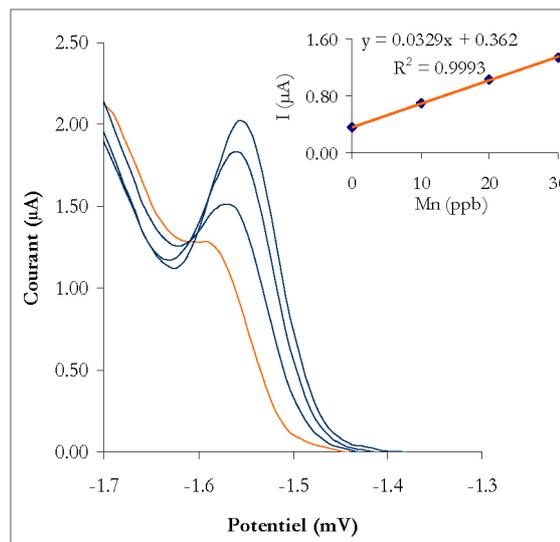
***Perturbations intermétalliques*** – L'enjeu de cette méthode électrochimique étant de détecter du manganèse dissous dans un environnement naturel, il a donc été indispensable de tester les éventuelles interactions entre Mn(II) et d'autres métaux à la surface de l'électrode. Les métaux potentiellement interférents en redissolution anodique sont en général ceux qui se réoxydent à un potentiel moins négatif que celui du manganèse et/ou qui sont susceptibles de former des composés intermétalliques stables. Les interférences intermétalliques ont donc été étudiées pour Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II) et Hg(II). Dans le cas de la détection du manganèse, nous avons utilisé une concentration de 30 µg/L de manière à travailler avec un temps de dépôt de 600 s. Les autres métaux ont été ajoutés dans une gamme allant de 10 µg/L à 100 µg/L. Par ailleurs, nous avons choisi 10% d'atténuation du signal initial pour pouvoir considérer qu'il y avait une interaction notable.

Pour Zn(II), Cd(II), Cu(II) et Hg(II) aucune influence n'a été observée dans les conditions appliquées. Dans le cas du plomb, aucune interaction n'a été observée jusqu'à 30 µg/L. En revanche, les ajouts de 40 et de 80 µg/L de plomb ont diminué l'amplitude du signal de 10 et 30 %, respectivement. Enfin, Ni(II) interagit fortement avec le signal du manganèse : l'addition de 5 µg/L de nickel fait disparaître complètement le pic du manganèse.

### **2.3.2. Détermination en ligne du manganèse dans la Deûle**

Une des applications de la méthode de détermination du manganèse par DPASV a été démontrée lors de l'étude de l'influence de la remobilisation d'un sédiment sur la colonne d'eau. La concentration en Mn(II) a été suivie dans la Deûle (proche de l'ancienne usine de Métaleurop, cf. chapitre 1) en fonction du trafic fluvial (nombre de péniches) au cours d'une journée (7 heures).

***Description de l'application*** – l'expérimentation a été réalisée sur les rives de la Deûle à partir d'échantillons prélevés automatiquement à l'aide d'une pompe (Co/Tech) immergée dans la rivière à une profondeur d'environ 2 mètres. L'équipement électrochimique utilisé pour le monitoring, est le même que celui décrit précédemment et est installé dans une camionnette garée le long de la Deûle. Les échantillons d'eau ont été prélevés toutes les 30 minutes et ont été analysés par DPASV. La concentration en Mn(II) a été déterminée par ajouts dosés (cf. voltamogrammes figure 17).

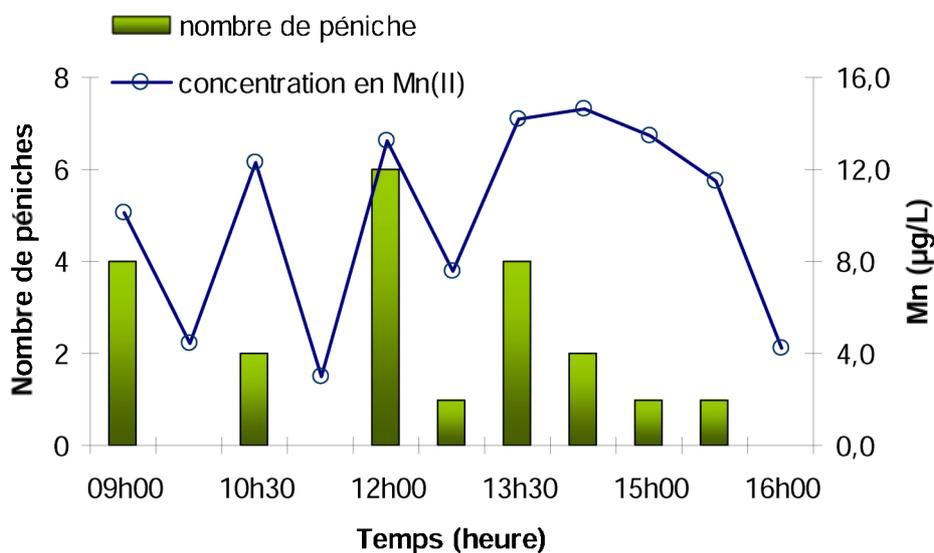


**Figure 17 :** Voltammogrammes obtenus suite à la détermination de Mn(II) par DPASV à l'aide d'une électrode solide d'amalgame d'argent dans un échantillon provenant de la Deûle et après ajout de l'électrolyte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,05M). La courbe en rouge est celle issue de l'échantillon brut sans addition de Mn(II). En bleu, sont représentés les voltammogrammes successifs obtenus après ajouts de 10, 20 et 30  $\mu\text{g/L}$  de Mn(II).

**Résultats** – Au cours de la journée de suivi en ligne des concentrations de manganèse dans la Deûle, 21 péniches sont passées au niveau du site d'étude entre 9h00 et 16h00. Une concentration moyenne de 11,6  $\mu\text{g/L}$  de Mn(II) a été trouvée entre 12h00 et 15h00 durant une période d'intense trafic fluvial (15 péniches) alors qu'entre 9h00 et 12h00 (6 péniches), la concentration moyenne en manganèse était de 7,3  $\mu\text{g/L}$  (figure 18). Les plus basses concentrations (3  $\mu\text{g/L}$ ) ont été rencontrées lors des périodes sans bateau (entre 15h30 et 16h00). Les valeurs de pH ont également été mesurées au cours de chaque mesure de manganèse. La valeur moyenne obtenue était de 8 avec un écart – type très faible de 0,032.

**Discussion** – Les résultats obtenus au cours de cette expérience de terrain montrent très clairement la corrélation ( $r^2=0,933$ ) qui existe entre le nombre de péniches (plus ou moins relié à la turbidité) et l'évolution de la concentration en manganèse dans la colonne d'eau de la Deûle. Ces résultats montrent comment la concentration en manganèse peut évoluer dans une eau naturelle suite à une perturbation très ponctuelle du sédiment de surface. Les péniches sont donc à l'origine d'une remobilisation du sédiment anoxique engendrant la présence momentanée de Mn(II) dans les eaux surnageantes. Une des hypothèses expliquant l'accroissement de la teneur en Mn(II) dans la colonne d'eau peut être la dilution des eaux interstitielles riches en Mn(II) (les concentrations peuvent atteindre plusieurs mg/L) suite à l'érosion des premiers millimètres du compartiment sédimentaire. L'origine du manganèse dissous pourrait être également en partie expliquée par la remise en suspension de fines particules

sédimentaires issues du sédiment anoxique. En effet, suite à la remise en suspension de ces particules, le manganèse lié aux phases carbonates ou sulfures (adsorbé ou co-précipité) pourrait être libéré par dissolution ou désorption. Plusieurs travaux répertoriés dans la littérature ont montré que la teneur en manganèse augmentait brutalement dans une eau mélangée avec du sédiment de surface (Hirst et Aston, 1983 ; Vdovic et al., 2006 ; Tankere-Muller et al., 2007). Une diminution progressive de la concentration en Mn(II) est ensuite observée pendant 1 à 2 heures suite à une oxydation de Mn(II) par le dioxygène en Mn(III) et Mn(IV) peu solubles, et à des phénomènes d'adsorption. En effet, même si la cinétique d'oxydation du manganèse est nettement plus lente que celle de Fe(II), Mn(II) précipite en moyenne au bout de quelques heures suivant les conditions physico-chimiques du milieu. Les expériences de remobilisation réalisées par Vdovic et collaborateurs (2006) ont montré qu'en milieu désoxygéné, le temps de retour à l'équilibre peut être multiplié par deux.



**Figure 18 :** Evolution de la concentration en manganèse dans la Deûle en fonction du nombre de péniche entre 9h00 et 17h00. Mn(II) a été détecté par voltamétrie (DPASV) à l'aide de l'électrode à amalgame d'argent.

Finalement, les résultats obtenus ont montré que l'électrode à amalgame d'argent était adaptée aux mesures de Mn(II) dissous dans les environnements fluviaux avec une limite de détection de l'ordre du µg/L pour 900 s de dépôt. L'expérience de suivi de concentration de ce cation métallique dans l'eau surnageante en fonction du remaniement de la colonne sédimentaire permettra à l'avenir d'envisager également un suivi d'autres espèces métalliques plus toxiques comme Pb et Cd. Nos collaborations avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, la VUB et le NTNU a permis récemment de programmer en avril-mai 2009 une campagne de monitoring sur le canal de la Deûle plus vaste que celle entreprise dans cette thèse. L'Agence de l'Eau installera en effet pendant 1 mois

une station de monitoring au bord du canal pour mesurer en continu les principaux paramètres de la qualité de l'eau (phosphates, nitrates, COD, conductivité, turbidité...). A cela s'ajoutera l'utilisation des capteurs développés au cours de ce travail de recherche : les DET/DGT, les microélectrodes... Le but de cette expérience sera d'approfondir les connaissances de l'impact du compartiment sédimentaire sur la colonne d'eau à des échelles de temps variant de la minute à la semaine, et ce directement sur site.

### **3. Conclusion**

---

Comme nous avons pu le voir aux chapitres 1 et 2, l'étude de la répartition des espèces métalliques et sulfurées au sein des eaux interstitielles dans la colonne sédimentaire est réalisée à partir de carottages sédimentaires suivie d'un traitement sous diazote pour séparer l'eau interstitielle de la phase solide. Cet échantillonnage permet d'accéder à de nombreuses informations mais peut poser problème, par exemple lors du traitement des échantillons puisque Fe(II) est très sensible à l'oxydation par le dioxygène. De plus, le découpage s'effectue tous les deux centimètres et les valeurs obtenues sont donc moyennées avec une perte d'information sur les hétérogénéités dans le sédiment. Enfin, ce type d'échantillonnage ne permet pas d'accéder aux nombreuses transformations à l'interface eau-sédiment. Pour pallier à ce type de difficultés, la technique DGT-AgI a été optimisée pour la mesure des sulfures dissous, des microélectrodes d'or ont été développées pour la mesure de certains ETM (Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Hg) à l'interface eau-sédiment et enfin, une méthode de suivi de Mn(II) dans la colonne d'eau a été mise en place par voltamétrie en utilisant une électrode tournante d'amalgame d'argent.

L'optimisation de la technique DGT-AgI nous a permis dans un premier temps de réaliser in situ des profils sub-millimétriques de concentration en sulfures dissous dans les eaux interstitielles du sédiment. Cette technique a été comparée à deux autres méthodes de détermination des sulfures dissous : la spectrophotométrie et la voltamétrie. Cette intercomparaison, réalisée en milieu estuarien et en milieu fluvial a montré que la sonde DGT-AgI est un outil très puissant qui permet de réaliser des profils haute résolution en 2 dimensions et à l'interface eau-sédiment. Cette technique peut ainsi être envisagée comme un outil de cartographie rapide d'une zone riche en sulfures ou encore pour réaliser le suivi saisonnier de la concentration en sulfures dans les sédiments de surface (programme MICROMET). La principale difficulté est finalement d'estimer le temps de déploiement de la sonde DGT-AgI pour obtenir une coloration du précipité comprise entre la limite de quantification et la saturation.

Le développement des microélectrodes d'or de type disque ( $0,25\mu\text{m}$  de diamètre) nous a permis de mesurer des éléments métalliques tels que Pb, Cu et Zn à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  dans les eaux douces et marines (Garnier et al., 2006). Des résultats ont également été obtenus dans les eaux interstitielles du canal de la Deûle pour estimer les teneurs en plomb et en manganèse avec des microélectrodes d'or. Enfin, ces électrodes ont également été appliquées pour réaliser un suivi en continu du plomb et du zinc dans la colonne d'eau de la Deûle.

Enfin, le développement d'une méthode de détermination du manganèse dans la colonne d'eau a été réalisé en utilisant une électrode à amalgame d'argent (Lesven et al., 2008). En outre, une détection limite de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  a été atteinte pour un temps de dépôt de 900 s. Cette électrode à amalgame d'argent pourrait être ainsi utilisée dans une station de monitoring pour suivre en temps réel les échanges dynamiques s'opérant entre le sédiment et les eaux surnageantes.

La suite de ce travail va maintenant être consacrée à une thématique plus géochimique qu'analytique : nous allons entreprendre avec les outils analytiques existants et en partie développés dans ce chapitre l'étude de carottes sédimentaires dans des environnements fluviaux. L'accent sera particulièrement mis sur la compréhension des mécanismes de sulfuration des sédiments ainsi que sur le comportement des ETM au cours de la diagenèse précoce et à l'interface eau-sédiment grâce à des mesures de flux. Enfin, une étude sur la qualité de ces sédiments vis-à-vis des contaminants métalliques sera présentée.

---

# CHAPITRE 4

---

## COMPORTEMENT DES ETM ET DU SOUFRE AU COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DANS LES SEDIMENTS DE L'ESPIERRE, DE WERVICK ET D'HELKIJN

Beaucoup d'écosystèmes aquatiques situés dans les régions transfrontalières entre la France et la Belgique sont sujets à de significantes contaminations métalliques d'origines anthropiques qu'elles soient urbaines ou industrielles. La majeure partie de cette pollution est essentiellement concentrée dans les sédiments qui sont ainsi considérés comme des « bombes à retardement ». Des modifications physico-chimiques du milieu pourraient en effet engendrer une remobilisation des espèces métalliques potentiellement biodisponibles vers la colonne d'eau.

Dans ce contexte, il est important de bien comprendre l'ensemble des processus biogéochimiques qui se déroulent à l'interface eau-sédiment ainsi que dans les premiers centimètres du compartiment sédimentaire. Ces transformations que l'on peut regrouper sous le terme de diagenèse précoce commencent généralement par la dégradation de la matière organique naturelle due à l'action conjointe de l'activité bactérienne et de la réduction d'accepteurs d'électrons comme l'oxygène dissous, le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et le sulfate.

Le travail présenté dans ce chapitre 4 traite principalement de la distribution des ETM dans les premiers centimètres du compartiment sédimentaire en relation avec les composés inorganiques soufrés. Les sédiments étudiés proviennent de trois sites transfrontaliers franco-belges : l'Espierre, la Lys et l'Escaut, sites décrits au chapitre 1. Dans cette optique, nous débuterons notre discussion sur les processus de la diagenèse précoce qui conditionnent, au moins en partie, le comportement des ETM dans les eaux interstitielles et la fraction réactive des sédiments. Nous dresserons ensuite un « état des lieux » de la contamination métallique et, par le calcul d'indices de toxicité relatifs aux phases solide et liquide, nous estimerons les niveaux de qualité de ces sédiments. Les calculs des flux diffusifs benthiques nous permettront finalement d'estimer l'impact des sédiments de l'Espierre et d'Helkijn sur la colonne d'eau.

## **1. Processus diagénétiques dans les sédiments de l'Espierre, Wervick et Helkijn**

---

### **1.1. Sites et prélèvements**

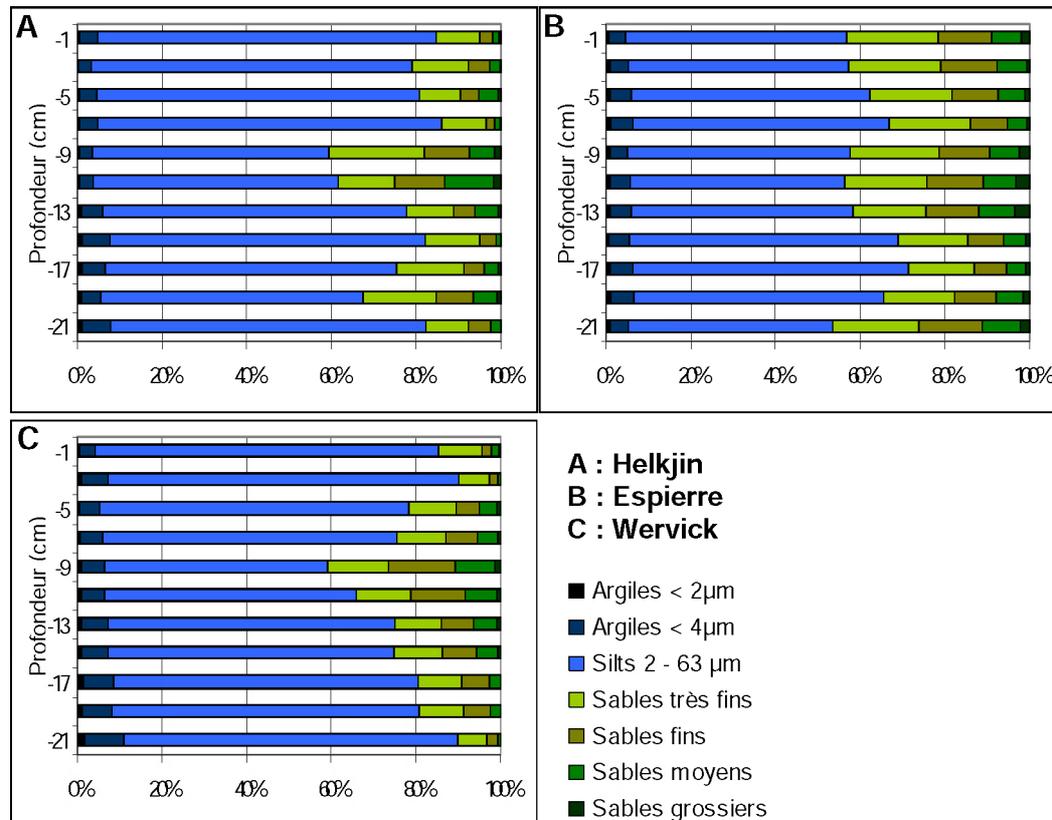
Les rivières de la Lys et de l'Espierre sont deux affluents de l'Escaut (cf. cartes chapitre 1). Les sédiments issus de la Lys ont été échantillonnés le 8 décembre 2005 dans la commune de Wervick. Dans ce bras de la Lys, le trafic fluvial y est quasi inexistant hormis les activités nautiques que l'on rencontre durant l'été. Les sédiments du canal de l'Espierre ont été prélevés le 1<sup>er</sup> décembre 2005. L'échantillonnage a été réalisé 100 mètres en amont de la confluence avec l'Escaut dans un périmètre aujourd'hui interdit à la navigation fluviale. Enfin, le site d'Helkijn qui constitue la dernière station de prélèvement, est situé sur l'Escaut près de l'écluse dans une zone relativement calme. Les carottages y ont été réalisés le 24 novembre 2005.

La stratégie d'échantillonnage retenue pour ces trois sites est décrite en détail au chapitre 2. Brièvement, trois carottes sédimentaires ont été prélevées sur chaque site et des sondes DGT et DET ont été déployées in situ par plongée pendant 24 heures. Les mesures de potentiel et de pH ont été effectuées dans la première carotte directement sur le terrain. La deuxième carotte a été soigneusement découpée en tranches de 2 cm dans un sac à gant saturé en diazote. Chaque tranche de sédiment a ensuite été centrifugée puis filtrée à 0,45 µm afin de séparer les phases liquide et solide du sédiment permettant d'atteindre un certain nombre de paramètres physico-chimiques indispensables à l'évaluation de la toxicité du compartiment sédimentaire. La phase dissoute a permis de déterminer l'alcalinité ainsi que les teneurs en sulfures dissous, en éléments majeurs et mineurs et en anions. Les sulfures et les métaux ont également été analysés dans la phase solide. Finalement, l'oxygène dissous a été déterminé à l'interface eau-sédiment à partir de la troisième carotte. Cette dernière a également permis d'étudier l'homogénéité des sédiments en dupliquant partiellement les analyses déjà effectuées au sein de la deuxième carotte.

### **1.2. Paramètres physico-chimiques des sédiments**

Les sédiments de chaque site sont caractérisés par une forte proportion d'argile et de limons c'est-à-dire des particules fines inférieures à 63 µm. Pour l'Espierre, Helkijn et Wervick, les moyennes en particules fines sont respectivement  $60 \pm 6 \%$ ,  $77 \pm 10 \%$  et  $78 \pm 10 \%$  (figure 1). Les carottes provenant des 3 sites d'étude semblent donc

homogènes vis-à-vis de leurs textures réduisant ainsi les artefacts éventuels provenant d'une modification purement physique du sédiment.

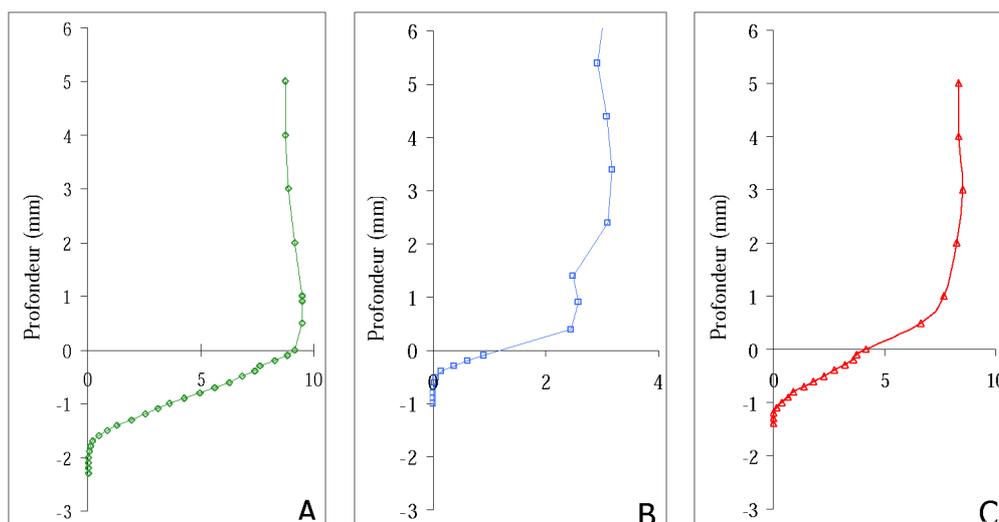
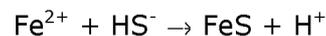


**Figure 1 :** Analyse granulométrique des sédiments de l'Espierre, Wervick et Helkjin

L'analyse du carbone organique et de l'azote dans la fraction fine (< 63 µm) des sédiments a été réalisée à l'aide d'un analyseur élémentaire de type CHNS. Les taux d'azote organique particulière ne montrent pas de variation nette en fonction de la profondeur alors que le pourcentage de carbone organique particulière augmente progressivement dans les sédiments de l'Espierre et de Wervick (de 2% en surface à 4% à -20 cm). Les coefficients de Redfield décrivent la conservation des rapports C/N/P entre les processus de dégradation de la matière organique (ou la respiration) et la photosynthèse. Ces rapports Carbone/Azote/Phosphore des nutriments présents dans le milieu aquatique sont alors en moyenne égaux à ceux présents dans un organisme aquatique tel que le phytoplancton. A l'équilibre, le rapport C/N est compris en moyenne entre 6 et 7. Dans nos sédiments, ce rapport varie entre 10 et 20 suggérant la présence de matières organiques relativement anciennes et réfractaires comme les substances humiques (acides humiques et fulviques). Ce rapport élevé indique également une origine de la matière organique probablement terrigène (Suffet et McCarthy, 1987).

Les valeurs du potentiel d'oxydoréduction observées dans les trois sites sont très faibles dès l'interface eau-sédiment attestant de la présence d'espèces réduites produites par les

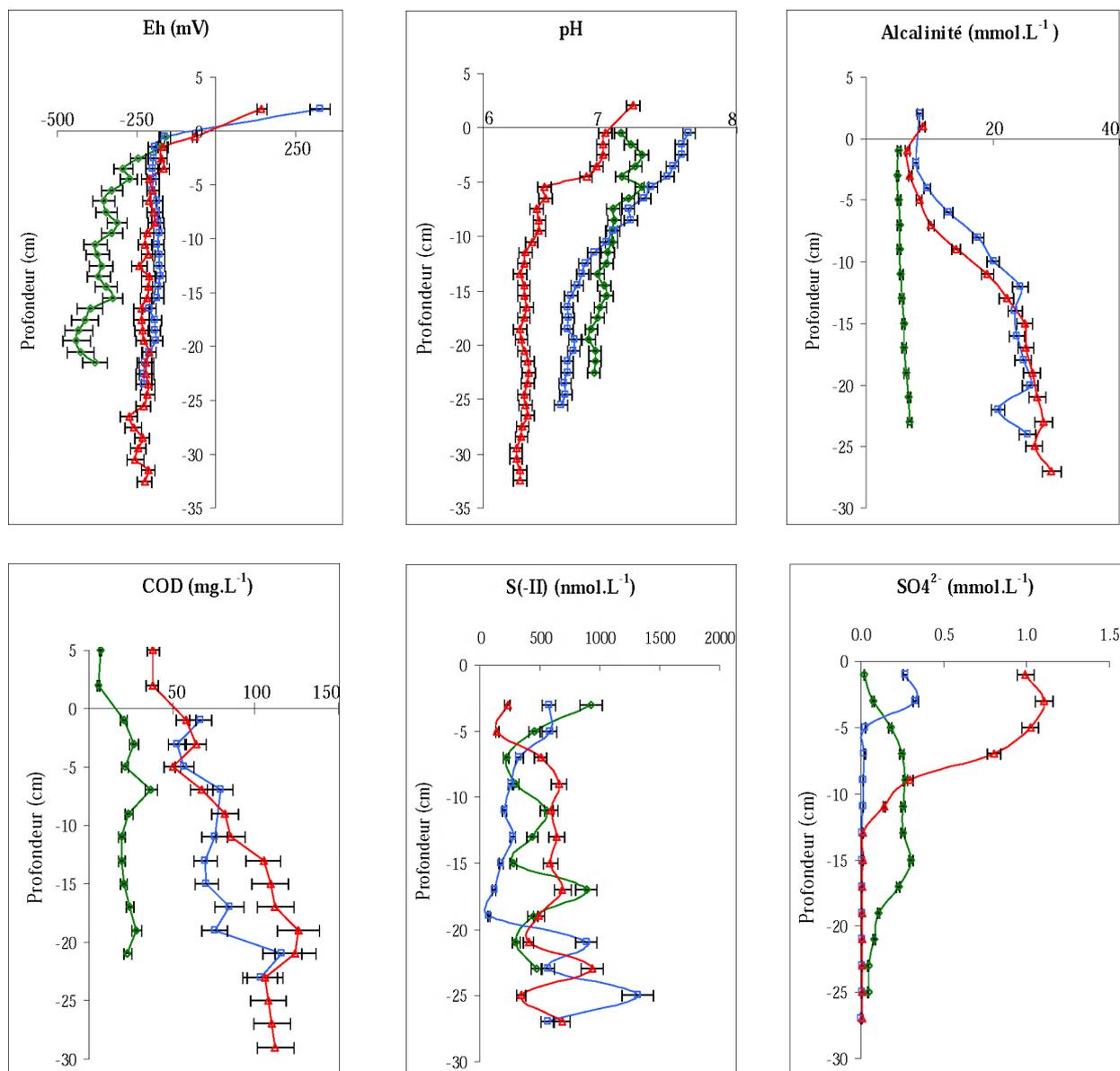
différents processus diagénétiques. Ces valeurs oscillent autour de -250 mV pour Helkijn et Wervick alors que pour les sédiments de l'Espierre, ces valeurs peuvent atteindre -400 mV à -20 cm. Les valeurs de l'alcalinité ainsi que celles de l'oxygène dissous confirment l'activité biogéochimique qui a lieu dans les sédiments. L'alcalinité augmente avec la profondeur en raison d'une minéralisation de la matière organique. Les profils d'alcalinité pour les sédiments de Wervick et d'Helkijn sont très similaires et augmentent jusqu'à -12 cm témoignant d'une activité bactérienne continue. Dans le cas des sédiments de l'Espierre, les valeurs de l'alcalinité apparaissent très basses sans excéder 6 mM. L'oxygène dissous disparaît dès les premiers millimètres de chaque sédiment confirmant l'existence de processus de dégradation de la matière organique dès l'interface eau-sédiment (figure 2). Enfin, les valeurs de pH dans les sédiments étudiés sont toujours plus faibles que celles mesurées dans la colonne d'eau (pH ~ 7,7-8) en raison de réactions liées à la diagenèse précoce comme la précipitation des sulfures de fer qui peut être décrite simplement par :



**Figure 2 :** Profils d'oxygène dissous (en mg/L) pour les sites de l'Espierre (A), Helkijn (B) et Wervick (C)

Plus précisément, pour la carotte sédimentaire prélevée à Wervick, la valeur du potentiel rédox à la surface du sédiment (-0,5 cm) est de -67 mV et décroît très rapidement jusqu'à -275 mV à -32 cm de profondeur (figure 3). La teneur en sulfates la plus élevée est observée sous l'interface eau-sédiment (1,2 mmol/L). Cette valeur chute très rapidement pour atteindre à partir de -13 cm, des valeurs inférieures à la limite de détection (< 0,02 mmol/L). L'alcalinité augmente continuellement de 6,5 mmol/L (à la surface) à 29,3 mmol/L (-27 cm). Ce profil d'alcalinité est fortement corrélé au profil de carbone organique dissous ( $R^2=0,86$ ). La minéralisation de la matière organique réalisée

par les bactéries sulfato-réductrices dans les conditions anoxiques agit sur l'augmentation de l'alcalinité dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire comme l'indique la réaction suivante :



**Figure 3 :** Profils, en fonction de la profondeur, du potentiel (mV vs Ag/AgCl, [KCl] = 3M), du pH, de l'alcalinité, du carbone organique dissous (COD), des sulfures dissous [S(-II)] et des sulfates dans les eaux interstitielles des sédiments de Wervick (triangle rouge), de l'Espierre (losange vert) et d'Helkijn (carré bleu)

La valeur du pH est de 7,0 en surface du sédiment et diminue progressivement pour atteindre une valeur proche de 6,3 à -12 cm. Enfin, les teneurs en sulfures, obtenues par

voltamétrie, augmentent jusqu'à -9 cm pour atteindre une valeur de 600 nM. Ces teneurs oscillent ensuite autour de cette concentration jusqu'au bas de la carotte.

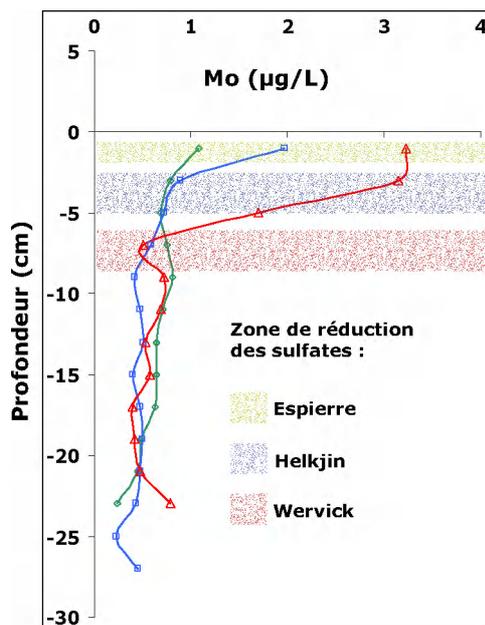
Les caractéristiques physico-chimiques du sédiment prélevé sur le site d'Helkijn sont très similaires à celles des sédiments de Wervick décrites ci-dessus. Les profils du potentiel d'oxydoréduction, de l'alcalinité et du carbone organique dissous sont plus ou moins comparables. Le profil du pH décroît aussi avec la profondeur (de 7,6 en surface à 6,7 à partir de -15 cm de profondeur). La concentration en sulfates n'est conséquente qu'entre -1 cm et -3 cm de profondeur ( $[\text{SO}_4^{2-}] \sim 0,33 \text{ mmol/L}$ ). Finalement, le profil des sulfures décroît de 570 nM en surface à 70 nM à -19 cm.

Par rapport aux deux sites précédents, les caractéristiques physico-chimiques des sédiments de l'Espierre sont nettement différentes. En effet, les valeurs du potentiel d'oxydoréduction sont les plus faibles des 3 sites. Les concentrations en sulfates augmentent avec la profondeur avec un maximum de 0,30 mmol/L à -15 cm puis diminuent ensuite pour atteindre 0,05 mmol/L à -25 cm. L'alcalinité est très faible (toujours inférieure à 6 mmol/L) suggérant une faible activité bactérienne dans ce sédiment. Ceci est confirmé par le profil du pH qui montre des valeurs plus ou moins constantes en fonction de la profondeur (entre 6,9 et 7,2). Tout comme le profil de l'alcalinité, le profil du carbone organique dissous ne montre pas d'évolution claire et reste lui aussi relativement constant avec la profondeur. Conjointement avec l'accroissement des sulfates dans les premiers centimètres du sédiment, on observe une diminution des sulfures jusqu'à -7 cm. Néanmoins, cette diminution apparaît être deux fois plus importante que l'augmentation des sulfates. A -17 cm de profondeur, la concentration des sulfures atteint un maximum à environ 900 nmol/L.

Dans les sédiments aquatiques, on utilise comme traceur, depuis quelques années, des métaux présents à l'état de traces sensibles aux conditions d'oxydoréduction tels que le rhénium, l'uranium ou dans notre cas le molybdène. Ce dernier métal sous forme de molybdate se comporte de manière conservative dans la colonne d'eau où il ne participe ni à des réactions chimiques ni à des réactions biologiques. Les molybdates passent de la colonne d'eau au sédiment où ils sont réduits (sous forme Mo[II]) et s'accumulent (McKay et al., 2007). Cette réduction se produit dans des conditions anoxiques et tout particulièrement lors de la réduction des sulfates en sulfures et lors de la précipitation de la pyrite (Huerta-Diaz et Morse, 1992). Le taux de pénétration du molybdène dans les eaux interstitielles dépend donc de la position de la zone de réduction des sulfates et l'accumulation de ce métal est fonction de la profondeur d'infiltration des sulfates, de l'apport en matière organique et par conséquent de l'état d'oxydoréduction à l'interface

eau-sédiment. La figure 4 nous montre ici que les zones de réduction des molybdates sont en adéquation avec les zones de réductions des sulfates. Pour les sédiments d'Helkijn et de Wervick, cette réduction de Mo[VI] en Mo[II] apparaît entre -3 cm et -5 cm alors que pour l'Espierre, la réduction des molybdates a quantitativement lieu dès l'interface eau-sédiment.

Ainsi le comportement du molybdène dans les eaux interstitielles des sédiments pourraient à l'avenir s'avérer un outil supplémentaire pour caractériser l'état d'oxydation des sédiments.



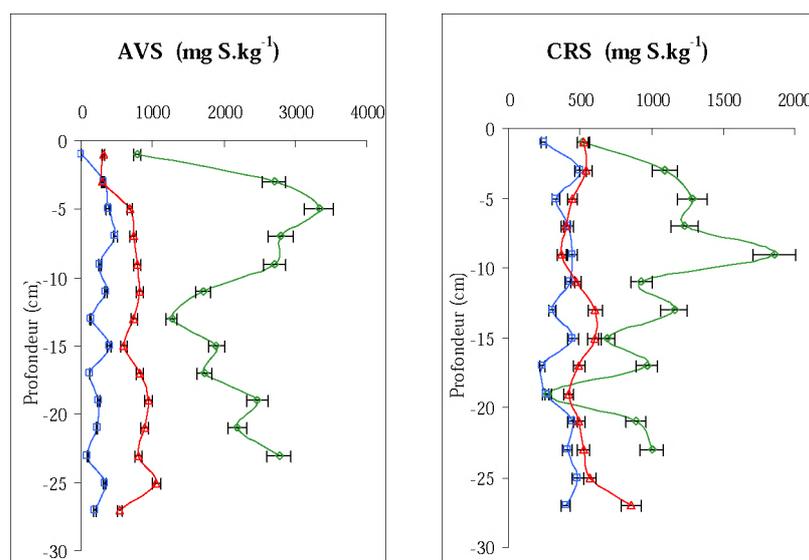
**Figure 4 :** Profils de concentration en Mo obtenus à partir des eaux interstitielles extraites par centrifugation des sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge).

### 1.3. Les processus de sulfuration dans le sédiment

Les sulfures ont dans le sédiment une place très particulière dans le sens où ce sont des minéraux qui se forment, dès les premiers centimètres, dans des proportions souvent supérieures au dixième de pourcent. De plus, ils jouent un rôle clé vis-à-vis des métaux (zinc, cuivre, plomb, cadmium...) puisqu'ils sont susceptibles de les piéger, de façon définitive ou non dans la phase solide du sédiment. Parmi ces sulfures minéraux solides, on en distingue deux classes : les sulfures fraîchement précipités dénommés AVS (Acid Volatile Sulphides) et ceux plus réfractaires appelés CRS (Chromium Reducible Sulphur). Les teneurs en AVS et en CRS dans les sédiments de l'Espierre sont très importantes (les plus élevées des 3 sites). Un maximum de 3300 mg/kg est rencontré à -5 cm pour les AVS tandis que pour les CRS le maximum atteint 1900 mg/kg (figure 5). Pour les sédiments d'Helkijn, les profils d'AVS et de CRS sont constants en fonction de la

profondeur et les valeurs oscillent respectivement autour de 260 mg/kg et de 400 mg/kg (figure 5).

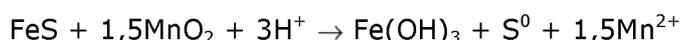
Enfin, les valeurs d'AVS dans les sédiments de Wervick connaissent une augmentation régulière jusqu'à -5 cm avant de se stabiliser à 800 mg/kg. Pour les CRS, les valeurs sont plus ou moins constantes avec la profondeur et fluctuent autour de 500 mg/kg (figure 5).



**Figure 5 :** Profils de concentration des AVS (mg/kg) et des CRS (mg/kg) dans les sédiments de Wervick (triangle rouge), de l'Espierre (losange vert) et d'Helkijn (carré bleu)

Les valeurs du potentiel rédox pour les sédiments d'Helkijn et de Wervick sont globalement constantes en fonction de la profondeur et correspondent à des conditions réductrices sous l'interface. Des conditions très réductrices s'installent dans les sédiments de l'Espierre à partir de -5 cm. Cependant, AVS et potentiel d'oxydoréduction ne sont pas réellement corrélés si l'on s'en tient aux coefficients de corrélation calculés pour ces deux paramètres ( $R^2 < 0,3$ ) pour chacun des sites d'étude. De plus, Barlett (1999) a démontré que la réduction biologique par les bactéries sulfato-réductrices des sulfates en sulfures apparaissait à des valeurs de potentiels inférieures à -200 mV vs Ag/AgCl. Cependant, il est à noter que les potentiels rédox mesurés par potentiométrie (voir chapitre 2) ne correspondent pas forcément à des potentiels d'équilibre thermodynamiques. Néanmoins, ce potentiel donne une bonne idée sur l'allure globale des processus de réduction existant dans les eaux interstitielles du sédiment. Dans le cas des sédiments de l'Espierre, le profil de potentiel affiche des valeurs très négatives résultant en une importante augmentation du soufre réduit et en particulier des AVS, généralement instables à l'interface eau-sédiment (Burton et al., 2005 ; Billon et al., 2007).

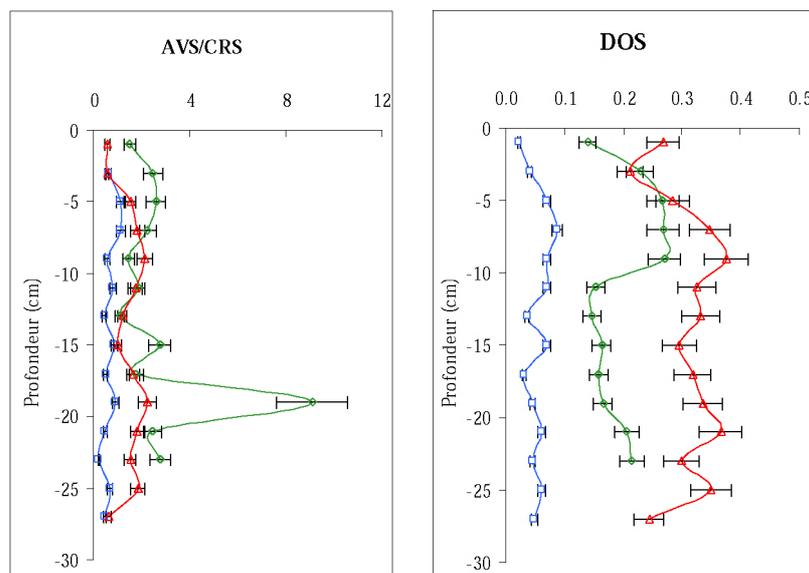
La consommation totale des sulfates induite par les processus diagénétiques apparaît respectivement au bout de 4 cm et de 12 cm de profondeur pour les eaux interstitielles d'Helkijn et de Wervick. La réduction des sulfates est reliée à la production des sulfures minéraux dans les premiers centimètres du sédiment avec de plus importantes concentrations enregistrées pour le site de Wervick que celui d'Helkijn. Ces différences sont assez logiquement reliées aux plus grandes teneurs en sulfates rencontrées dans les sédiments de Wervick (figures 3 et 5). Les teneurs en sulfates dans les eaux interstitielles de l'Espierre augmentent dans les premières couches du sédiment jusqu'à -8 cm. Ces teneurs oscillent ensuite autour de 0,25 mmol/L entre -8 cm et -16 cm puis diminuent par la suite (figure 3). Cette évolution montre qu'il y a un recyclage du soufre réduit qui s'établit dans ces sédiments. Pour expliquer ces observations, une production abiotique de sulfates pourrait être considérée. L'oxydation de la pyrite par les oxydes de manganèse, sous condition anoxique, a été expérimentalement montrée pour la première fois par Schippers et Jorgensen en 2001. A l'aide de  $^{55}\text{Fe}$  et d'un sédiment riche en  $\text{MnO}_2$ , ils ont montré que  $\text{FeS}_2$  et  $\text{FeS}$  pouvaient être oxydés à  $\text{pH} = 8$  selon les équations suivantes :



Cela pourrait expliquer en partie les fortes teneurs en manganèse situées entre -10 et -15 cm et pas uniquement à l'interface eau-sédiment comme habituellement rencontrées. Une autre explication peut être donnée sur la base de la présence en quantité importante d'AVS dans ce sédiment qui induirait une importante activité de bactéries sulfoxydantes encore appelées bactéries chimiotrophes. Ces dernières oxydent l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en soufre élémentaire ( $\text{S}^0$ ) qui s'accumule alors dans leurs cellules sous forme de granule. Lorsque le soufre exogène est entièrement épuisé, ces granules sont secondairement oxydées sous forme de sulfates (Minic et al., 2006 ; Küsel et al., 2001).

Trois mécanismes principaux sont couramment proposés pour expliquer la formation de pyrite authigénique (CRS) dans les sédiments : (1) une réaction sous conditions strictement anoxique décrite par l'équation :  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}^+$  (Berner, 1970 ; Schoonen and Barnes, 1991) ; (2) une réaction impliquant du soufre réduit intermédiaire ou des polysulfures :  $\text{FeS} + 1/8 \text{S}_8 \rightarrow \text{FeS}_2$  (Berner, 1970 ; Middelburg, 1991 ; Rickard et Morse, 2005) et ; (3) une précipitation directe des sulfures dissous avec des oxydes de fer :  $\text{FeOOH} + 3/2\text{HS}^- + 1/16\text{S}_8 + 3/2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Lord and Church, 1983 ; Rickard, 1975).

Les CRS dans les sédiments d'Helkijn et de Wervick ne semblent être produits qu'à l'interface eau-sédiment où des processus partiels de réoxydation ont lieu. Ces résultats privilégient l'équation (2), hypothèse renforcée par une récente étude de Burton et de al. (2006) qui ont démontré que le soufre élémentaire jouait un rôle majeur dans le recyclage des AVS en CRS. Dans le cas des sédiments de l'Espierre, une partie des CRS est produite en même temps que les AVS suggérant un autre schéma de production de la pyrite dans des conditions anoxiques, entre 4 et 15 cm de profondeur décrit par l'équation (1). Cependant, les processus de sulfuration ne semblent pas être complètement achevés dans ces sédiments : les calculs des degrés de sulfuration ont montré que les valeurs de DOS (défini chapitre 1) sont en effet inférieures à 0,1 dans les sédiments d'Helkijn, environ égales à 0,2 pour l'Espierre et légèrement supérieures à 0,4 pour Wervick (figure 6). De plus, l'accroissement de la sulfuration est globalement en accord avec la consommation des sulfates dans les eaux interstitielles et la formation des AVS pour les sédiments de Wervick et d'Helkijn (figures 3 et 6). En revanche, dans les sédiments de l'Espierre le facteur limitant de sulfuration devrait être probablement la matière organique labile puisque la disparition des sulfates ne se produit qu'à partir de -21 cm de profondeur (Burton et al., 2006).



**Figure 6** : Rapport AVS/CRS et degré de sulfuration (DOS) en fonction de la profondeur dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge).

Le rapport AVS/CRS est communément utilisé par les géochimistes pour estimer la conversion des AVS en CRS. Gagnon et al. (1995) ont publié de nombreuses valeurs du rapport AVS/CRS correspondant à différents types de sites qu'ils soient marins, estuariens ou fluviaux. Le rapport AVS/CRS calculé pour nos différents sites d'étude a été comparé à la littérature (tableau 1). Ces rapports se sont révélés être relativement élevés pour les sédiments de la Lys et de l'Espierre et semblent être en accord avec ceux

trouvés dans les bassins suboxiques (Gagnon et al., 1995 et tableau 1, estuaire de St Lawrence) indiquant une faible conversion des AVS en pyrite. Ceci peut être en partie expliqué par les valeurs très négatives de potentiel rédox observées dans ces sédiments dès l'interface eau-sédiment. Pour les sédiments d'Helkijn, le rapport AVS/CRS est plus faible ce qui peut être dû à plusieurs paramètres comme une importante réoxydation des AVS à l'interface eau-sédiment (bioturbation, remises en suspension liées à l'hydrodynamisme...) et/ou des faibles taux de sédimentation (Rickard et Morse, 2005).

**Tableau 1** : rapports AVS/CRS pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick comparés à des sites référencés par Rickard et Morse (2005)<sup>(1)</sup>

Sites	AVS-S/CRS-S	
	minimum	maximum
<b>Espierre</b>	<b>1,09</b>	<b>9,10</b>
<b>Helkijn</b>	<b>0,23</b>	<b>1,14</b>
<b>Wervick</b>	<b>0,56</b>	<b>2,25</b>
Baie de Skan (anoxique) <sup>(1)</sup>	4	29
Estuaire de St Laurent <sup>(1)</sup>	0,27	4,35
Mer du Nord <sup>(1)</sup>	0,25	0,9

Nous allons maintenant introduire le comportement des métaux dans les sédiments et les eaux interstitielles puis analyser le rôle joué par les sulfures sur leur devenir dans l'horizon sédimentaire de surface.

## **2. Analyse des métaux dans l'eau interstitielle et la phase solide des sites d'Helkijn, de Wervick et de l'Espierre**

### **2.1. Les métaux dans la phase solide**

Plusieurs types d'analyses ont été réalisés sur la phase solide pour évaluer les teneurs en métaux présents dans les sédiments ainsi que leurs répartitions en fonction de la profondeur.

Afin de déterminer les concentrations des éléments majeurs et mineurs présents dans la phase solide du sédiment des 3 sites, nous avons réalisé des attaques totales (décrites au chapitre 2) sur la fraction fine des sédiments qui est généralement considérée comme celle dans laquelle les métaux sont principalement associés.

Les éléments majeurs tels que l'aluminium, le calcium, le fer, le potassium, le magnésium et dans une moindre mesure le manganèse et le lithium sont à la base de la

signature géochimique d'un sédiment. Globalement, l'abondance des éléments majeurs reflète la proportion des différents constituants : le calcium dans les carbonates, l'aluminium dans les aluminosilicates, le silicium dans l'opale... Le tableau 2 regroupe les valeurs moyennes observées dans les trois sites d'études pour les éléments majeurs. Leurs profils sont globalement constants en fonction de la profondeur et les valeurs trouvées correspondent en moyenne au fond géologique de la région du bassin de l'Escaut.

**Tableau 2** : Teneurs moyennes (mg/kg) en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn et Li dans la fraction fine des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick. Les valeurs du fond géologique sont issues des travaux de Sterckeman et al. (2006)

	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>Li</b>
<b>Espierre</b>	38300	29100	18200	14500	3100	400	24
<b>Helkijn</b>	42200	46000	17300	16300	3600	540	24
<b>Wervick</b>	33500	27500	19300	14400	3900	340	20
<b>Fond géologique</b>	40400	-	23400	-	-	387	-

Les éléments mineurs sont naturellement présents en faible quantité dans les sédiments. Néanmoins, les teneurs peuvent considérablement varier à la suite de différentes pollutions d'origines anthropiques véhiculées par les cours d'eau, par l'atmosphère ou encore par les eaux de ruissellement.

Les éléments mineurs métalliques présents dans les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick (tableau 3) présentent des teneurs généralement plus élevées vis-à-vis de ce que l'on peut rencontrer habituellement dans les fonds géologiques non contaminés. La comparaison de nos valeurs avec celles de références fournies par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et celles issues des fonds géologiques régionaux (Sterckeman et al., 2002) indiquent une contamination importante des sédiments en cadmium et zinc, une contamination modérée pour le cuivre et le plomb et une faible contamination pour le cobalt et le nickel. L'évaluation de la contamination de ces sédiments sera reprise plus en détail dans le paragraphe « qualité des sédiments » avec l'utilisation de valeurs seuils.

**Tableau 3** : Teneurs moyennes, minimum et maximum (en mg/kg) en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn dans la fraction fine des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick comparées aux valeurs locales de références fournies par l'Agence de l'eau (2008) et par Sterckeman et al. (2002)<sup>(1)</sup>.

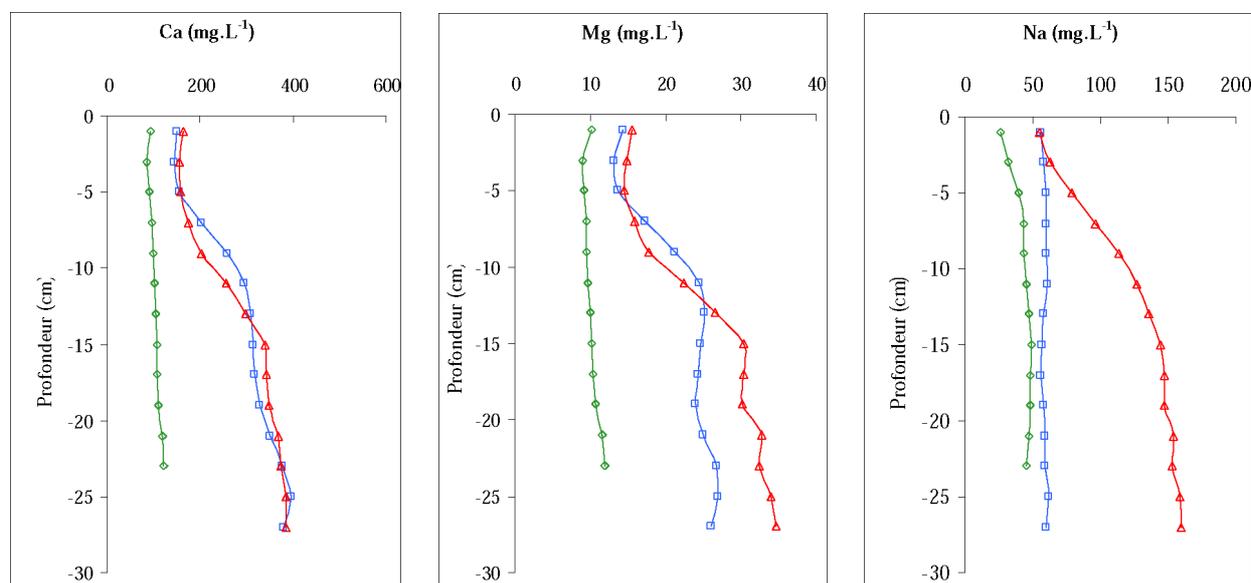
		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
		mg.kg <sup>-1</sup>					
Espierre	minimum	13	9,5	52	22	130	730
	maximum	32	14	98	34	230	1600
	<b>Moyenne</b>	<b>21</b>	<b>12</b>	<b>74</b>	<b>28</b>	<b>180</b>	<b>1200</b>
	Ecart-type	7	1	14	3	29	291
Helkijn	minimum	9,4	6,7	37	17	120	340
	maximum	12	9,5	60	24	150	460
	<b>Moyenne</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>50</b>	<b>21</b>	<b>130</b>	<b>400</b>
	Ecart-type	3	1	7	2	7	37
Wervick	minimum	4,8	7,8	29	18	37	200
	maximum	10	12	190	31	76	480
	<b>Moyenne</b>	<b>7,4</b>	<b>9,6</b>	<b>91</b>	<b>24</b>	<b>57</b>	<b>340</b>
	Ecart-type	2	1	56	3	12	94
Référence sol limoneux <sup>(1)</sup>	minimum	0,38	8,3	14	18	33	67
	maximum	0,46	10	19	33	46	80
	<b>Moyenne</b>	<b>0,42</b>	<b>9,3</b>	<b>17</b>	<b>25</b>	<b>38</b>	<b>74</b>
Référence sol alluvial <sup>(1)</sup>	minimum	0,49	4,1	11	8,4	28	59
	maximum	0,78	8,1	14	16	95	89
	<b>Moyenne</b>	<b>0,63</b>	<b>5,8</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>45</b>	<b>78</b>
Référence Agence de l'Eau	<b>Moyenne</b>	<b>0,5</b>	-	<b>20</b>	-	<b>20</b>	<b>75</b>

## 2.2. Les métaux dans les eaux interstitielles

### 2.2.1. Les éléments majeurs

Les concentrations en sodium, en magnésium, en calcium, et en silicium ont été déterminées dans les eaux interstitielles des sites d'Helkijn de Wervick et de l'Espierre en fonction de la profondeur (figure 7). Pour Helkijn et Wervick, les teneurs en Ca et Mg augmentent progressivement avec la profondeur pour atteindre des valeurs environ deux fois plus élevées à -25 cm qu'en surface en comparaison avec le site de l'Espierre où les teneurs sont globalement constantes en fonction de la profondeur et oscillent autour de 10 mg/L pour Mg et 100 mg/L pour Ca. De plus, les profils de ces deux éléments sont bien corrélés ( $R^2 = 0,96$  pour Helkijn et  $R^2 = 0,99$  pour Wervick) et la dureté de ces eaux est élevée, notamment en profondeur (980 mg/L eq.  $\text{CaCO}_3$  pour Helkijn et 1060 mg/L eq.  $\text{CaCO}_3$  pour Wervick). A l'inverse, dans les eaux interstitielles de l'Espierre, une dureté nettement plus faible a été calculée ; elle est de l'ordre de 340 mg/L eq.  $\text{CaCO}_3$ .

Les teneurs en sodium sont constantes en fonction de la profondeur pour les sites d'Helkijn et de l'Espierre (50 mg/L). Des teneurs plus importantes sont relevées pour le site de Wervick. Elles augmentent avec la profondeur pour atteindre 150 mg/L à -27 cm.



**Figure 7 :** Profils de concentration en espèces dissoutes obtenus à partir des eaux interstitielles extraites par centrifugation pour Mg, Na et Ca dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge)

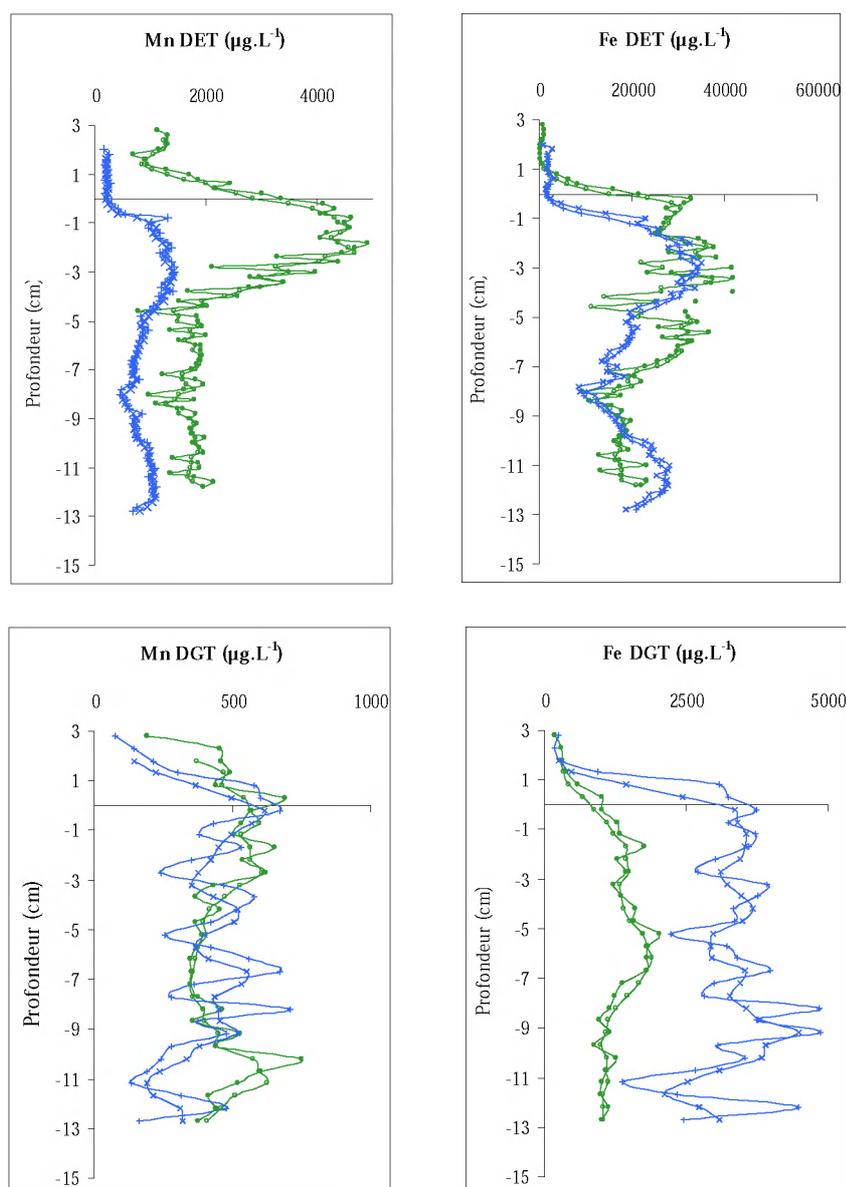
### 2.2.2. Les éléments traces métalliques

Les éléments présents à l'état de traces dans la phase liquide sont susceptibles de voir leur concentration évoluer rapidement lors d'une modification même infime de certains paramètres physicochimiques (variation du potentiel rédox, du pH...). Dans ce paragraphe, nous présenterons les profils en fer et manganèse ainsi que ceux correspondant aux ETM obtenus dans les eaux interstitielles par la technique classique et par les techniques DET et DGT (travail réalisé en partie par nos collègues de la VUB dans le cadre du programme INTERREG III, Stardust).

L'intérêt de comparer les résultats obtenus par centrifugation à ceux obtenus par les techniques DET et DGT dans nos trois sites d'études est d'obtenir d'autres informations relatives au comportement des ETM à l'interface eau-sédiment avec une résolution millimétrique. De plus, l'accès à la fraction labile des ETM nous procure des renseignements sur la toxicité potentielle de la phase dissoute du sédiment. Cependant, puisque les résultats obtenus sont relatifs à un faible volume d'eau interstitielle, ils pourraient être faiblement représentatifs du site étudié. Pour cette raison, notre laboratoire et le groupe de Chimie Analytique de la VUB (dirigé par le Professeur Willy Baeyens) ont réalisé des comparaisons inter et intra laboratoires pour valider les

techniques DET et DGT (Gao et al., 2006). La plupart des résultats ont clairement indiqué que les répliquats des profils DET et DGT étaient très similaires en fonction de la profondeur et que les résultats entre les laboratoires sont cohérents.

Dans notre étude, des répliquats ont à nouveau été réalisés dans les sédiments d'Helkijn par le laboratoire de Chimie Analytique de la VUB à deux périodes différentes : juin et novembre 2005. Les profils de concentrations (figure 8) sont très bien corrélés excepté ponctuellement pour certaines profondeurs, probablement en raison de l'hétérogénéité du sédiment.

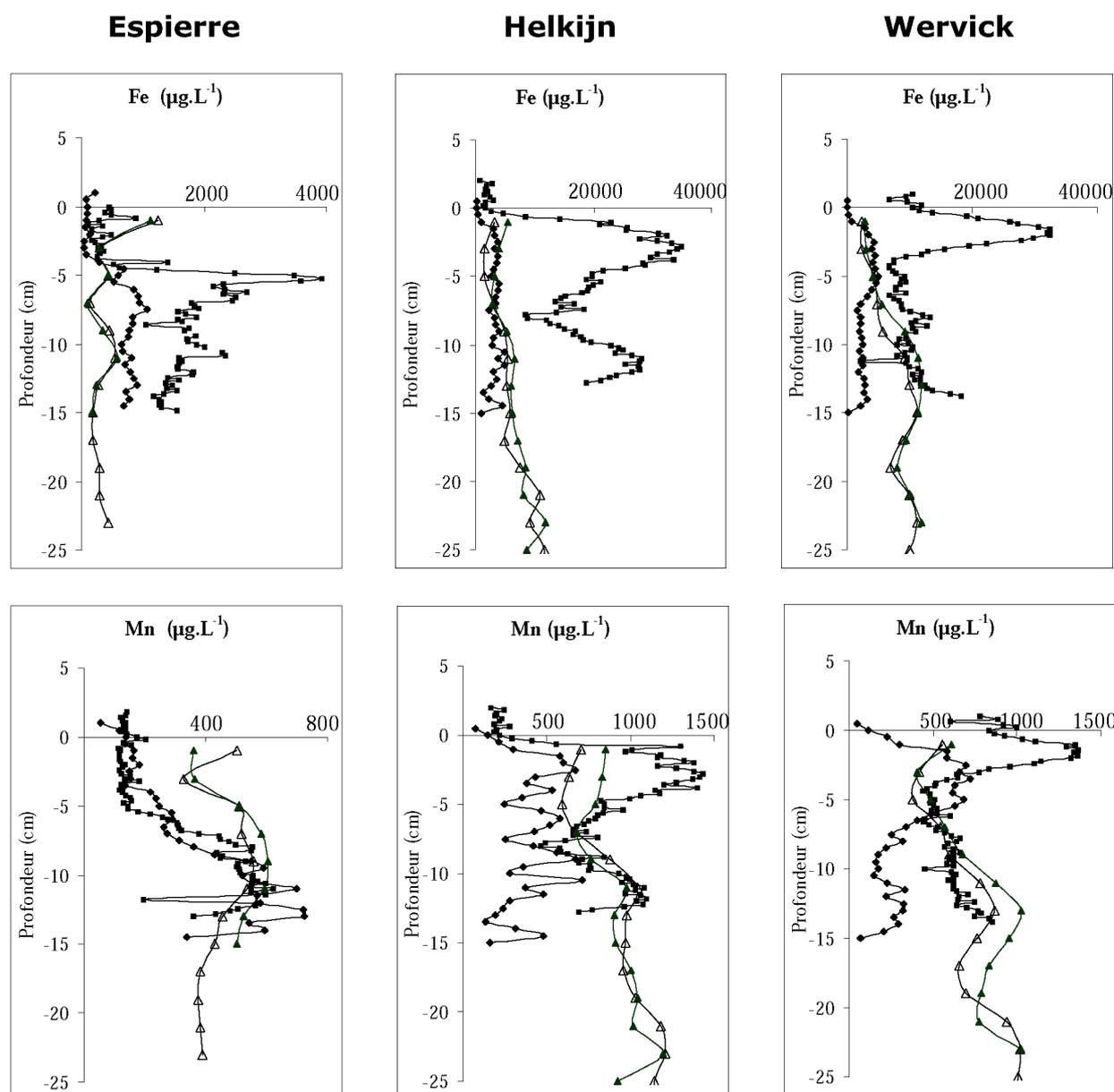


**Figure 8** : Profils de concentration du fer et du manganèse obtenus à partir des DET et DGT dans les sédiments d'Helkijn en Juin 2005 (croix bleues) et en Novembre 2005 (ronds verts)

**Le fer et le manganèse** – L'étude des profils de fer et de manganèse dissous dans les eaux interstitielles a fait l'objet d'une attention particulière : ces deux métaux sont susceptibles d'être facilement réoxydés dès que le sédiment est exposé à des traces d'oxygène dissous. Dans cette optique, les résultats obtenus dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation ont été comparés à ceux obtenus par les techniques in situ de diffusion sur gel (DET et DGT). Notons que la résolution spatiale qui peut être atteinte via la centrifugation est beaucoup plus faible qu'avec les sondes DET et DGT. De faibles évolutions millimétriques observées par les techniques in situ sont donc de fait moyennées sur chaque tranche de sédiment (2 cm) en utilisant la technique de centrifugation des sédiments. Les profils de Fe(II) et de Mn(II) obtenus par les trois techniques pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick sont regroupés figure 9. Les résultats issus de la technique de diffusion sur gel DET montrent que pour les sédiments de Wervick, l'évolution des teneurs en fer et en manganèse sont très similaires bien que le maximum en concentration obtenu pour Fe(II) soit situé légèrement plus en profondeur ce qui est en accord avec les données thermodynamiques qui montrent que les oxydes de manganèse demandent moins d'énergie pour être réduits que les oxydes de fer (figure 9). Les maximums en fer et en manganèse atteignent respectivement 25000 µg/L et 1400 µg/L vers -3 cm de profondeur. Entre -6 cm et -12 cm de profondeur, les deux profils restent globalement constants avec des teneurs oscillant autour de 700 µg/L pour Mn(II) et 10000 µg/L pour Fe(II).

A l'exemple du sédiment de Wervick, les profils DET du manganèse et du fer dans les eaux interstitielles des sédiments d'Helkijn apparaissent également très similaires et sont caractérisés par un fort gradient à l'interface eau-sédiment et sur le premier centimètre de la colonne sédimentaire. Les concentrations augmentent ainsi de 600 à 1600 µg/L pour Mn et de 6000 à 32000 µg/L pour Fe. Au bas de la carotte sédimentaire, les concentrations restent élevées :  $[\text{Mn}^{2+}] \sim 1200 \mu\text{g/L}$  et  $[\text{Fe}^{2+}] \sim 30000 \mu\text{g/L}$ .

Finalement, pour les sédiments de l'Espierre, les concentrations en Fe et Mn obtenues par la technique DET (figure 9) sont faibles et pratiquement constantes jusqu'à -5 cm de profondeur. Ces concentrations oscillent autour de 130 µg/L pour Mn(II) et autour de 1500 µg/L pour Fe(II). A partir de 5 cm de profondeur les concentrations augmentent fortement pour atteindre des valeurs proches de celles observées dans les deux autres sites.



**Figure 9 :** Profils de concentration du Fe et du Mn obtenus à partir des techniques suivantes : eaux interstitielles extraites par centrifugation (triangles plein et vide), DET (carré) et DGT (losange) pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick

Les profils de concentration en fer et en manganèse résultant des extractions des eaux interstitielles par centrifugation ne montrent pas de réelles variations ni de maximums comme il a pu être observé avec les sondes DET (figure 9). Pour l'Espierre, ces profils montrent des valeurs plus ou moins constantes alors que pour les sites d'Helkijn et de Wervick, une faible augmentation est remarquée avec la profondeur. Il faut également noter qu'étant donné que le fer et le manganèse sont facilement réoxydés en présence d'oxygène, nous avons décidé de réaliser ces analyses sur deux carottes différentes. Les résultats concernant ces duplicatas (figure 9) sont très proches suggérant dans les deux cas un travail réalisé sous anoxie stricte durant les phases de découpe, de centrifugation et de filtration des échantillons.

En accord avec le principe de la technique DET, la concentration en métaux dans le gel d'agarose devrait être identique à celle présente dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation lorsque : (i) la taille des complexes métalliques est plus petite que le diamètre des pores du gel et ; (ii) l'équilibre entre les eaux interstitielles et le gel est atteint. Néanmoins, la comparaison des profils obtenus par centrifugation et DET montre que des teneurs plus importantes sont détectées avec les sondes DET et tout particulièrement à l'interface eau-sédiment. La réduction des oxydes de fer et de manganèse libère Fe(II) et Mn(II) dissous qui peuvent alors diffuser au travers du gel. Cependant, en raison de la bioturbation et/ou d'une perturbation des sédiments superficiels à l'interface, certains oxydants présents dans la colonne d'eau comme l'oxygène dissous et le nitrate peuvent également se retrouver ponctuellement dans les sédiments de surface et diffuser au travers du gel d'agarose. Ainsi, Mn(II) et Fe(II) déjà présents dans le gel peuvent être en partie réoxydés en formant des oxydes de fer et de manganèse. Comme les bactéries sont trop volumineuses pour diffuser au travers de la première couche de la sonde DET [membrane en acétate de cellulose ( $\varnothing_{\text{pore}} = 0,45 \mu\text{m}$ )], les hydroxydes de fer et de manganèse fraîchement précipités ne pourront pas être à nouveau réduits. Ce mécanisme pourrait expliquer une accumulation de Mn et Fe dans le gel d'agarose puisque l'équilibre entre l'eau interstitielle et le gel ne serait jamais atteint au cours du déploiement de la sonde. Cette accumulation semble être moins prononcée dans les sédiments de l'Espierre que dans les deux autres sites en raison du faible débit de ce cours d'eau et de l'absence de trafic fluvial qui n'engendre alors pas de remobilisations sédimentaires. Le potentiel très négatif détecté dès les premiers millimètres du sédiment de l'Espierre pourrait également défavoriser la pénétration dans les sédiments de surface de certains oxydants provenant de la colonne d'eau.

Finalement, les données du fer et du manganèse obtenues par les sondes DGT représentent la fraction labile de ces métaux dans les sédiments étudiés (figure 9). Il est alors possible, en comparant les résultats issus des DGT à ceux des DET, d'estimer le degré de labilité de ces deux métaux. Les moyennes des rapports DGT/DET calculées pour chaque site sont les suivantes : à Wervick, 1/2 pour Mn et 1/6 pour Fe ; à Helkijn, 1/3 pour Mn et 1/10 pour Fe et ; à l'Espierre, 1/1 pour Mn et 1/2,5 pour Fe. On remarque aussi que le manganèse est plus labile que le fer, c'est-à-dire moins complexé par la matière organique comme les substances humiques. De plus, on peut également noter que les fractions labiles de Mn et Fe sont les plus importantes dans les sédiments de l'Espierre probablement en raison des concentrations en COD 2 à 3 fois plus faibles sur ce site que sur les sites d'Helkijn et de Wervick.

**Les métaux traces (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn)** – Au cours de ce travail, nous avons choisi de considérer certains métaux qui ont la propriété de former des complexes et des précipités avec les espèces réduites du soufre, principalement les sulfures. Il s'agit du cadmium, du cobalt, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc. La concentration de ces ETM a été déterminée par ICP-MS dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation (figure 10) et à l'aide de sondes DGT (figure 11). Les résultats issus des sondes DET n'ont pas été pris en compte dans cette étude car la plupart des concentrations obtenues étaient du même ordre de grandeur que celles des blancs.

Les concentrations métalliques obtenues à partir de la technique DGT indiquent des teneurs fortes en cobalt et en nickel labiles dans les sédiments de Wervick (en moyenne 1,2 µg/L pour Co et 5,9 µg/L pour Ni) et moindre dans ceux d'Helkijn (en moyenne, 0,7 µg/L pour Co et 2,1 µg/L pour Ni) et de l'Espierre (en moyenne 0,2 µg/L pour Co et 0,5 µg/L pour Ni). De plus, pour ces métaux, des maximums de concentration sont observés au voisinage de l'interface eau-sédiment dans les eaux interstitielles de Wervick et dans une moindre mesure dans celle d'Helkijn alors que des profils plus ou moins constants sont obtenus dans les sédiments de l'Espierre. Les teneurs en Cu, Cd et Pb sont globalement constantes et faibles dans chaque site d'étude avec tout de même quelques fluctuations observées en raison sans doute dues à l'hétérogénéité du sédiment ou à la présence de microniches locales. Les valeurs oscillent respectivement, dans les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick, autours de (i) 0,8/1,4/0,9 µg/L pour Cu ; (ii) 0,1/0,2/0,04 µg/L pour Cd et ; (iii) 0,9/1,5/0,2 µg/L pour Pb (figure 10). Finalement, les résines DGT ont été probablement contaminées par Zn au cours de la préparation des sondes et/ou du traitement ce qui ne nous a pas permis de tracer des profils DGT de ce métal.

En général, les concentrations en métaux totaux dissous (figure 11) dans les eaux interstitielles des trois sites d'études sont plus élevées que celles obtenues à l'aide des sondes DGT. De même que les données obtenues avec les DGT, les teneurs en Co et Ni dans les eaux interstitielles de l'Espierre sont les plus faibles. En revanche, pour le plomb, le cadmium, le cuivre, les profils sont quasiment similaires quel que soit le site et quelles que soient les profondeurs. De plus, pour Pb, Cu et Ni, les concentrations les plus importantes sont observées à l'interface eau-sédiment, elles diminuent de manière significative sur les 5 premiers centimètres (figure 10). Finalement seules les concentrations en cobalt augmentent significativement avec la profondeur dans les eaux interstitielles des sites de Wervick et d'Helkijn.

Comme pour Fe et Mn, nous avons estimé la fraction labile des ETM en calculant le rapport {concentration-DGT}/{concentration-centrifugation} (tableau 4). En général, le

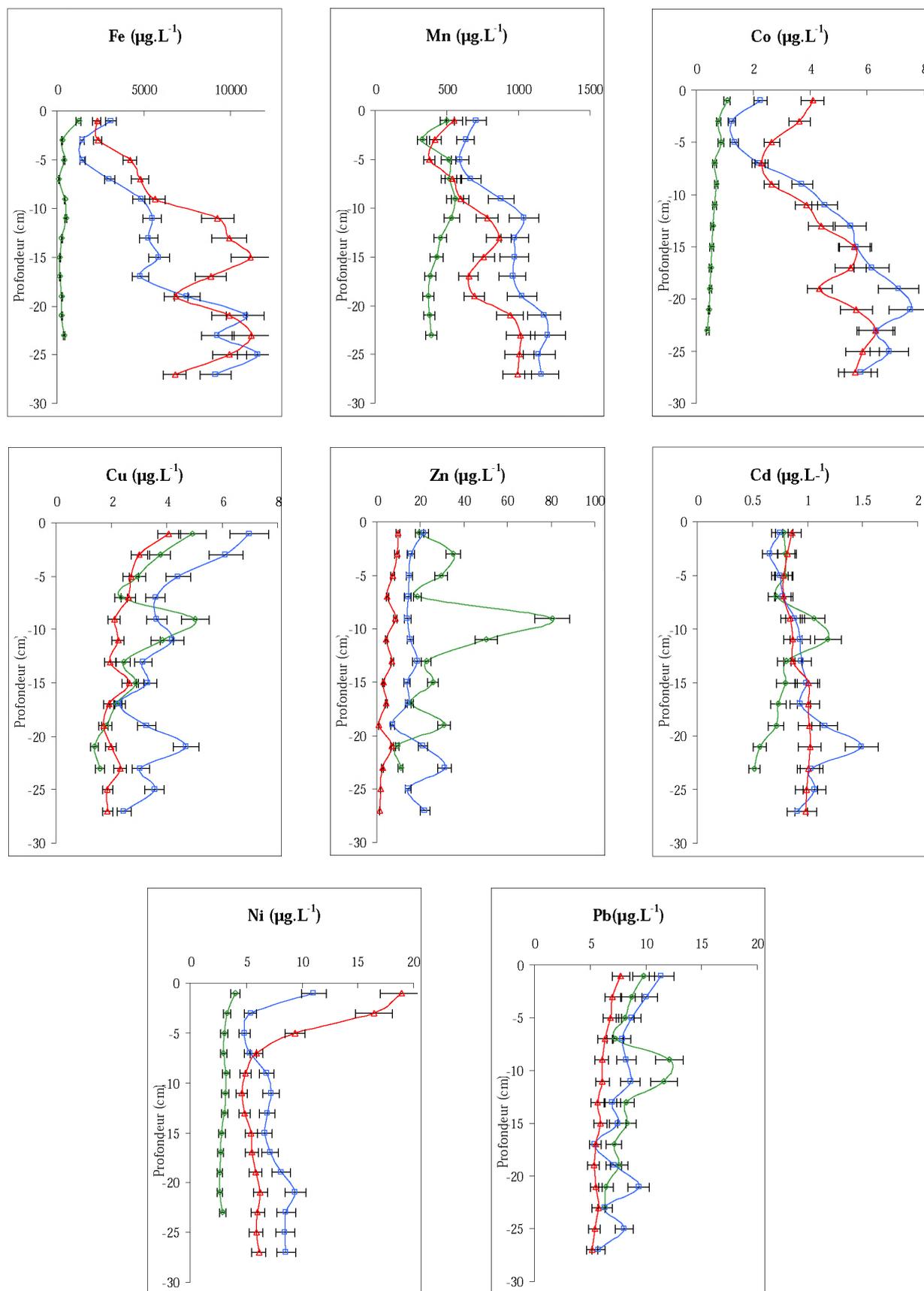
cadmium et le plomb sont les métaux traces les moins labiles quels que soient les sites. Pour le cobalt et le cuivre, les fractions labiles oscillent de 0,30 à 0,40 même si ces dernières peuvent augmenter ponctuellement selon les profondeurs (jusqu'à 0,80 pour Co et 0,70 pour Cu). Finalement, la fraction métallique la plus labile est observée pour le nickel dans les sédiments de Wervick avec une valeur moyenne atteignant 0,60.

**Tableau 4 :** Minimum, maximum et moyenne des fractions labiles de Co, Ni, Cu, Cd et Pb calculés dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick

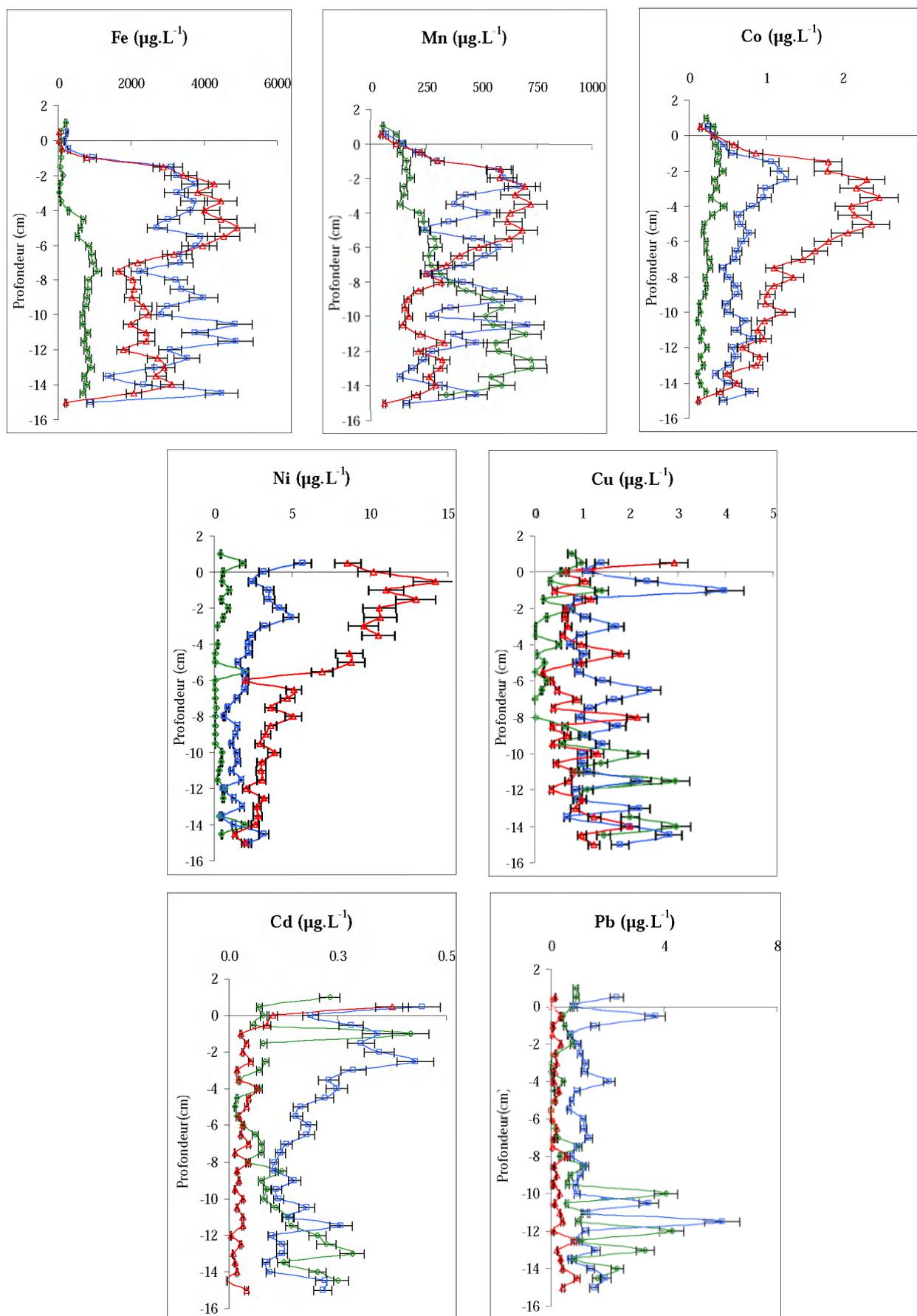
	Co			Ni			Cu		
	min	max	moyenne	min	max	moyenne	min	max	moyenne
Espierre	0,3	0,5	0,3	0,02	0,3	0,2	0,04	0,7	0,3
Helkijn	0,1	0,8	0,3	0,2	0,6	0,3	0,2	0,7	0,4
Wervick	0,1	0,8	0,4	0,4	0,8	0,6	0,2	0,6	0,4

	Cd			Pb		
	min	max	moyenne	min	max	moyenne
Espierre	0,04	0,5	0,2	0,02	0,3	0,1
Helkijn	0,1	0,5	0,2	0,1	0,3	0,2
Wervick	0,02	0,07	0,04	0,02	0,1	0,04

Au cours de cette partie, nous avons détaillé le comportement des ETM dans les sédiments et les eaux interstitielles de l'Espierre, Wervick et Helkijn. Nous avons également analysé comment ces sédiments évoluaient physico-chimiquement sur les premiers centimètres et de quelle manière ils s'enrichissaient en sulfures en fonction de la profondeur. A partir de ces données, nous allons maintenant estimer la toxicité de ces sédiments à l'aide de l'utilisation de différents indices appliqués à la phase solide mais également aux eaux interstitielles de ces trois sites.



**Figure 10 :** Profils de concentration en espèces dissoutes dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation pour Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb dans les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge)



**Figure 11 :** Profils de concentration en espèces dissoutes obtenus à partir des DGT pour Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb dans les eaux interstitielles des sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge)

### 3. Etude de la qualité des sédiments de Wervick, d'Helkijn et de l'Espierre

---

L'étude des mécanismes de la diagenèse précoce et de la sulfuration des sédiments de surface a été accompagnée d'une description détaillée du comportement et de la distribution des ETM dans nos trois sites d'étude. Ce travail fondamental nous a également conduit à exploiter les données acquises sous un angle plus environnemental qui entrent pleinement dans la politique de gestion des cours d'eau (et notamment la Directive Cadre sur l'Eau [2000/60/CE]). En effet, nous allons à partir de nos différents résultats, évaluer et comparer au cours de ce paragraphe plusieurs indices de qualité des sédiments dans les phases liquide et solide.

#### 3.1. Etat de contamination de la phase solide

##### 3.1.1. Indice de géoaccumulation

Les outils de diagnostic de la contamination d'un sédiment existent en grand nombre dans la littérature (Müller, 1981 ; Ruiz, 2001 ; Sainz et Ruiz, 2006 ; Turner et Millward, 2002). Pour l'étude de nos trois sites, nous nous sommes tout d'abord focalisés sur l'indice de géoaccumulation ( $I_{geo}$ ) qui est un critère de détermination du niveau de pollution métallique introduit par Müller en 1981. Il est basé sur la comparaison de la concentration d'un métal dans le sédiment étudié à celle issue du fond géologique régional selon la formule suivante : qualité

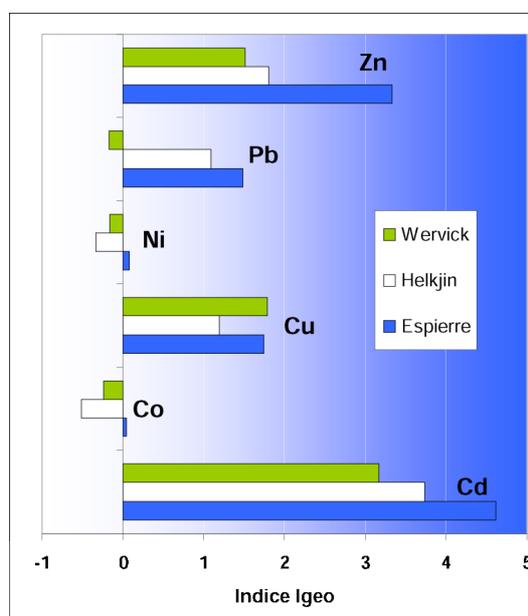
$$I_{geo} = \frac{\log\left(\frac{C}{1,5 * Fg}\right)}{\log(2)}$$

Dans cette formule, **C** représente la concentration d'un métal dans le sédiment et **Fg** représente la concentration du fond géologique de ce même métal. Enfin, le facteur **1,5** permet de prendre en compte les fluctuations naturelles de la teneur d'un métal donné dans les matrices sédimentaires. Pour notre étude, les valeurs de références  $F_g$  pour les métaux considérés sont issues du travail présenté par Sterckerman et al. (2002). Enfin, les valeurs de  $I_{geo}$  ont permis d'établir une intensité de pollution qui va de la classe 0 (pas de pollution) à la classe 6 (sédiments extrêmement pollués), voir tableau 5.

**Tableau 5** : Evaluation de la contamination métallique à partir d'Igeo, d'après Ruiz (2001)

Classe	Valeur	Intensité de la pollution
0	$I_{geo} \leq 0$	Pas de pollution
1	$0 \leq I_{geo} \leq 1$	De pollué à modérément pollué
2	$1 \leq I_{geo} \leq 2$	Modérément pollué
3	$2 \leq I_{geo} \leq 3$	De modérément pollué à fortement pollué
4	$3 \leq I_{geo} \leq 4$	Fortement pollué
5	$4 \leq I_{geo} \leq 5$	De fortement pollué à extrêmement pollué
6	$5 < I_{geo}$	Extrêmement pollué

En se basant sur la classification de Ruiz (2001), les calculs des indices de géoaccumulation réalisés sur les concentrations moyennes des ETM dans les sédiments de Wervick, Helkijn et Espierre (figure 12) montrent une pollution importante des trois sites en zinc et en cadmium. La pollution en cuivre et en plomb est faible tandis qu'il n'y a aucune pollution significative en cobalt et en nickel. Si l'on observe à présent cette pollution métallique de façon verticale, on remarque que les fortes teneurs en zinc et en cadmium, mesurées en fond de carotte, ont tendance à s'atténuer dans le sédiment de surface (0-5 cm). Pour les autres métaux considérés ici, la pollution apparaît homogène en fonction de la profondeur sauf pour le cuivre dans le sédiment de Wervick. L'indice Igeo pour ce dernier métal est proche de 3 entre -7 cm et -17 cm ce qui laisse supposer une importante contamination historique.

**Figure 12** : Moyenne des indices Igeo calculés pour le zinc, le plomb, le nickel, le cuivre, le cobalt et le cadmium pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick

### 3.1.2. Facteur d'enrichissement

L'indice Igeo a permis d'établir un classement de nos sédiments en fonction des concentrations en contaminants métalliques. Néanmoins, le coefficient 1,5 qui doit à priori tenir compte de l'hétérogénéité du sédiment est discutable car il ne représente pas forcément la réalité. En effet, les métaux sont principalement associés aux particules fines (argiles, oxydes et hydroxydes de fer, matière organiques, sulfures...), et il serait donc nécessaire d'exprimer les concentrations des ETM en fonction d'un paramètre lié à la granulométrie des sédiments. Pour ce travail, nous avons choisi de normaliser les concentrations des ETM mesurées par rapport à l'aluminium, constituant majeur des minéraux argileux et qui s'avère être un bon traceur de la fraction fine. De plus, cet élément se trouve en fortes concentrations dans les sédiments de sorte qu'un enrichissement artificiel lié à un apport anthropique est peu probable et qu'étant donné qu'il est un élément réfractaire, sa diffusion massive vers l'eau interstitielle ou surnageante ne se produit pas.

Cette normalisation qui consiste à exprimer le ratio de la teneur d'une substance donnée par rapport à celle du facteur normalisant, ici Al, permet ainsi de définir le facteur d'enrichissement EF d'un élément trace métallique donné dans le sédiment. Ce facteur d'enrichissement est exprimé par la formule suivante :

$$FE_{\text{croûte}} = \{X/Al\}_{\text{sédiment}} / \{X/Al\}_{\text{référence}}$$

Les facteurs d'enrichissement, calculés pour le site de l'Espierre (tableau 6), indiquent une forte contamination en Cu et Pb ( $FE_{Cu, \text{moyen}} = 5$  et  $FE_{Pb, \text{moyen}} = 5$ ) et un faible enrichissement en Co et Ni par rapport aux valeurs du fond géologique présentées par Sterckeman et al. (2002 et 2006). Les facteurs d'enrichissement pour Cd et Zn (respectivement 43 et 16) sont par ailleurs extrêmement élevés. Cet enrichissement témoigne d'une forte pollution historique qui semble néanmoins s'atténuer au cours du temps puisque  $FE_{Cd}$  et  $FE_{Zn}$  sont divisés par 2 du fond de la carotte à l'interface eau-sédiment. Les sites d'Helkijn et de Wervick présentent globalement les mêmes tendances avec néanmoins quelques différences. D'une part, les facteurs d'enrichissement calculés pour Cd et Zn dans ces deux sites sont moindres avec des valeurs respectivement égales à 20 et 5 pour les sédiments d'Helkijn et 18 et 5 pour les sédiments de Wervick (tableau 6). Enfin, le site de Wervick présente des teneurs en Cu très largement supérieures à celles trouvées dans le fond géologique puisque le facteur d'enrichissement calculé est de 7. Toutefois, cette pollution au cuivre semble s'atténuer dans le sédiment de surface ( $FE_{Cu, 0-1cm} = 2,6$ ).

Ces facteurs d'enrichissement, normalisés par rapport à l'aluminium et calculés pour nos trois sites d'étude, confirment les conclusions avancées à partir de l'indice de

géoaccumulation Igeo. Les sites d'Helkijn, de Wervick et de l'Espierre présentent donc un enrichissement majeur en cadmium et en zinc dans leurs sédiments.

**Tableau 6** : Facteur d'enrichissement (FE) et index de pollution sédimentaire (IPS) calculés pour les sédiments d'Helkijn, de Wervick et de l'Espierre

		FE						IPS
		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	
Espierre	Min	27	1	4	1	4	11	26
	Max	63	2	6	2	6	21	61
	Moy	<b>43</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>16</b>	<b>42</b>
Helkijn	Min	17	1	2	1	3	4	17
	Max	23	1	4	1	4	6	23
	Moy	<b>20</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>20</b>
Wervick	Min	12	1	2	1	1	3	12
	Max	23	2	13	2	3	8	22
	Moy	<b>18</b>	<b>2</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>17</b>

### 3.1.3. Indice de pollution sédimentaire (IPS)

Le calcul de ces facteurs d'enrichissement permet d'obtenir des informations sur la contamination des sédiments mais ne prend pas en compte la notion de toxicité liée à chaque métal. Ainsi, Rubio et al. (2000) ont introduit l'indice de pollution sédimentaire. Cet indice qui regroupe plusieurs métaux : Cr, Zn, Ni, Cu, Pb et Cd, se définit comme une somme linéaire de FE et prend en compte la toxicité relative des métaux par un facteur pondérateur (W). Un poids de 1 est assigné à Zn car il est le moins toxique ; Ni et Cu sont affectés de la valeur 2 ; Pb de la valeur 5 et Cd de la valeur 300. Nous avons ainsi l'expression suivante (Singh et al., 2002 ; Rubio et al., 2000) :

$$IPS = \frac{\sum FE_{Me} * W_{Me}}{\sum W_{Me}}$$

IPS s'accompagne de cinq classes de pollution (tableau 7) qui se répartissent entre le sédiment sain ( $0 < IPS < 2$ ) et le sédiment dangereux ( $20 < IPS$ ).

La valeur de l'indice de pollution sédimentaire en fonction de la profondeur pour les sédiments de l'Espierre est en moyenne égale à 42 avec un maximum enregistré entre 17 et 19 cm de profondeur. IPS, selon les classes de contamination définies par Singh et al. (2002), traduit une profonde contamination du site de l'Espierre avec un sédiment considéré comme dangereux ( $IPS > 20$ ). Cette valeur critique est principalement due au cadmium qui représente ici plus de 99,5% de cette valeur. La pollution décrite par cet indice est ici majoritairement due au cadmium alors que le zinc, dont les teneurs sont

nettement supérieures à celles du cadmium, ne participe seulement qu'à 0,1% de la valeur de l'indice IPS. Enfin bien que l'enrichissement en cadmium dans ces sédiments semble s'atténuer au cours des dernières années ( $FE_{Cd(-1cm)} = 26$  en surface contre  $FE_{Cd(-19cm)} = 63$  en profondeur), l'indice de pollution sédimentaire observé à l'interface eau-sédiment du site de l'Espierre atteint une valeur de 26, signe d'un sédiment encore dangereux.

La valeur moyenne de IPS pour le site d'Helkijn est estimée à 20, à la limite entre un sédiment très pollué et dangereux (tableau 6 et 7). A l'exemple des sédiments de l'Espierre, cet indice est essentiellement représentatif de la pollution induite par le cadmium. La toxicité relative du site d'Helkijn semble également diminuer en surface : IPS décroît en effet de 23 (à 25 cm de profondeur) à 17 (à l'interface eau-sédiment).

Enfin, le calcul de l'indice IPS dans les sédiments de Wervick indique une valeur moyenne de 17 signe d'un sédiment très pollué. Le site de Wervick apparaît donc comme le moins pollué des trois sites d'autant plus que l'appauvrissement du cadmium dans le sédiment de surface induit une forte diminution de l'IPS (22 à 17 cm de profondeur contre 12 à 1 cm de profondeur) proche d'une pollution moyenne.

**Tableau 7** : Classes de contamination de l'indice IPS (Singh et al., 2002)

Gamme de valeurs de l'IPS	Observations
0 < IPS < 2	Sédiment sain
2 < IPS < 5	Sédiment faiblement pollué
5 < IPS < 10	Sédiment moyennement pollué
10 < IPS < 20	Sédiment très pollué
20 < IPS	Sédiment dangereux

L'indice IPS a donc clairement montré que les sédiments de nos trois sites d'études étaient potentiellement dangereux ce qui est en grande partie dû au cadmium, métal considéré comme extrêmement toxique pour la faune benthique. Cette pollution historique semble cependant s'atténuer dans les sédiments de surface pour les trois sites de notre étude.

### 3.1.4. Indice de toxicité IT

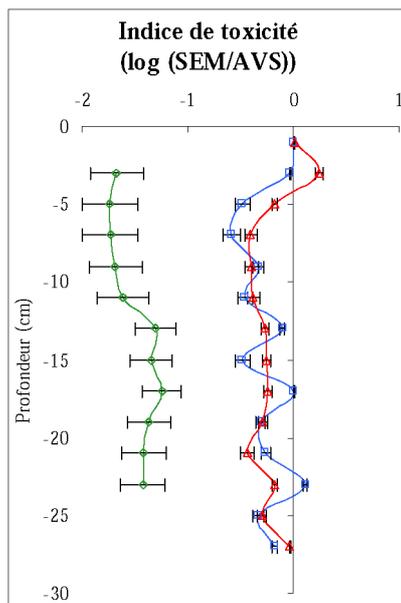
L'état de contamination des sédiments évalué par l'indice de géoaccumulation et l'indice de pollution sédimentaire ne rend pas suffisamment compte de leur toxicité réelle. En effet, ces indices prennent en compte les concentrations métalliques totales en incluant la fraction réfractaire de chaque métal, c'est-à-dire celle peu ou pas disponible. Par opposition, l'indice de toxicité d'un sédiment n'inclut que la fraction réactive des métaux qui ont une affinité avec les sulfures plus importante que celle du fer. C'est donc un

indice d'une part réservé à Cd, Cu, Pb, Zn, Ni et Co (éventuellement Hg et As) et d'autre part globalisé car on prend en considération la somme de ces contaminants métalliques. L'analyse des ETM présents dans la fraction réactive du sédiment a été réalisée à l'aide d'une extraction par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire. Cette fraction regroupe principalement les carbonates, les sulfures volatils, une partie des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que certains composés organiques. Cette approche suppose que les métaux présents dans ces phases (ou adsorbés à leur surface) sont susceptibles de relarguer les éléments métalliques lors d'une ingestion du sédiment par la faune benthique ou lors d'une modification d'un ou plusieurs paramètres physico-chimiques ou biologiques (modification de l'activité bactérienne, du potentiel rédox, du pH...) [Di Toro et al., 1990 ; Huerta-Diaz, 1998]. Notons que, contrairement à l'attaque totale réalisée sur la fraction fine du sédiment préalablement séché, cette minéralisation partielle est réalisée sur du sédiment brut. On ne compare donc plus ici les ETM liés à la fraction fine (comme c'est le cas pour le calcul de l'indice de géoaccumulation) mais bien les concentrations labiles réelles des métaux dans le sédiment brut. L'indice de toxicité (IT) se calcule en faisant le rapport SEM/AVS-S (E6) où SEM (Simultaneously Extracted Metals) représente la somme des concentrations en Cd, Cu, Co, Ni, Pb et Zn extraits en milieu HCl 1M et AVS-S représente la concentration molaire du soufre dans les AVS (Ankley et al., 1991 ; Casas and Crecelius, 1994).

$$IT = \frac{\sum[Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn]}{AVS - S} \quad (E6)$$

Si le logarithme du rapport SEM/AVS-S est négatif, l'ensemble des SEM forme à priori des sulfures métalliques qui sont peu biodisponibles. Au contraire, lorsque log (IT) est supérieur à 0, un excès de SEM est alors associé à des phases plus solubles et donc potentiellement plus disponibles que les sulfures. Néanmoins certaines associations sont encore très stables (par exemple la complexation des métaux par des composés organiques réfractaires de type humique ou fulvique) et seuls des tests biologiques permettent de lever ce type d'ambiguïté.

Les profils d'IT (sous forme de logarithme) ont donc été tracés en fonction de la profondeur pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick (figure 13).



**Figure 13** : Indice de toxicité pour les sédiments de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge)

Dans les sédiments de l'Espierre où d'importantes concentrations d'AVS ont été mesurées, les logarithmes des indices de toxicités sont inférieurs à -1 quelle que soit la profondeur. Cela signifie que Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn sont efficacement liés aux sulfures volatils. Dans les sédiments d'Helkijn et de Wervick, les valeurs de log(IT) sont légèrement négatives ou nulles. Les métaux sont donc encore ici globalement précipités avec les sulfures mais pour certaines profondeurs, l'association de ces métaux, avec d'autres phases plus solubles tels que les carbonates, n'est pas à exclure.

Les valeurs des indices de toxicité sont en accord avec les résultats issus des sondes DGT. Dans les sédiments de l'Espierre, les concentrations en Co, Cd, Pb, Cu et Ni sont toujours très basses tandis que dans les deux autres sites, de fortes concentrations en Co et Ni ont été observées particulièrement dans les premiers centimètres, c'est-à-dire aux profondeurs où log(IT) est nul ou légèrement positif. Plus précisément, les plus fortes teneurs en Co et Ni sont observées pour le site de Wervick où les valeurs de pH indiquent un milieu légèrement plus acide que pour les deux autres sites : les concentrations DGT en Co et en Ni sont en effet deux fois plus élevées dans les sédiments de Wervick que dans ceux d'Helkijn malgré des valeurs comparables en AVS. Par ailleurs, Canavan et al. (2007) ont récemment démontré que le relargage de Co et Ni dans les eaux interstitielles est probablement lié à celui du manganèse. Dans nos eaux interstitielles, les augmentations en Co et Ni se situent effectivement aux mêmes profondeurs que celles de Mn (figure 11) pour les sites de Wervick et d'Helkijn, ce qui confirme cette hypothèse. Pour les sédiments de l'Espierre, aucune augmentation

significative n'est à noter, probablement parce que les sulfures ont piégé rapidement  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  libérés initialement des eaux interstitielles à la suite de la réduction des oxydes et hydroxydes de manganèse.

Les teneurs en Cd, Cu et Pb dans les eaux interstitielles sont faibles dans chaque site de prélèvement sans évolution significative avec la profondeur. Cela traduit le fait qu'il n'y a pas de réelle dissolution observée pour ces trois métaux. Le cadmium et le plomb sont en effet généralement connus pour avoir des cinétiques d'échange dissous-particulaire plus rapides que Fe(II) : cela induit alors une formation plus rapide de PbS et de CdS que de FeS. Au contraire, les cinétiques de précipitation en sulfures métalliques de Co et Ni sont plus lentes que Fe(II) conduisant à une incorporation de ces métaux dans la pyrite (Canavan et al., 2007 ; Morse et Luther-III, 1999).

Le comportement du cuivre vis-à-vis des espèces sulfurées est finalement plus complexe à expliquer à cause de ses deux états d'oxydation (Morse et Luther-III, 1999 ; Huerta-Diaz, 1998). Les concentrations du cuivre (par DGT) restent faibles avec néanmoins de grandes variabilités ce qui laisse supposer un bon piégeage de ce métal par les sulfures, même si la matière organique dissoute tendrait à complexer  $\text{Cu}^{2+}$  et/ou  $\text{Cu}^+$  pour le maintenir en solution.

Finalement, les valeurs de log(IT) calculées pour les sédiments d'Helkijn et de Wervick sont plus élevées (et parfois même supérieures à 0) que pour ceux de l'Espierre. Ces résultats peuvent laisser à penser qu'au moins un des ETM utilisés pour le calcul de IT devrait être présent dans une fraction plus labile (comme les carbonates) que les sulfures. Cette hypothèse est en partie vérifiée au vu des teneurs totales ( $<0,45\mu\text{m}$ ) et dissoutes (DGT) en Co et Ni rencontrées dans les eaux interstitielles de Wervick et d'Helkijn, qui sont plus élevées que celle rencontrées dans le cas de l'Espierre. D'autre part, le comportement de Cu, Zn, Cd et Pb ne révèle pas de différences notables entre les sites étudiés suggérant un efficace piégeage de ces métaux par les sulfures. Au vu de ces résultats, il apparaît donc que ces sédiments sont contaminés par le cadmium, le zinc, le plomb et le cuivre mais que ces métaux sont efficacement piégés par les sulfures produits par les bactéries sulfato-réductrices. A l'opposé, Ni et Co ont des concentrations proches du fond géologique régional, mais pour les sédiments d'Helkijn et de Wervick, le faible excès d'AVS laisse supposer que ces métaux sont relativement disponibles pour le biotope. Nous allons maintenant examiner la qualité des eaux interstitielles pour un certain nombre de métaux et nous comparerons par la suite les résultats obtenus avec ceux issus de la phase solide.

### 3.2. Niveau de contamination des eaux interstitielles

Dans le but de définir le niveau de qualité des eaux interstitielles des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervick, des indices de qualité ont été utiles dans notre étude pour l'interprétation de nos données. Le modèle d'Ankley *et al.* (1996) permet de déterminer la toxicité des phases dissoutes via l'indice IWCTU (Interstitial Water Criteria Toxicity Unit) dépendant de la dureté de l'eau :

$$IWCTU = \sum ([Me]/FCVs)$$

[Me] correspond à la concentration totale d'un métal Me dans l'eau interstitielle (en µg/L) et **FCVs** (Final Chronic Values) est la valeur pour ce même métal correspondant au critère de qualité pour une eau (concentration au-dessus de laquelle des effets biologiques sont possibles). Ce modèle consiste à comparer les concentrations en contaminants dans l'eau interstitielle aux critères de qualité existant pour les eaux. Selon Di Toro *et al.* (1992), l'application de l'indice OWCTU (Overlying Water Criteria Toxicity Unit) aux eaux interstitielles est cohérente car la principale voie d'exposition des organismes benthiques est l'eau interstitielle et la sensibilité des organismes benthiques et pélagiques est comparable. Si l'indice IWCTU est inférieur à 1, cela signifie que l'eau interstitielle n'est à priori pas toxique pour le biotope. A l'inverse, s'il est supérieur à 1 des effets biologiques sont prévisibles. Un classement des effets de toxicité des eaux interstitielles (cf. tableau 8) a été établi par Liu *et al.* (2003). La valeur de l'indice IWCTU est comparée à cinq classes de toxicité comprise entre « aucun effet » (IWCTU<1) et « sérieusement pollué » (IWCTU>5).

**Tableau 8** : expression de l'indice IWCTU en terme de classe de toxicité (Liu *et al.*, 2003)

Valeur de l'indice IWCTU	Description de la toxicité
IWCTU<1	Pas de pollution
1<IWCTU<2	Faiblement pollué
2<IWCTU<3	Modérément pollué
3<IWCTU<5	Fortement pollué
IWCTU>5	Sérieusement pollué

Les valeurs de référence des effets chroniques FCVs, dépendantes de la dureté de l'eau, ont été établies par l'Agence de Protection de l'Environnement Américain (USEPA : United States Environmental Protection Agency, 1999). L'intérêt de cet indice de toxicité est la prise en compte individuelle de chaque contaminant selon les répercussions toxiques qu'il engendre vis-à-vis des organismes aquatiques.

Dans notre cas, nous avons évalué la toxicité des eaux interstitielles de nos sédiments pour le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium. Le calcul des FCV pour chaque métal est établi par les équations décrites dans le tableau 9 (Liu et al., 2003). De plus, la toxicité globale pour les 4 métaux a également été considérée en calculant la somme des indices de toxicité  $\Sigma IWCTU = IWCTU_{Cd} + IWCTU_{Cu} + IWCTU_{Pb} + IWCTU_{Zn}$ .

**Tableau 9** : Expressions des critères seuil de qualité établies par l'USEPA : FCV fonction de la dureté de l'eau (exprimé en  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{CaCO}_3$ ) pour Cu, Pb, Zn et Cd (exprimé en  $\mu\text{g/L}$ )

Métal	FCV
Cu	$\exp(0,8545 \times \ln(\text{CaCO}_3) - 1,465) \times 0,960$
Pb	$\exp(1,273 \times \ln(\text{CaCO}_3) - 4,705) \times (1,46203 - \ln(\text{CaCO}_3)) \times 0,145712$
Zn	$\exp(0,8573 \times \ln(\text{CaCO}_3) + 0,7614) \times 0,986$
Cd	$\exp(0,7852 \times \ln(\text{CaCO}_3) - 3,490) \times (1,101672 - \ln(\text{CaCO}_3)) \times 0,041838$

Les critères seuils relatifs au zinc, cuivre, plomb et cadmium sont dépendants de la dureté de l'eau pour chaque eau interstitielle. Les tableaux 10, 11 et 12 montrent ainsi que les valeurs des critères seuils de qualité FCV augmentent lorsque les concentrations en calcium et magnésium augmentent. Les carbonates jouent donc ici un rôle de dilution des ETM potentiellement disponibles pour les organismes benthiques.

**Tableau 10** : Critères seuils de qualité (FCV, en  $\mu\text{g/L}$ ) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles de l'**Espierre** en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en  $\text{mg/L}$  de  $\text{CaCO}_3$ )

Profondeur <i>cm</i>	Dureté <i>mg/L</i>	Cu		Zn		Cd		Pb		$\Sigma$ IWCTU
		FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	
-1	280	27	0,18	248	0,08	2,2	0,36	7,5	<b>1,31</b>	<b>1,9</b>
-3	250	25	0,15	227	0,15	2,0	0,40	6,7	<b>1,30</b>	<b>2,0</b>
-5	260	26	0,11	237	0,12	2,1	0,37	7,1	<b>1,15</b>	<b>1,8</b>
-7	275	27	0,09	247	0,08	2,2	0,33	7,4	0,97	<b>1,5</b>
-9	280	28	0,18	253	0,32	2,2	0,47	7,7	<b>1,58</b>	<b>2,6</b>
-11	290	28	0,14	260	0,19	2,3	0,52	7,9	<b>1,47</b>	<b>2,3</b>
-13	300	29	0,08	267	0,09	2,3	0,35	8,2	<b>1,00</b>	<b>1,5</b>
-15	310	30	0,10	274	0,09	2,4	0,34	8,5	0,98	<b>1,5</b>
-17	310	30	0,07	273	0,06	2,4	0,31	8,4	0,84	<b>1,3</b>
-19	320	31	0,06	279	0,11	2,4	0,30	8,6	0,88	<b>1,3</b>
-21	340	32	0,04	296	0,03	2,6	0,22	9,3	0,69	<b>1,0</b>
-23	350	33	0,05	301	0,04	2,6	0,20	9,5	0,67	<b>1,0</b>

**Tableau 11** : Critères seuils de qualité (FCV, en  $\mu\text{g/L}$ ) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles d'**Helkijn** en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en  $\text{mg/L}$  de  $\text{CaCO}_3$ )

Profondeur <i>cm</i>	Dureté <i>mg/L</i>	Cu		Zn		Cd		Pb		$\Sigma$ IWCTU
		FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	
-1	430	40	0,18	361	0,06	3	0,25	12	0,96	<b>1,4</b>
-3	410	38	0,16	344	0,05	3	0,23	11	0,90	<b>1,3</b>
-5	440	40	0,11	367	0,04	3	0,24	12	0,72	<b>1,1</b>
-7	580	51	0,07	460	0,03	4	0,21	16	0,50	0,8
-9	740	62	0,06	566	0,02	4	0,20	20	0,41	0,7
-11	840	70	0,06	631	0,02	5	0,19	23	0,38	0,7
-13	870	72	0,04	656	0,03	5	0,19	24	0,29	0,6
-15	890	73	0,05	665	0,02	5	0,19	24	0,31	0,6
-17	895	74	0,03	669	0,02	5	0,18	24	0,22	0,5
-19	920	76	0,04	684	0,01	5	0,22	25	0,28	0,6
-21	980	80	0,06	722	0,03	6	0,27	27	0,35	0,7
-23	1050	85	0,04	766	0,04	6	0,18	28	0,22	0,5
-25	1100	89	0,04	800	0,02	6	0,18	30	0,27	0,5
-27	1060	85	0,03	770	0,03	6	0,16	29	0,20	0,4

Les eaux interstitielles de l'Espierre présentent une faible contamination métallique sur l'ensemble de la carotte ( $1 < \Sigma \text{IWCTU} < 2,6$ ). Les valeurs décroissent globalement en fonction de la profondeur sauf à -9 et -11 cm où un maximum est observé dû majoritairement au plomb. Ainsi, l'activité biologique sédimentaire risque de subir partiellement les effets des différents contaminants métalliques considérés ici : le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb. Cela révèle aussi le risque potentiel que représente ce sédiment pour la colonne d'eau. Ainsi, une perturbation (curage, dragage, navigation fluviale...) du sédiment aurait pour effet de relarguer les contaminants présents et les rendre disponibles pour les organismes aquatiques pélagiques. Cette contamination se répartit de la façon suivante : 66% est liée au plomb, 21,5% au cadmium, 6,4% au zinc et 6,1% au cuivre. Enfin, ces pourcentages sont globalement constants en fonction de la profondeur.

**Tableau 12** : Critères seuils de qualité (FCV, en µg/L) et IWCTU spécifiques pour Cu, Zn, Cd et Pb calculés pour les eaux interstitielles de **Wervick** en fonction de la dureté de l'eau (exprimée en mg/L de CaCO<sub>3</sub>)

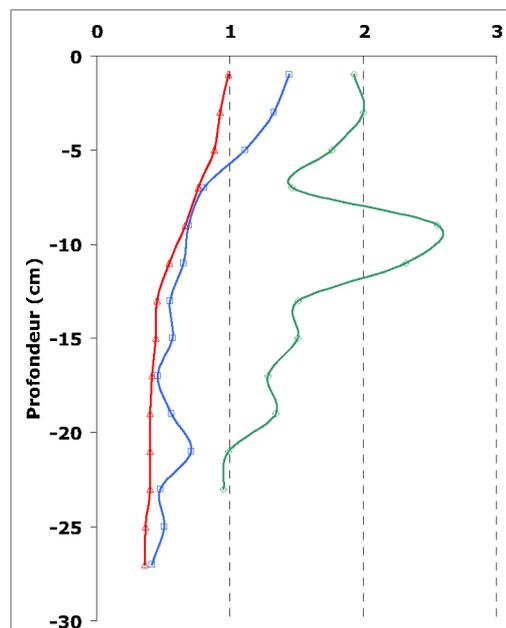
Profondeur <i>cm</i>	Dureté <i>mg/L</i>	Cu		Zn		Cd		Pb		Σ IWCTU
		FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	FCV	IWCTU	
-1	470	43	0,10	388	0,025	3	0,27	13	0,27	<b>1,0</b>
-3	450	41	0,07	374	0,024	3	0,26	12	0,26	0,9
-5	450	41	0,07	377	0,019	3	0,25	12	0,25	0,9
-7	500	45	0,06	409	0,012	3	0,23	14	0,23	0,8
-9	580	51	0,04	461	0,018	4	0,23	16	0,23	0,7
-11	730	62	0,04	563	0,007	4	0,19	20	0,19	0,5
-13	850	71	0,03	643	0,011	5	0,17	23	0,17	0,5
-15	970	79	0,03	718	0,004	6	0,18	26	0,18	0,4
-17	980	80	0,02	726	0,006	6	0,18	27	0,18	0,4
-19	990	81	0,02	730	0,001	6	0,18	27	0,18	0,4
-21	1060	85	0,02	771	0,009	6	0,17	29	0,17	0,4
-23	1070	86	0,03	778	0,003	6	0,17	29	0,17	0,4
-25	1100	88	0,02	798	0,002	6	0,16	30	0,16	0,4
-27	1100	88	0,02	799	0,002	6	0,16	30	0,16	0,4

Pour le site d'Helkijn, l'estimation de la pollution en Cd, Cu, Pb et Zn par le calcul de la moyenne de l'indice  $\Sigma$ IWCTU n'indique aucune toxicité apparente pour l'activité biologique ( $\Sigma$ IWCTU < 1) [tableau 13]. Ceci peut être en partie expliqué par la dureté des eaux interstitielles (tableau 12) qui est relativement élevée (en moyenne 800 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>) en comparaison à celle du site de l'Espierre (en moyenne 300 mg/L eq. CaCO<sub>3</sub>). L'étude de l'indice de toxicité en fonction de la profondeur révèle, tout comme pour le site de l'Espierre, que le danger potentiel pour l'activité biologique peut provenir de l'interface eau-sédiment. L'indice IWCTU est en effet légèrement supérieur à 1 sur les trois premiers centimètres (figure 14). Une perturbation de ce sédiment pourrait donc engendrer de possibles effets chroniques sur le biotope. Notons que les contributions relatives de Pb, Cd, Zn et Cu pour l'indice IWCTU dans les sédiments de surface sont comparables à celles trouvées dans l'Espierre : 68% pour Pb, 19% pour Cd, 4% pour Zn et 9% pour Cu.

**Tableau 13** : Minimum, maximum et moyenne des indices de toxicité IWCTU correspondant à Cu, Zn, Cd et Pb pour les eaux interstitielles de l'Espierre, Helkijn, Wervick et de la Deûle à proximité de l'ancienne usine Métaleurop

	IWCTU Cu			IWCTU Zn			IWCTU Cd			IWCTU Pb			Σ IWCTU		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
<b>Espierre</b>	0,04	0,18	0,10	0,03	0,32	0,11	0,20	0,52	0,35	0,67	<b>1,6</b>	<b>1,1</b>	0,95	<b>2,6</b>	<b>1,6</b>
<b>Helkijn</b>	0,03	0,18	0,07	0,01	0,06	0,03	0,16	0,27	0,20	0,20	0,96	0,43	0,41	<b>1,5</b>	0,73
<b>Wervick</b>	0,02	0,10	0,04	0,00	0,02	0,01	0,16	0,27	0,20	0,17	0,60	0,32	0,36	0,99	0,57
<b>Deûle</b>	0,015	0,99	0,20	0,01	0,69	0,15	0,25	<b>4,9</b>	1,50	0,23	<b>29</b>	<b>4,9</b>	0,25	<b>36</b>	<b>6,1</b>

Finalement, les eaux interstitielles du site de Wervick apparaissent les moins toxiques ( $\Sigma IWCTU_{\text{moyen}} = 0,57$ ) pour la faune benthique et ce quelle que soit la profondeur (tableaux 12 et 13). La dureté élevée (808 mg/L eq.  $\text{CaCO}_3$ ) des eaux interstitielles suffit à « diluer » la contamination en Cu, Pb, Zn et Cd présente dans les sédiments de Wervick (tableau 12). Même si à l'interface eau-sédiment l'indice IWCTU est proche de 1 (figure 14), une perturbation du sédiment ne devrait pas conduire directement à d'importants effets toxiques vis-à-vis de la colonne d'eau surnageante et donc de l'activité biologique pélagique. Enfin, les contributions relatives de Pb, Cd, Zn et Cu pour l'indice total de toxicité ( $\Sigma IWCTU$ ) sont en moyenne, respectivement, 54%, 38%, 1,5% et 6,5% sur l'ensemble de la carotte.



**Figure 14 :** Somme des indices IWCTU pour les eaux interstitielles de l'Espierre (losange vert), d'Helkijn (carré bleu) et de Wervick (triangle rouge) en fonction de la profondeur

Finalement, pour les trois sites d'études, les deux ETM les plus toxiques sont le plomb et le cadmium dans le sens où ils participent à plus de 80% pour la valeur  $\Sigma IWCTU$ . Les valeurs  $IWCTU_{\text{Cu}}$  et  $IWCTU_{\text{Zn}}$  restent faibles quels que soient les sites et ne dépassent jamais 0,32. De plus, ces résultats suggèrent que la toxicité des eaux interstitielles est dans chaque cas la plus élevée dans les sédiments de surface. Cette conclusion est partiellement en accord avec les résultats issus des calculs de IT pour les sites de Wervick et d'Helkijn mais est en opposition pour le site de l'Espierre où quelle que soit la profondeur,  $\log(IT) < -1$ .

Ce modèle de calcul de l'impact de la toxicité métallique dans les eaux interstitielles pour l'activité biologique benthique montre l'importance de considérer les effets qu'engendre,

individuellement, chaque métal. Un site comme la Deûle, dont les eaux interstitielles sont extrêmement chargées en zinc (plus de 100 µg/L à l'interface eau-sédiment), n'engendre pas forcément d'effet néfaste pour l'activité benthique ( $IWCTU_{Zn} < 0,7$  à l'interface, voir tableau 13) puisque la toxicité relative du zinc (Zn est un oligoélément vital) est bien moindre qu'un autre métal comme le plomb. Néanmoins, les indices IWCTU ont montré que l'interface eau-sédiment pouvait être potentiellement toxique pour la colonne d'eau sauf dans les sédiments de Wervick où quelle que soit la profondeur,  $\Sigma IWCTU < 1$ . Ce modèle devrait tout de même être étendu à d'autres métaux et métalloïdes comme le mercure, l'arsenic, le nickel, le cobalt afin de rendre compte plus globalement de la contamination métallique du sédiment.

Cette étude nous a permis de montrer que les eaux interstitielles de surface étaient potentiellement les plus toxiques pour le biotope benthique principalement en raison des concentrations en AVS trop faibles par rapport aux SEM et de concentrations en métaux dans les eaux interstitielles supérieures aux valeurs chroniques définies par l'USEPA. Sur la base de ces conclusions, il nous a alors paru intéressant d'estimer les flux d'ETM à l'interface eau-sédiment pour avoir des renseignements sur leur mobilité dans l'eau surnageante.

#### **4. Etude des flux diffusifs benthiques à l'interface eau-sédiment pour les sites d'Helkijn et de l'Espierre**

---

Les flux diffusifs benthiques ont été estimés dans les sites d'Helkijn et de l'Espierre respectivement en décembre 2006 et en octobre 2007 à l'aide d'incubation de carottes sédimentaires directement prélevées sur le terrain. En décembre 2006, quatre carottes ont été prélevées par plongée dans les sédiments d'Helkijn, puis placées dans le système d'incubation expérimental à la température de 5°C (système décrit au chapitre 2). Cinquante litres d'eau ont également été prélevés dans l'Escaut et l'Espierre et placés dans une nourrice, également à 5°C. Les échantillonnages des eaux surnageantes de chaque carotte ont été réalisés immédiatement après le début de l'expérience, après 15 min, 30min et par la suite toutes les heures pendant 8 heures. Deux expériences ont été menées au cours de chaque incubation : en condition oxygène et anoxique. Pour établir des conditions anoxiques, l'eau de la nourrice a été dans un premier temps purgée à l'azote. L'eau surnageante de chaque carotte a ensuite été renouvelée dans le système d'incubation par le remplacement progressif de l'eau oxygène par celle de la nourrice, anoxique. L'expérience en milieu désoxygéné a débuté dès que les teneurs en oxygène mesurées dans chaque carotte étaient inférieures à 1 mg/L. En octobre 2007, les mêmes

expériences ont été réalisées pour les sédiments du site de l'Espierre avec quatre répliqués sédimentaires. Notons que les sédiments de chaque carotte ont été remis à niveau afin d'avoir le même volume d'eau surnageante dans chaque répliqués pour un même site (tableau 14). A chaque temps prédéfini, 60 ml d'eau surnageante ont été prélevés, à l'aide de seringues. Les analyses des éléments métalliques ont été réalisées par ICP-MS haute résolution à la VUB. Notons également que le calcul de l'évolution des concentrations dans l'eau surnageante en fonction du temps a nécessité des corrections de dilution ou de concentration induites par le renouvellement de l'eau surnageante par la nourrice à chaque prélèvement.

**Tableau 14** : Caractéristiques du système d'incubation pour les calculs des flux diffusifs benthiques dans les sites de l'Espierre et d'Helkijn

	Espierre	Helkijn
Surface du sédiment (m <sup>2</sup> )	1,86.10 <sup>-2</sup>	1,86.10 <sup>-2</sup>
Hauteur de l'eau surnageante (m)	0,075	0,058
Volume de l'eau surnageante (L)	1,4	1,08
Volume prélevé à chaque temps t (L)	0,06	0,06

Le tracé de la concentration en fonction du temps est réalisé pour les différents éléments pour chacune des 4 carottes incubées. Une régression linéaire est alors tracée pour chaque série de points mais dans un souci de visibilité, seuls les résultats de deux flux benthiques ont été représentés sur les figures 15 et 16. Par contre, les tableaux 15 et 16 regroupent l'ensemble des résultats moyennés.

Les résultats des calculs de flux diffusifs benthiques (expliqués au chapitre 2) montrent des flux positifs lorsque les concentrations en métaux dans l'eau surnageante augmentent avec le temps. Dans ce cas, les éléments sont relargués du sédiment et/ou des particules vers la colonne d'eau surnageante. Au contraire, des flux négatifs sont synonymes de piégeage des contaminants métalliques de la colonne d'eau vers le sédiment. Précisons enfin que les flux diffusifs calculés par le système d'incubation de carotte sont représentatifs des flux totaux résultant de la diffusion moléculaire, de l'advection, de la bioturbation ainsi que des réactions de dissolution/précipitation.

La saison de prélèvement des carottes dans le site d'Helkijn (hiver 2006) correspond à une faible activité biologique dans l'environnement aquatique et à des teneurs en oxygène élevées à l'interface eau-sédiment en comparaison à celles habituellement observées au printemps ou en été. Les variations de concentrations en fonction du temps des différents éléments métalliques dans les eaux surnageantes sont présentées figure 15. Pour le manganèse et le cobalt, les variations des concentrations dans les eaux surnageantes des carottes incubées ont été mesurées avec une très bonne reproductibilité entre les répliqués ( $R^2=0,98$  pour Mn et  $R^2 = 0,91$  pour Co). Les autres

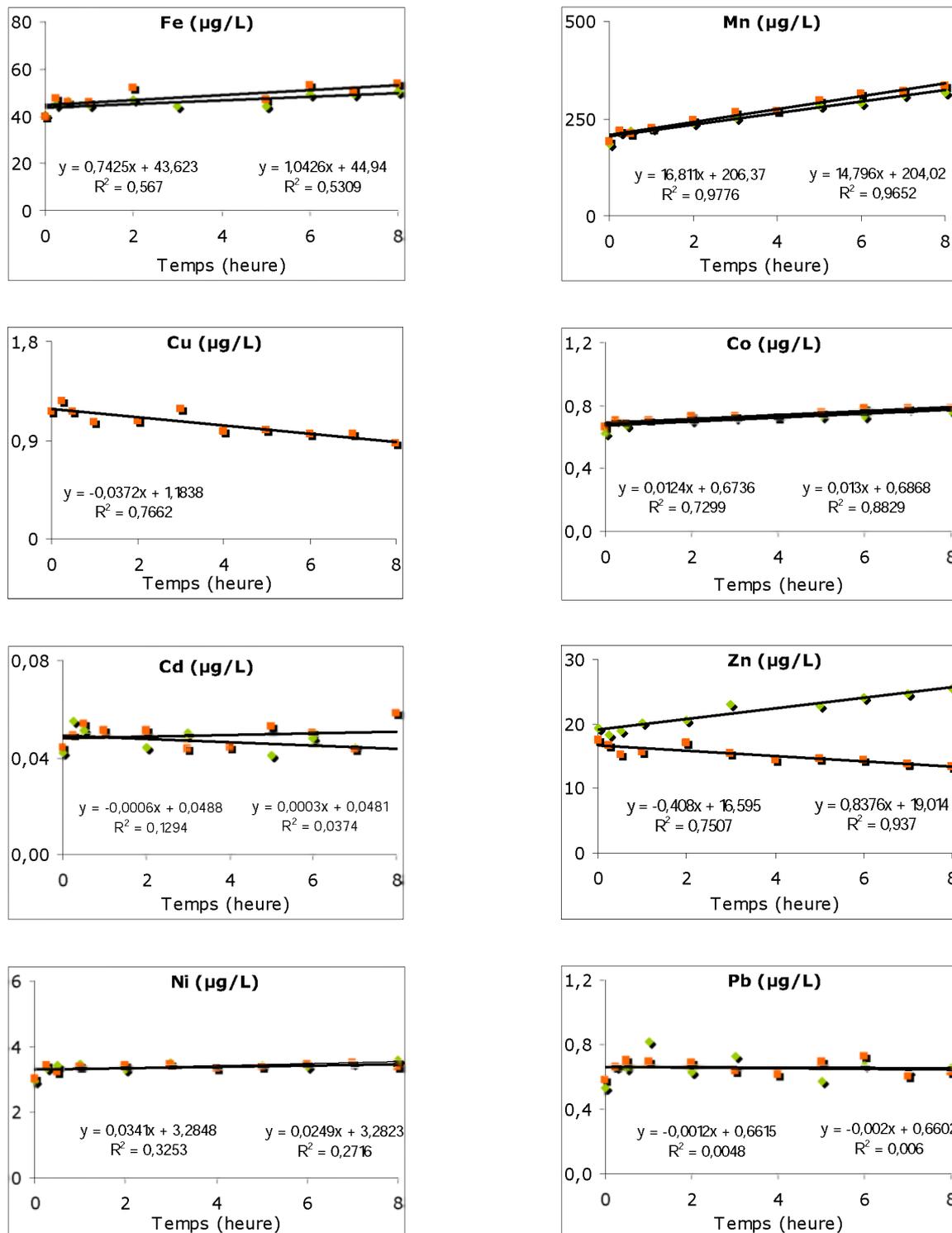
éléments métalliques étudiés présentent des coefficients de régression linéaire plus faibles en raison peut être de fluctuations des concentrations plus importantes dans le temps ou à aucune tendance particulière. Néanmoins, les résultats nous permettent d'envisager dans quel sens évoluent les concentrations des différents éléments métalliques. Globalement, les concentrations en Cu et Pb paraissent diminuer au cours du temps dans l'eau surnageante laissant place à un flux en éléments traces de la colonne d'eau vers le sédiment (tableau 15). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir de la technique DGT : Cu et Pb sont faiblement labiles (< 20%) dans les 3 premiers centimètres des eaux interstitielles. Par contre, en considérant les concentrations totales en Cu et Pb dans ces eaux, les flux devraient être largement positifs. Ceci peut s'expliquer par : (i) un rôle actif joué par l'interface eau-sédiment qui pourrait limiter les échanges, notamment par la présence d'oxydes de fer précipités ou en formation et/ou ; (ii) une présence importante de Cu et Pb sous forme colloïdale dans les eaux interstitielles et qui diffuseraient alors certainement plus lentement que les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  libres.

**Tableau 15 :** Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m<sup>2</sup>/h) de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni et Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu oxygène pour les sédiments d'Helkijn. Calculs sur 4 carottes incubées.

		Fe	Mn	Cu	Co	Cd	Zn	Ni	Pb
Concentration	nmol/L/h	16	260	-0,28	0,17	0,002	2,1	0,5	-0,007
Ecart-type		3	56	0,42	0,07	0,05	9,8	0,08	0,002
Flux	nmol/m <sup>2</sup> /h	900	14900	-17	10,1	0,1	120	28	-0,4
Ecart-type		170	3300	25	4,2	2,8	570	5	0,1

Les comportements de Co et de Ni sont différents des 2 précédents métaux ; en effet, leurs flux benthiques sont positifs (respectivement  $10,1 \pm 4,2$  et  $28 \pm 5$  nmol/m<sup>2</sup>/h) indiquant un enrichissement de la colonne d'eau à partir des eaux interstitielles (malgré un faible coefficient de corrélation pour la pente relative à Ni). Ces résultats sont en concordance avec les importantes teneurs de ces deux métaux dans les eaux interstitielles de surface mesurées par les sondes DGT (0,7 et 2,1 µg/L pour Co et Ni) et leur grande labilité (60% pour Co et 50% pour Ni). Ces flux benthiques positifs en Co et Ni n'indiquent cependant pas forcément une augmentation significative de la pollution des eaux surnageantes puisque l'indice  $\Sigma\text{IWCTU}$  est proche de 1 dans les sédiments de surface (signe d'une très faible pollution). De plus, cet indice est majoritairement représenté par Pb dont les flux sont plutôt négatifs (et dans une moindre mesure Cd dans deux des quatre carottes incubées).

Le comportement du zinc et dans une moindre mesure du cadmium est atypique dans cette expérience car des flux opposés ont été mesurés selon les carottes incubées. Aucune explication cohérente n'a été avancée pour expliquer cette importante variabilité.



**Figure 15:** Variation de la concentration métallique dans les eaux surnageantes d'Helkijn en fonction du temps pour Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb (en  $\mu\text{g/L}$ ). Seuls les résultats de deux des quatre expériences d'incubation sont présentés sur chaque graphe

Enfin, les deux métaux Fe et Mn présents parfois à de fortes concentrations par rapport aux ETM dans les eaux interstitielles ont des flux positifs (respectivement  $900 \pm 170$  et  $16700 \pm 3300$   $\text{nmol/m}^2/\text{h}$ ). Une partie de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  est probablement oxydée dans la colonne d'eau oxygénée suite à leur diffusion. Cette précipitation est très certainement à l'origine de la limitation des flux des eaux interstitielles vers l'eau surnageante pour les

autres métaux qui s'adsorbent ou (co)précipitent sur ces oxydes et hydroxydes nouvellement formés.

**Tableau 16 :** Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m<sup>2</sup>/h) de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Ni et Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu anoxique pour les sédiments d'Helkijn. Calculs sur 4 carottes incubées

		Fe	Mn	Cu	Co	Cd	Ni	Pb
Concentration	nmol/L/h	-19	142	1,5	-0,07	-0,0015	-0,15	-0,05
Ecart-type		14	60	2,6	0,07	0,0330	0,5	0,02
Flux	nmol/m <sup>2</sup> /h	-1100	8300	86	-4,1	-0,09	-8,6	-2,6
Ecart-type		800	3500	150	4,3	0,2	31	1,2

Les expériences d'incubation menées en milieu anoxique montrent de nombreuses différences au niveau des sens des flux ainsi que leurs valeurs pour les ETM considérés. Globalement, les concentrations en Mn augmentent moins vite en fonction du temps en raison d'un plus faible flux vers la colonne d'eau. Au contraire, les flux de fer et de cobalt semblent être opposés à ceux trouvés en milieu oxygéné, induisant un appauvrissement des eaux surnageantes pour ces deux métaux. En milieu anoxique, on note aussi que le plomb est plus rapidement éliminé de la colonne d'eau. Ce comportement surprenant pourrait s'expliquer par la formation et/ou la diffusion de sulfures dans la colonne d'eau qui entraîneraient donc un appauvrissement des métaux dissous ayant une bonne affinité pour les sulfures. Enfin, pour Cu, Cd et Ni, les flux sont peu reproductibles avec des écart-types supérieurs aux moyennes calculées sur les 4 carottes.

Les prélèvements dans les sédiments de l'Espierre ont été réalisés au mois d'octobre 2007 ce qui correspond également à une période d'affaiblissement de l'activité biologique. Les variations de concentration en fonction du temps pour Fe, Mn, Co, Cu et Cd présentent des bonnes régressions linéaires avec des coefficients de corrélation en moyenne supérieurs à 0,7 (figure 16).

**Tableau 17 :** Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m<sup>2</sup>/h) du Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu oxique pour les eaux interstitielles de l'Espierre. Calculs sur 4 carottes incubées

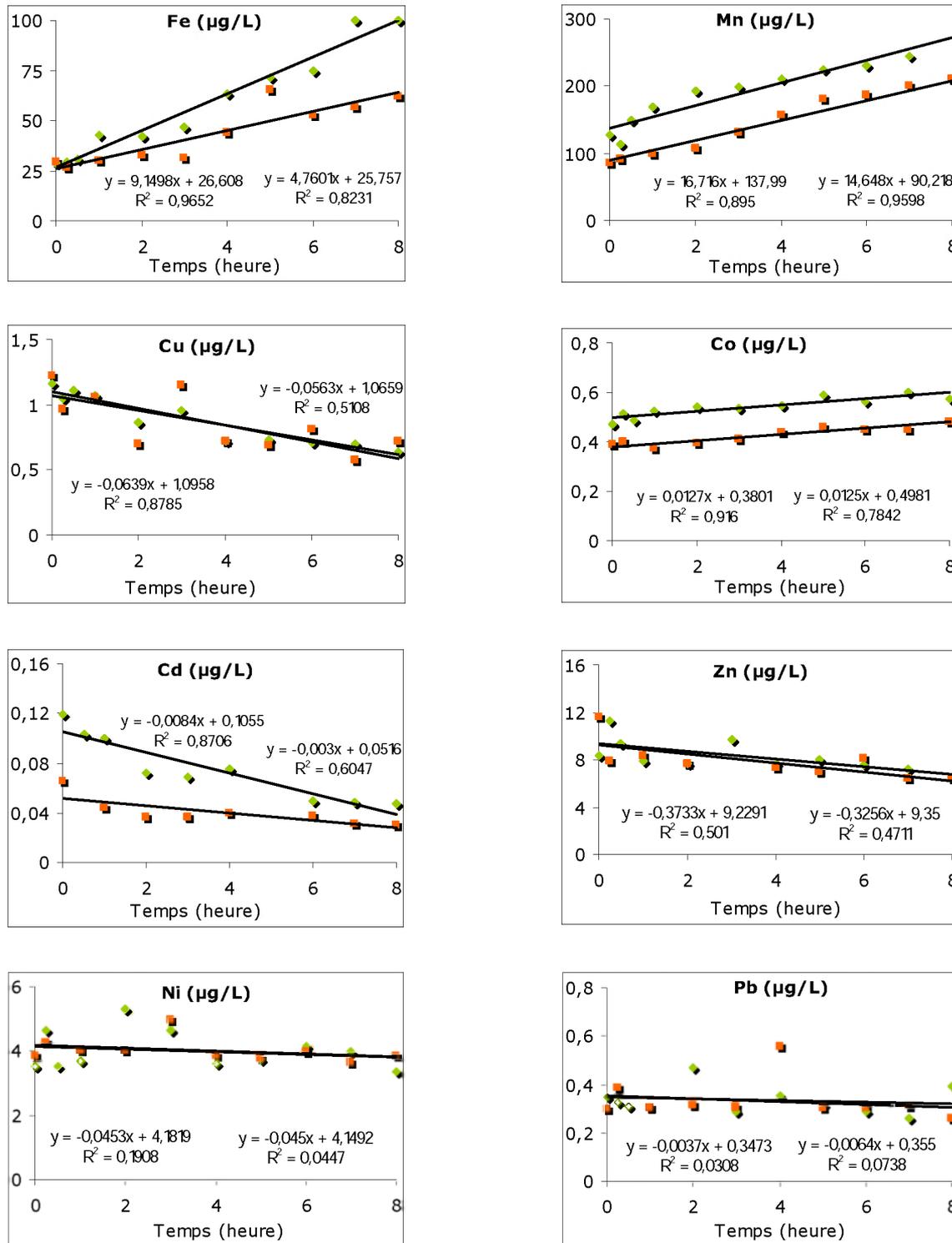
		Fe	Mn	Cu	Co	Cd	Zn	Ni	Pb
Concentration	nmol/L/h	305	370	-0,85	0,4	-0,04	-6	-1	-0,025
Ecart-type		45	30	0,05	0,08	0,005	2	0,1	0,01
Flux	nmol/m <sup>2</sup> /h	22800	27600	-64	28	-3,2	-430	-75	-1,9
Ecart-type		3300	2300	4	6	0,3	130	8	0,9

Au contraire, les régressions linéaires tracées pour l'évolution des teneurs en Zn, Ni et Pb présentent de faibles coefficients de corrélation. Globalement, d'importants flux benthiques enrichissant les eaux surnageantes sont observés pour Fe, Mn et Co avec des valeurs moyennes estimées respectivement à  $22800 \pm 3300$ ,  $27600 \pm 2300$  et  $28 \pm 6$  nmol/m<sup>2</sup>/h (tableau 17). Pour ces trois métaux, les flux sont en moyenne plus de deux fois supérieurs à ceux trouvés sur le site d'Helkijn en condition oxygène pour le fer, le cobalt et le manganèse. Au vu des profils DGT, ce résultat est surprenant étant donné que le fer et le cobalt ont des teneurs labiles très faibles dans les eaux interstitielles de l'Espierre en comparaison de celles du site d'Helkijn. Le cuivre, le zinc, le nickel, le plomb et le cadmium ont un comportement différent puisque des flux négatifs sont observés pour ces cinq métaux (tableau 17). Ce comportement est probablement dû à la présence de sulfures à proximité de l'interface eau-sédiment qui précipitent ces ETM et que l'on ne retrouve donc pas dans les eaux interstitielles. Ces observations vont globalement dans le même sens que les résultats obtenus avec les indices de toxicité ( $\log(IT) < 0$  : non toxique) qui ont montré que Cu, Zn, Cd et Pb sont efficacement piégés par les sulfures produits par les bactéries sulfato-réductrices.

Finalement les résultats obtenus en condition anoxique montrent que Fe et Mn diffusent moins vite vers la colonne d'eau qu'en présence d'oxygène alors que Cu, Co, Cd sont plutôt piégés dans la colonne sédimentaire. Pour Zn, Ni et Pb, les flux sont très peu reproductibles en raison de forts écart-types calculés sur les résultats issus des quatre expériences.

**Tableau 18** : Variations de concentration (en nmol/L/h) et flux (en nmol/m<sup>2</sup>/h) du Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni et Pb calculés lors des expériences de flux diffusifs en milieu anoxique pour sédiments de l'Espierre. Calculs sur 4 carottes incubées

		<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>
Concentration	<i>nmol/L/h</i>	23,6	15	-0,6	-0,04	-0,08	-1,1	-0,25	0,20
<i>Ecart-type</i>		9,6	45	0,03	0,03	0,07	1,7	0,8	0,33
Flux	<i>nmol/m<sup>2</sup>/h</i>	1800	1100	-2,7	-2,7	-6	-80	18	15
<i>Ecart-type</i>		700	3400	2,2	2,2	5,4	130	62	25



**Figure 16 :** Variation de la concentration métallique dans les eaux surnageantes de l'Espierre en fonction du temps pour Fe, Mn, Cu, Co, Cd, Zn, Ni, Pb (en  $\mu\text{g/L}$ ). Seuls les résultats de deux des quatre expériences d'incubation sont présentés sur chaque graphe

En conclusion, le calcul des flux naturels benthiques dans les sites de l'Espierre et d'Helkijn a montré que les eaux surnageantes des deux sites ont tendance à s'enrichir en Mn, Fe et Co (et Ni pour Helkijn) en milieu oxygène alors qu'en l'absence d'oxygène, ces flux diminuent significativement et dans certains cas s'inversent. Le comportement des

autres ETM (Cu, Pb, Cd, Zn) est plutôt décrit par un appauvrissement des eaux surnageantes en fonction du temps. Ceci peut être expliqué par une adsorption des ETM sur les hydroxydes de fer fraîchement précipités ou par les faibles teneurs en Cu, Pb, Cd et Zn enregistrées dans les eaux interstitielles de surface. La difficulté d'interpréter certains flux métalliques obtenus montre la complexité du milieu dans lequel on travaille, et en particulier l'interface eau-sédiment dont le comportement est encore difficile à bien comprendre en raison de sa structure et des nombreuses réactions biogéochimiques qui s'y déroulent.

## **5. Conclusion**

---

L'influence des sulfures sur la mobilité des ETM dans les sédiments fluviaux a été examinée dans trois sites différents (Helkijn, Wervick et Espierre) présentant des caractéristiques géochimiques et des niveaux de contamination métalliques comparables. Dans les sédiments de l'Espierre, de très négatives valeurs de potentiel d'oxydoréduction ainsi que des concentrations élevées en AVS et CRS sont observées bien que les teneurs en sulfures dissous ne soient pas plus élevées que dans les deux autres sites et que les sulfates soient présents tout au long de la colonne sédimentaire. Cependant, les processus de sulfuration restent négligeables (environ 0,2) suggérant un faible dépôt de composés organiques biodégradables à la surface du sédiment. Les fortes concentrations en AVS rencontrées dans le sédiment de l'Espierre permettent également un piégeage efficace des ETM, que ce soit dans les eaux interstitielles ou dans la phase solide. Cette observation est confirmée par le calcul des indices de toxicité  $\log(IT)$ , inférieurs à 0. Dans les deux autres sites d'études (Helkijn et Wervick), les valeurs négatives du potentiel d'oxydoréduction ne suffisent pas à stabiliser les AVS où proche de l'interface eau-sédiment, une réoxydation partielle des sulfures et une production de CRS sont observées. Ces résultats induisent de fortes concentrations en fer, cobalt et nickel dans les eaux interstitielles et un indice de toxicité  $\log(IT)$  souvent proche de la valeur critique. Ces observations sont confirmées par les valeurs obtenues à partir des sondes DGT qui ont montrées de fortes labilités de Co et Ni dans les eaux interstitielles de Wervick et d'Helkijn.

Les valeurs obtenues à partir des sondes DGT et celles obtenues à partir de la technique classique par centrifugation ont permis d'estimer un classement, par degrés de labilité, des ETM rencontrés dans les eaux interstitielles des trois sites :  $Cu \sim Co \sim Ni > Cd > Pb$ . Finalement, l'étude des flux diffusifs benthiques nous a permis d'évaluer le rôle du compartiment sédimentaire vis-à-vis de la colonne d'eau. Globalement en présence d'oxygène, un enrichissement des eaux surnageantes par le manganèse, le fer, le cobalt

et le nickel est observé dans les deux sites de l'Espierre et d'Helkijn. Au contraire, les autres ETM (Cu, Pb, Zn et Cd) semblent, en moyenne, plutôt être piégés dans le compartiment sédimentaire.

Nos résultats indiquent également les difficultés rencontrées pour décrire et comparer les sédiments entre eux. Cependant, les concentrations totales en métaux dans le sédiment nous ont permis d'établir une première classification de la pollution par comparaison aux valeurs habituellement observées dans le fond géologique régional. L'indice de géoaccumulation (Igeo) a notamment souligné que la phase solide du sédiment de nos trois sites d'étude était fortement polluée en zinc et en cadmium avec une plus forte contamination dans les sédiments de l'Espierre. Cet indice Igeo a été confirmé par les résultats obtenus à partir d'un autre indice de toxicité du sédiment, l'indice de pollution sédimentaire qui prend en compte la toxicité relative de chaque métal. L'IPS a montré que le cadmium, présent en fortes teneurs, contribuait à plus de 99% à la dangerosité des trois sites. L'évaluation de la toxicité des eaux interstitielles à partir de l'indice IWCTU nous a permis, en outre, de conclure que les trois sites ne présentaient pas globalement de réelle toxicité vis-à-vis de la faune benthique dans la phase liquide. Cependant, une faible pollution, potentiellement dangereuse, semble être localisée au niveau de l'interface du sédiment de l'Espierre. Les fortes associations de Cd, Cu et Pb avec les sulfures et leurs faibles labilités observées à partir des sondes DGT limitent cependant la nocivité des eaux interstitielles de l'Espierre vis-à-vis du développement de l'activité biologique. Finalement l'ensemble de ce travail devrait être par la suite couplé à des tests écotoxicologiques pour confirmer nos conclusions uniquement basées sur des indicateurs chimiques.

---

# CONCLUSION

---

Ce travail de recherche s'est articulé autour de deux grands axes principaux : le premier nous a permis de mieux comprendre le comportement et le devenir des éléments traces métalliques (ETM) au sein du compartiment sédimentaire notamment au cours des divers processus de la diagenèse précoce ; le second a concerné le développement d'outils analytiques permettant, en partie, de répondre d'une part aux faiblesses des techniques d'échantillonnages classiques dans le sédiment et d'autre part de suivre l'évolution des teneurs métalliques dans la colonne d'eau.

Dans le cadre du programme INTERREG III Stardust (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies), trois sites transfrontaliers d'études ont été retenus pour aborder les différentes problématiques de cette thèse. Des campagnes de prélèvement de sédiments ont ainsi été réalisées sur la Lys (dans la commune de Wervick), sur l'Escaut (proche de l'écluse d'Helkijn) et sur le canal de l'Espierre au cours du mois de novembre et de décembre 2005. L'influence des sulfures sur la mobilité des éléments traces métalliques y a notamment été étudiée (Lesven et al., 2008, cf. annexe 6).

Ainsi, les sédiments de l'Espierre sont caractérisés par des valeurs de potentiel très négatives dès l'interface et par des teneurs en AVS et CRS élevées bien que les concentrations en sulfures dissous ne soient pas plus importantes que sur les deux autres sites d'études. Les fortes teneurs en AVS permettent un piégeage efficace des ETM (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co) qu'ils se trouvent dans la phase solide ou dans la phase liquide. Cette mobilité réduite des métaux traces dans les sédiments de l'Espierre a été confirmée par le calcul de l'indice de toxicité IT dont le logarithme est toujours négatif.

Au contraire, les sites d'Helkijn et de Wervick sont caractérisés par des concentrations en AVS beaucoup plus faibles et notamment au niveau de l'interface eau-sédiment où les sulfures semblent subir des réoxydations partielles. Le calcul de l'indice de toxicité IT, proche de la valeur seuil, a ainsi montré que les ETM contenus dans la phase solide étaient potentiellement plus labiles. Les résultats obtenus à partir des techniques de diffusion sur gel (DGT) ont montré de fortes concentrations en cobalt et en nickel dans les eaux interstitielles de Wervick et d'Helkijn. Ces résultats nous ont permis de réaliser un classement des métaux traces en terme de labilité décroissante dans nos trois sites d'études :  $Cu \sim Co \sim Ni > Cd > Pb$ .

Ce travail a été complété par une estimation des flux diffusifs benthiques à l'interface eau-sédiment de l'Espierre et d'Helkijn. Nous avons notamment constaté sur ces deux sites un enrichissement des eaux surnageantes en manganèse, fer, cobalt et nickel : le sédiment joue alors ici le rôle de source de contaminants métalliques vis-à-vis de la colonne d'eau. Au contraire, les autres ETM (Cu, Pb, Zn et Cd) considérés dans le cadre de cette étude semblent être en partie piégés dans le compartiment sédimentaire au cours du temps par les sulfures dans les eaux interstitielles et/ou les hydroxydes de fer et de manganèse, nouvellement précipités dans la colonne d'eau.

L'évaluation de la toxicité des trois sites d'étude a été réalisée par le calcul de divers indices relatifs à la qualité des phases solide et liquide. L'indice de géoaccumulation Igeo, qui estime la pollution de la phase solide, a montré sans réserve que les sédiments des trois sites étaient fortement pollués en zinc et cadmium avec une plus sérieuse contamination dans les sédiments de l'Espierre. De plus, les log(TI) calculés pour les mêmes sites ont montré un bon piégeage de ces métaux dans la phase solide notamment pour le site de l'Espierre. Les résultats issus de l'utilisation de l'indice Igeo ont été nuancés par ceux de l'indice IPS qui estime le degré de contamination d'un site en fonction de la toxicité relative de chaque métal considéré. En effet, le cadmium, présent en fortes teneurs dans les trois sites, contribue à plus de 99% à la dangerosité potentielle des sédiments (selon le classement de l'indice IPS) alors que le zinc, également présent en fortes concentrations, ne représente pour sa part que 0,1% de la toxicité globale. Cette contamination de la phase solide enregistrée dans les trois sites n'est pourtant pas forcément un signe de toxicité réelle vis-à-vis des organismes benthiques présents dans les sédiments. Le calcul de l'indice IWCTU (prenant en compte le cuivre, le plomb, le zinc et le cadmium) a notamment permis de conclure que les eaux interstitielles des sédiments des trois sites considérés dans cette étude ne présentaient pas de réelles toxicités pour l'ensemble de l'activité biologique. Néanmoins, cet indice a montré une toxicité potentiellement plus grande (faible pollution selon le classement) dans le sédiment de surface de l'Espierre. Puisque les flux de Cu, Pb, Zn et Cd sont négatifs, seule une perturbation du compartiment sédimentaire naturelle ou anthropique pourrait être à l'origine d'une contamination de la colonne d'eau surnageante et donc des organismes y vivant. Finalement, il serait intéressant à l'avenir de réaliser des tests d'écotoxicité pour confirmer l'éventuelle dangerosité de ces sédiments pour la faune aquatique.

Dans le cadre des autres programmes auxquels notre laboratoire a participé dans ce travail de recherche, nous nous sommes focalisés sur la mise en œuvre de techniques analytiques permettant de réaliser des mesures in situ. En préparation et au cours du

programme d'action Intégrée franco-norvégien (AURORA), nous avons développé deux méthodes analytiques : l'analyse des ETM dans la colonne d'eau par des microélectrodes d'or (Garnier et al., 2006) et le suivi du manganèse à l'aide d'électrodes à amalgame d'argent (Lesven et al., 2008). Nos recherches se sont ainsi axées sur un matériau autre que le mercure, l'or, dans le but de gagner en stabilité et de supprimer l'usage du mercure liquide, inconcevable pour les mesures in situ. Ces microélectrodes de type disque nous ont notamment permis de mesurer des éléments comme Cu, Pb, Zn à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$  dans des eaux douces et marines. Des résultats ont également été obtenus dans les eaux interstitielles d'un sédiment contaminé où une analyse semi qualitative en plomb et en manganèse a pu être réalisée. De plus, un suivi des teneurs en plomb, manganèse et zinc a été entrepris dans la rivière de la Deûle, face à l'ancienne usine métallurgique de Métaleurop.

Par ailleurs, nous nous sommes focalisés sur le développement d'une nouvelle méthode de détermination du manganèse dans la colonne d'eau par voltamétrie sur électrode solide à amalgame d'argent. Une détection limite proche du  $\mu\text{g/L}$  a été atteinte pour un temps de dépôt de 900 s. Dans ce contexte, nous avons utilisé cette méthode pour suivre au cours d'une journée l'évolution de la concentration en manganèse dans la colonne d'eau provoquée par la remobilisation du sédiment due au trafic fluvial. Cette méthode pourrait être dans l'avenir utilisée pour suivre en temps réel, certains échanges dynamiques s'opérant à l'interface eau-sédiment.

Par ailleurs, la technique DGT-AgI pour la mesure in situ des sulfures dissous dans les eaux interstitielles du sédiment a été optimisée. Elle a été comparée à deux autres techniques plus classiques de détermination des sulfures : la spectrophotométrie et la voltamétrie. Outre la possibilité de réaliser des profils en deux dimensions submillimétriques, cette technique est également envisageable pour réaliser des cartographies rapides de zones riches en sulfures comme les vasières. Afin de tester plus en routine cette technique, le programme MICROMET nous a donné la possibilité de réaliser un suivi saisonnier de la concentration en sulfures dans les sédiments de surface de certaines stations de la Mer de Nord. La principale difficulté de cette technique est finalement d'estimer le temps optimal de déploiement des sondes afin d'obtenir une coloration du précipité comprise entre la limite de quantification et la saturation.

---

# PERSPECTIVES

---

Toutes les études et développements entrepris au cours de ce travail de recherche nous ont permis de mieux appréhender la mobilité des éléments traces métalliques au sein d'un sédiment. Dans nos recherches futures, il serait intéressant de mieux corrélérer la toxicité potentielle en ETM d'un sédiment à l'activité biologique environnante. En effet, par le calcul des divers indices de toxicité, nous avons pu conclure qu'un site comme l'Espierre, pourtant fortement contaminé en cadmium et en zinc, ne présentait pas pour autant un réel danger vis-à-vis de la faune benthique et plus généralement vis-à-vis des organismes aquatiques. A l'avenir, il serait pertinent de relier cette toxicité à des tests écotoxicologiques de manière à évaluer l'impact de ce genre de sédiment pour la colonne d'eau. Le programme MICROMET, qui a pour but l'étude de la relation entre biodiversité benthique et contamination métallique, nous donnera des premières conclusions en 2009 sur ce sujet.

Les premières études de quantifications des flux diffusifs benthiques ont été entreprises au cours de ces recherches. Les résultats obtenus nous ont permis d'imaginer avec un peu plus de réalité le comportement d'un sédiment contaminé vis-à-vis de la colonne d'eau. Des études plus approfondies des flux nous permettront sans doute de mieux répondre à la question « le sédiment est-il un puits ou une source de contaminants métalliques pour l'écosystème aquatique ? ».

La thématique analytique de ce travail de recherche a permis de mettre au point certaines mesures in situ (décrites ci-dessus). L'un des problèmes rencontrés avec les microélectrodes d'or est la conservation de l'état de la surface électrochimique lors des déploiements en ligne. La matière organique a tendance à s'adsorber sur la partie électroactive ce qui engendre des effets de mémoire et à plus long terme une perte de sensibilité. Ce problème, rencontré dans la colonne d'eau, se rencontre d'autant plus dans les eaux interstitielles du sédiment où les concentrations en matières organiques peuvent atteindre dans certains cas la centaine de mg/L. Une des solutions pour résoudre ce problème serait d'appliquer des hydrogels ou des polymères sur les surfaces de ces capteurs afin de les protéger et ainsi entrevoir la possibilité de réaliser des suivis en ligne sur de longues périodes. Les mesures dans les eaux interstitielles avec les microélectrodes nous permettraient d'atteindre les teneurs labiles de certains métaux dont on pourrait suivre l'évolution au cours de processus diagénétiques. L'application de ces microélectrodes d'or pour la quantification des flux diffusifs benthiques est également une autre possibilité. Le déploiement d'une micro-chambre benthique, couplé à une

microélectrode, à l'interface eau-sédiment nous permettrait en outre de mesurer les flux en métaux « libres » comme le manganèse, le cuivre et le plomb.

Décrite dans ce manuscrit, l'électrode à amalgame d'argent nous a permis de suivre en temps réel l'évolution du manganèse dans la colonne d'eau. A l'aide d'une station automatisée de monitoring, déjà développée par nos collègues du laboratoire de Chimie Analytique du NTNU (Trondheim, Norvège), une étude plus approfondie comportant l'analyse simultanée de plusieurs métaux combinée avec des analyses connexes de paramètres physico-chimiques devrait nous permettre de mieux comprendre les échanges dynamiques à l'interface eau-sédiment liés aux perturbations d'origines naturelles ou anthropiques. Cette étude est programmée pour avril 2009 dans le cadre d'une collaboration avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et la VUB.

Finalement, la technique DGT-AgI nous a montré ses avantages et ses défauts pour une application en routine. La réalisation d'un abaque qui prendrait en compte plusieurs temps de déploiement et plusieurs concentrations en fonction des niveaux de gris du gel numérisé nous permettrait d'éviter de devoir estimer le temps de déploiement des sondes dans des sédiments dont les teneurs en sulfures sont inconnues. D'une autre manière, il serait peut être judicieux de prendre en compte le type de matrices dans laquelle les sondes DGT-AgI sont déployées. En effet, les courbes de calibrations réalisées aux laboratoires ne tiennent pas compte du pH, des teneurs en matières organiques et plus généralement de l'ensemble des ligands organiques et inorganiques présents dans le sédiment et susceptibles d'interagir avec la diffusion des sulfures au travers du gel diffusif jusqu'à la résine polyacrylamide - AgI.

Finalement les recherches que je compte poursuivre s'articulent autour de trois axes majeurs : l'un a trait à la géochimie des métaux dans les écosystèmes aquatiques en général et à l'interface eau-sédiment en particulier. Les nombreuses données accumulées dans les eaux interstitielles au cours de ce travail devraient être prochainement traitées à l'aide de logiciels de calculs d'équilibre (JCHESS, MINTEQA...) pour prévoir la spéciation des ETM et leur répartition dans la phase solide. Ces données devraient également servir à construire un modèle de diagenèse précoce au sein duquel le devenir des métaux sera introduit. Cet aspect de modélisation s'avère en effet important si l'on veut essayer de dresser un schéma directeur globalisant les mécanismes observés sur chaque carotte sédimentaire.

Le second axe concerne la mise en place de recherches transdisciplinaires avec des partenaires écotoxicologues et biologistes. En effet, nos outils de caractérisation d'une contamination métallique doivent être confrontés aux leurs pour proposer, par exemple dans le cadre de la DCE, des outils de monitoring fiables et simples à mettre en œuvre sur des zones étendues comme les bassins versants.

Enfin, sur un aspect davantage ciblé sur la chimie analytique, j'espère pouvoir continuer à travailler sur le développement de stations de monitoring où l'une des techniques de choix est l'électrochimie. Nos collaborations avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, la VUB (Belgique), le NTNU (Norvège) et l'IRB (Institut Rudjer Boskovic, Croatie) devraient permettre prochainement de réaliser une station de monitoring évolutive (dotée, par exemple, d'un système d'alerte d'une pollution métallique accidentelle) et multifonction pour étudier à haute fréquence le comportement des métaux et l'activité biologique en milieu fluvial.

---

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

Achterberg EP, Braungardt C. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta* 1999; 400: 381-397.

Al-Farawati R, Van Den Berg CMG. The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection. *Marine Chemistry* 1997; 57: 277-286.

Aller RC. The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound : Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O<sub>2</sub>, and Corg flux on diagenetic reaction balances, 1994, *Journal of Marine Research*; 52: 259-295.

Allison JH et al., Effect of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine on the migration of proteins in SDS polyacrylamide gels, 1974, *Anal Biochem* 58, 592-601

Ankley GT, Phipps GL, Leonard EN, Benoit DA, Mattson VR, Kosian PA, et al. Acid volatile sulfide as a factor mediating Cd and Ni bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicity and Chemistry* 1991; 10: 1299-1307.

Ankley GT. Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1996; 15: 2138-2146.

Baeyens, W. Trace metals in the Westerschelde Estuary : a case-study of a polluted, partially anoxic sediment, 1998, Kluwer Academic Publishers.

Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*. Austin: John Wiley & Sons, 2001.

Bartlett RJ. Characterising soil redox potential. In: Sparks DL, editor. *Soil Physical Chemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999, 371-389.

Batina N., Ciglenecki I., Cosovic B. Determination of elemental sulphur, sulphide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry, 1992, *Analytica chimica acta* 267-1 157-164.

Berner R. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 1970; 268: 1-23.

Billon G, Thoumelin G, Barthe J-F, Fischer J-C. Variations of fatty acids during the sulphidization process in the Authie bay. *Journal of Soils and Sediments* 2007; 7: 17-24.

Billon G, van-den-Berg CMG. Gold and silver micro wire electrode for trace analysis of metals. *Electroanalysis* 2004: sous presse.

Billon G. *Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie*. Chemistry Department. USTL, Lille, 2001, 200.

Billon, G., Ouddane, B., and Boughriet, A. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation, 2001 *Talanta* 53, 971-981.

Bonfil Y, Kirowa-Eisner E. Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. *Analytica Chimica Acta* 2002; 457: 285-296.

Boudreau BP. A one-dimensional model for bed-boundary layer particle exchange. *Journal of Marine Systems* 1997; 11: 279-303.

Boulègue, J., Lord, C. J., and Church, T. M. Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great marsh, Delaware, 1982, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 46, 453-464.

Boust D. Fer et Manganèse, réactivités et recyclages, 1999, Programme scientifiques Seine-Aval. Editions Ifremer, 39 p.

Brendel PJ, Luther-III GW. Developement of a gold amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environmental Science and Technology* 1995; 29: 751-761.

Burgess RM et Scott K. J. The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column : Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment*, 1992, Burton G.A.J. Eds Lewis, Chelsea, MI, USA 129-165

Burton ED, Bush RT, Sullivan LA. Elemental sulfur in drain sediments associated with acid sulfate soils. *Applied Geochemistry* 2006; 21: 1240-1247.

Burton ED, Phillips IR, Hawker DW. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Austria. *Marine Pollution Bulletin* 2005; 50: 583-608.

Canavan RW, Van-Cappellen P, Zwolsman JJG, Van-den-Berg GA, Slomp CP. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of The Total Environment* 2007; 381: 263-279.

Canfield, D. E., Thamdrup, B., and Hansen, J. W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish sediments : iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction, 1993, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 3867-3883.

Canfield, D., Raiswell, R., Westrich, J., Reaves, C., and Berner, R. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales, 1986 *Chemical Geology* 54, 149-155.

Capone, D.G., Kiene, R.P., Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: contrasts in anaerobic carbon catabolism, 1988, *Limnol. Oceanogr.* 33, 725-749

Casas AM, Crecelius EA. Relationship between AVS and the toxicity of zinc, lead, and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 1994; 13: 529-536.

Chamley H. *Sédimentologie*, 1987, Dunod, paris, 175 p.

Chang, L., Davison, W., Zhang, H., and Kelly, M. Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT), 1998, *Analytica Chimica Acta* 368, 243-253.

Charlot G. Les Méthodes de la Chimie Analytiques ; Analyse Quantitative et Méthode. Paris: Masson, 1961.

Cheevaporn V, Jacinto GS, San Diego-McGlone ML. Heavy metal fluxes in Bang Pakong River Estuary, Thailand: Sedimentary vs diffusive fluxes, 1995, Marine Pollution Bulletin, 31: 290-294.

Chen B and Chrmbach A, Estimation of polymerization efficiency in the formation of polyacrylamide gel, using continuous optical scanning during polymerization, 1979, J Biochem Biophys Methods 1, 105-116

Chiffolleau, J. F. La contamination métallique, 2001, Programme scientifiques Seine-Aval. Editions Ifremer, p39

Chrmbach A et al., Analytical and preparative polyacrylamide gel electrophoresis. An objectively defined fractionation route, apparatus, and procedures, 1976, Methods Protein Sep 2, 27-144

Chrmbach A, The Practice of Quantitative Gel Electrophoresis, 1985, VCH, Deerfield Beach

Cooper, D. C., and Morse, J. W. Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments, 1998, Environmental Science and Technology 32, 1076-1078.

Cornwell, J. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments, 1987, Marine Chemistry 22, 193-206.

Danis, B., Wantier, P., Dutrieux, S., Flammang, R., Dubois, P., and Warnau, M. Contaminant levels in sediments and asteroids (*Asteria rubens* L., Echinodermata) from the Belgian coast and the Scheldt Estuary : polychlorinated biphenyls and heavy metals, 2004, Science of the Total Environment 333, 149-165.

Davison, W., and Zhang, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin films gels, 1994, Nature 367, 546-548.

Davison, W., Grime, G. W., Morgan, J. A. W., and Clarke, K. Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution, 1991, Nature 352, 323-325.

Denis L, Alliot E, Grzebyk D. Clearance rate responses of Mediterranean mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to variations in the flow, water temperature, food quality and quantity. Aquatic Living Ressources 1999; 12: 279-288.

Denis, L. Dynamique des flux d'oxygène et de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment sur la marge continentale du Golfe de Lion, 1999, Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée, 191 p.

DeVries CR, Wang F. In Situ Two-Dimensional High-Resolution Profiling of Sulfide in Sediment Interstitial Waters. Environ. Sci. Technol. 2003; 37: 792-797.

Dirksen ML and Chrmbach A, Studies on the redox state in polyacrylamide gels, 1972, Sep Sci 7, 747-772

DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sediments, 1992, Environmental Science and Technology; 26: 96-101.

DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, et al. Toxicity of Cd in sediments : the role of AVS. *Environmental Toxicity and Chemistry* 1990; 9: 1487-1502.

Divis, P., Leermakers, M., Docekalova, H., and Gao, Y. Measurement of mercury concentrations in sediment pore waters using centrifugation and diffusive gradients in thin films sampling techniques, 2005, *Anal Bioanal Chem* 382, 1715-1719.

Docekalova, H., and Divis, P. Application of diffusive gradients in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems, 2004, *Talanta* 65, 1174-1178.

Docekalova, H., Clarisse, O., Salomon, S., and Wartel, M. Use of constrained DET probe for a high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment pore water, 2002, *Talanta* 57, 145-155.

Eriksen R. S., Mackey D. J., Van Dam R. et Nowak B. Copper speciation and toxicity in Macquarie Harbour, Tasmania: an investigation using a copper ion selective electrode, 2001, *Marine Chemistry*, 74 (2-3) 99-113

Eyrolle F. et Benaim J. Metal available sites on colloidal organic compounds in surface waters, 1999, *Water Research* 33 4 995-1004

Fairbrother A., Wenstel R., Sappington K., Wood W. Framework for Metals Risk Assessment, 2007, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68 145-227

Florence T.M. et Batley G.E. Trace metal species in seawater: I. removal of trace metals in seawater by a chelating resin, 1975, *Talanta* 23 179

Florence, T.M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review, 1986, *Analyst* 111 489-505

Fones, G. R., Davison, W., and Grime, G. W. Development of constrained DET for measurements of dissolved iron in surface sediments at sub-mm resolution, 1998, *The Science of the Total Environment* 221, 127-137.

Fones, G. R., Davison, W., and Hamilton-Taylor, J. The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic, 2004, *Cont Shelf Res* 24, 1485-504.

Gagnon C, Mucci A, Pelletier E. Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995; 59: 2663-2675.

Gagnon, C., Mucci, A., and Pelletier, E. Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguerney Fjord, Canada, 1995, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2663-2675.

Gao Y, Leermakers M, Elskens M, Billon G, Ouddane B, Fischer J-C, et al. High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *Science of the Total Environment* 2007; 373: 526-533.

Gao Y, Leermakers M, Gabelle C, Divis P, Billon G, Ouddane B, et al. High-resolution profiles of trace metals in the porewaters of riverine sediment assessed by Det and DGT. *Science of the Total Environment* 2006; 362: 366-277.

Gao Y, Lesven L., Gillan D., Sabbe K., Billon G., De Galan S., Elskens M., Baeyens W., Leermakers M., Geochemical behaviour of trace elements in sediments at the Belgian coast.. *Soumise dans Marine Chemistry*

Garnier C, Lesven L, Billon G, Magnier A., Mikkelsen O, Pizeta I. Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters using home-made gold-disk microelectrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2006; 386: 313-323.

Garrivier, F. Mise au point en écotoxicologie : détection des perturbations fonctionnelles des sédiments en présence de composés chimiques, 1995, Thèse en Biochimie et Biologie Appliquées. Université de Savoie, Chambéry, Fra 186 p.

Gilbert, F., Bonin, P., and Stora, G. Effect of bioturbation on denitrification in a marine sediment from the West Mediterranean littoral, 1995, *Hydrobiologia* 304, 49-58.

Gundersen P. et Steinnes E. Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers, 2003, *Water Research* 37 2, 307-318

Gustafsson JP. VISUAL MINTEQ. <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>, Stockholm, 2006.

Harper, M. P., Davison, W., and Tych, W. Temporal, Spatial, and Resolution Constraints for in Situ Sampling Devices Using Diffusional Equilibration : Dyalysis and DET, 1997, *Environmental Science and Technology* 31, 3110-3119.

Harvey, H.R., Tuttle, J.H., Bell, J.T. Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: changes in biochemical composition and microbial activity under oxic and anoxic conditions, 1995, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3367-3377.

Heijerick DG, De Schamphelaere KAC, Janssen CR. Biotic ligand model development predicting Zn toxicity to the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*: possibilities and limitations. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology* 2002; 133: 207-218.

Huerta-Diaz MA, Morse JW. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1992; 56: 2681-2702.

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

Huerta-Diaz, M. A., and Morse, J. W. Pyritization of trace metals in anoxic sediments, 1992, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 2681-2702.

Jézéquel D, Brayner R, Metzger E, Viollier E, Prévot F, Fiévet F. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-waters by thin-film based imaging. Thau lagoon (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2007; 72: 420-431.

Jorgensen, B. Mineralization of organic matter in the sea bed ; the role of sulfate reduction, 1982, *Nature* 296, 643-645.

Krom, M. D., Davison, P., Zhang, H., and Davison, W. High resolution pore water sampling using a gel sampler : an innovation technique, 1994, *Limnology Oceanography* 39, 1967-1972.

Kuhl, M. and C. Steuckart, Sensors for In situ Analysis of Sulfide in Aquatic Systems. In *In situ Monitoring of Aquatic Systems*, 2000, Chemical Analysis and Speciation. Chichester, John Wiley & Sons. 6: 121-149

Küsel K, Roth U, Trinkwalter T, Peiffer S. Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in minig-impacted freshwater lake sediments. *Environ Exp Bot* 2001; 46: 213-223.

Lawrence NS, Davis J, Compton RG. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. *Talanta* 2000; 52: 771-784.

Lee JS, Lee BG, Luoma SN, Choi HJ, Koh CH, Brown CL. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* 2000; 34: 4511-4516.

Lesven L, Gao Y, Billon G, Leermakers M, Ouddane B, Fischer JC, et al. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Science of The Total Environment* 2008a; In Press, Corrected Proof.

Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Proix N, Recourt P, Ouddane B, et al. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle river (northern France). *Water, Air and Soil Pollution* 2008b; accepted.

Leventhal, J., and Taylor, C. Comparison of methods to determine degree of pyritization, 1990, *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 2621-2625.

Liu WX, Coveney RM, Chen JL. Environmental quality assessment on a river system polluted by mining activities. *Applied Geochemistry* 2003; 18: 749-764.

Loder T.C., Lyons W.B., Murray S., and Guinness M., Silicate in anoxic porewaters and oxidation effects during sampling, 1978, *Nature* 273, 273-374.

Lord CJI, Church TM. The geochemistry of salt marshes; sedimentary iron diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1983; 47: 1381-1391.

Luther-III GW, Giblin AE, Varsolona R. Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters. *Limnology and Oceanography* 1985; 30: 727-736.

McKay JL, Pedersen TF, Mucci A. Sedimentary redox conditions in continental margin sediments (N.E. Pacific) -- Influence on the accumulation of redox-sensitive trace metals. *Chemical Geology* 2007; 238: 180-196.

Mena I., Marin O., Fuenzolta S., and Cotzias G. C., Chronic Mn poisoning: clinical picture and Mn turnover, 1967, *Neurology* 17, 128-136.

Metzger E, Simonucci C, Viollier E, Sarazin G, Prévot F, Elbaz-Poulichet F, et al. Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2007; 72: 497-510.

Middelburg JJ. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 815-828.

Mikkelsen O, K.H.Schroder, T.A.Aarhaug. Dental amalgam, an alternative electrode material for voltammetric analyses of pollutants. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* 2001; 66: 465-472.

Minic Z, Serre V, Hervé G. Adaptation des organismes aux conditions extrêmes des sources hydrothermales marines profondes. *Comptes Rendus Biologies* 2006; 329: 527-540.

Mobbison MA, Benoit G. Filtration artifacts caused by overloading membranes filters. *Environmental Science and Technology* 2001; 35: 3774-3779.

Morse J, Wang Q. Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments : II. Influence of precursor iron minerals and organic matter. *Marine Chemistry* 1997; 57: 187-193.

Morse JW, Luther-III GW. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3373-3378.

Morse, J., Millero, F., Cornwell, J., and Rickard, D. The Chemistry of the Hydrogen Sulfides and Iron Sulfides Systems in Natural Waters, 1987, *Earth-Science Reviews* 24, 1-42.

Mortimer, R. J. G., Davey, J. T., Krom, M. D., Watson, P. J., Frinkers, P. E., and Clifton, R. J. The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrients fluxes in the intertidal zone of the Humber estuary, 1999, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48, 683-699.

Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hall, P. O. J., Hulth, S., and Stahl, H. Use of gel probes for the determination of high resolution solute distributions in marine and estuarine pore waters, 1998, *Marine Chemistry* 63, 119-129.

Mota A. M. Et Correira Dos Santos M. M. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters : electrochemical methods. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, 1995, Tessiers A. And Turner D. R. Edsn, 205-257

Müller G. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung* 1981; 105: 157-164.

Mylon, S. E. and G. Benoit, "Subnanomolar detection of acid-labile sulfides by the classical methylene blue method coupled to HPLC.", 2001 *Environmental Science & Technology* 35(22): 4544-4548

Naylor C, Davison W, Motelica-Heino M, Van Den Berg GA, Van Der Heijdt LM. Simultaneous release of sulfide with Fe, Mn, Ni and Zn in marine harbour sediment measured using a combined metal/sulfide DGT probe. *Science of The Total Environment* 2004; 328: 275-286.

Ouddane, B. Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine, 1990, Thèse de Doctorat, Université de Lille I.

Parthasarathy N., Pelletier M. and Buffle J., the use of permeation liquid membrane (PLM) as an analytical tool for trace metal speciation studies in natural waters, 2003, *J. Phys. IV France* 107 p. 1021.

Pizeta I, Billon G, Fischer JC, Wartel M. Solid microelectrodes for in situ voltammetric measurements. *Electroanalysis* 2003; 15: 1389-1396.

Pizeta I, Billon G, Omanovic D, Cuculic V, Garnier C, Fischer J-C. Pseudopolarography of lead(II) in sediment and in interstitial water measured with a solid microelectrode. *Analytica Chimica Acta* 2005; 551: 65-72.

Power, E. A., and Chapman, P. M. Assessing sediment quality, 1992, In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, MI, USA 1-18.

Querellou E., Jaffrelot M., Savary D., Savry C., Perfus J. P., Fatal outcome of an hydrogen sulfide poisoning, 2005, *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation* 24 1302-1304

Ramade, F. *Dictionnaire encyclopédique des sciences*, 1998

Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Davison C, Ure A, Quevauviller P. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring* 1999; 1: 57-61.

Razak I.A.A.; Li A.; Christensen E.R. Association of PAHs, PCBs, 137Cs, and 210Pb with clay, silt, and organic carbon in sediments, 1996, *Water Science and Technology*, 34 - 7, 29-35

Rickard D, Morse JW. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* 2005; 97: 141-197.  
Rickard D. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperature. *American Journal of Science* 1975; 275: 636-652.

Rickard, D. Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25 and 125 degrees C: the rate equation, 1997, *Geochim Cosmochim Acta* 61, 115-134.

Riedel GF, Sanders JG, Osman RW. Biogeochemical Control on the Flux of Trace Elements from Estuarine Sediments: Water Column Oxygen Concentrations and Benthic Infauna. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1997; 44: 23-38.

Riso RD, Pernet-Coudrier B, Waeles M, Le Corre P. Dissolved iron analysis in estuarine and coastal waters by using a modified adsorptive stripping chronopotentiometric (SCP) method. *Analytica Chimica Acta* 2007; 598: 235-241.

Rubio B, Nombela MA, Vilas F. Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an Assessment of Metal Pollution. *Marine Pollution Bulletin* 2000; 40: 968-980.

Ruiz F. Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin* 2001; 42: 481-489.

Sainz A, Ruiz F. Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: A statistical approach. *Chemosphere* 2006; 62: 1612-1622.

Santschi P, Höhener P, Benoit G, Buchholtz-ten Brink M. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry* 1990; 30: 269-315.

Schecher WD, McAvoy DC. MINEQL+: A software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems* 1992; 16: 65-76.

Schmidt, S., Jouanneau, J.-M., Weber, O., Lecroart, P., Radakovitch, O., Gilbert, F., and Jézéquel, D. Sedimentary processes in the Thau Lagoon (France): From seasonal to century time scales, 2007, *Estuarine Coastal and Shelf Science* 72-3, 534-542.

Schoonen MAA, Barnes HL. Reactions forming pyrite and marcasite from solution : III. Hydrothermal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 1515-1525.

Schultz, P., Urban, N. R., Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modeling study, 2008, *Ecological Modelling* 210, 1-14.

Shi Q and Jackowski G, One-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis: A Practical Approach, 1998, 3rd edn, Oxford University Press, oxford 1-52

Simpson SL, Apte S, Batley GE. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environ. Sci. Technol.* 1998; 32: 620-625.

Singh SK, France-Lanord C. Tracing the distribution of erosion in the Brahmaputra watershed from isotopic compositions of stream sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 2002; 202: 645-662.

Skogvold SM, Mikkelsen Ø, Billon G, Garnier C, Lesven L, Barthe J-F. Electrochemical Properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2006; 384: 1567-1577.

Soares H. M. V. M. Et Vasconcelos M. T. S. D. Potentiometric stripping analysis vs. Differential pulse anodic stripping voltammetry for copper (II) analysis at relatively positive deposition potential, 1995, *Analytica Chimica Acta* 303 255-263

Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schvartz C. Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma* 2006; 136: 912-926.

Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H, Perdrix E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air and Soil Pollution* 2002; 135: 173-194.

Stumm W. et Morgan J. J., *Aquatic Chemistry*, 1996, 3rd ed., Wiley, New York, 1022 p.

Suffet IH, MacCarthy P. *Aquatic humic substances*. Vol 219. Washington,DC: American Chemical Society, 1987.

Tack F.M.G. et Verloo M.G. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review, 1995, *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* 59 225-238

Tankere-Muller S, Zhang H, Davison W, Finke N, Larsen O, Stahl H, et al. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry* 2007; 106: 192-207.

Teasdale, P. R., Hayward, S., and Davison, W. In situ, High-Resolution Measurement of Dissolved Sulfide Using Diffusive Gradients in Thin Films with Computer-Imaging Densitometry, 1999, *Anal. Chem.* 71, 2186-2191.

Temminghoff, E.J.M., Plette, A.C.C., van Eck, R. and van Riemsdijk, W.H., 2000, Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan membrane technique. *Anal. Chim. Acta* 417, 149-157

Tercier ML, Parthasarathy N, Buffle J. Reproducible, reliable and rugged Hg-plated Ir-based microelectrode for in situ measurements in natural waters. *Electroanalysis* 1995; 7: 55-63.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, 1979, *Analytical Chemistry* 51 7 844-851

Trémillon B., *Electrochimie analytique et réactions en solution*, 1993, vol. 2, Masson Ed., Paris, 613 p.

Turner A, Millward GE. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2002; 55: 857-883.

Ure A.M., Quevauviller Ph., Munteau H. et Griepink B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, 1993, *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* 51 135.151

USEPA. National Recommended Water Quality Criteria-Correction. Office Water 4304, EPA 822-Z-99-001, 1999.

Vdovic N, Billon G, Gabelle C, Wartel M, Potdevin J-L. Remobilization of Metals from Slag and Polluted Sediments (Case Study: the River Deûle Canal, North of France). *Environmental Pollution* 2006; 141: 359-369.

Weng LP, Van Riemsdijk WH, Temminghoff EJM, 2005, Kinetic aspects of donnan membrane technique for measuring free trace cation concentration. *Anal Chem* 77(9): 2852-2861

Wong MH, Choy CK, Lau WM, Cheung YH. Heavy-metal contamination of the Pacific oysters (*Crassostrea gigas*) cultured in Deep Bay, Hong Kong, 1981, *Environmental Research*; 25: 302-309.

Zhang H. et Davison W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution, 1995, *Analytical Chemistry* 67 (19) 3391-3400

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., and McGrath, S. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT, 1998, *Environ. Sci. Technol.* 32, 704-710.

Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hayes, P. J., and Davies, I. M. Localised remobilization of metals in a marine sediment, 2002, *The Science of the Total Environment* 296, 177-187.

# ANNEXES

---

**Annexe 1** : Montage d'extraction des AVS et des CRS.

**Annexe 2** : Tableaux des paramètres physico-chimiques d'Helkijn, Wervick et Espierre.

**Annexe 3** : Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes, *Anal. Bioanal. Chem.* 2006 Sep; 386(2):313-323, C. Garnier, L. Lesven, G. Billon, A. Magnier, O. Mikkelsen, I. Pizeta.

**Annexe 4** : Electrochemical properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus, *Anal. Bioanal. Chem.* 2006 Apr; 384(7-8):1567-77, SM. Skogvold, O. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. Lesven, JF. Barthe.

**Annexe 5** : Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle river (northern France), L. Lesven, B. Lourino Cabana, Gabriel Billon, N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J-C. Fischer and A. Boughriet. *Water, Air, Soil and pollution, Article in Press.*

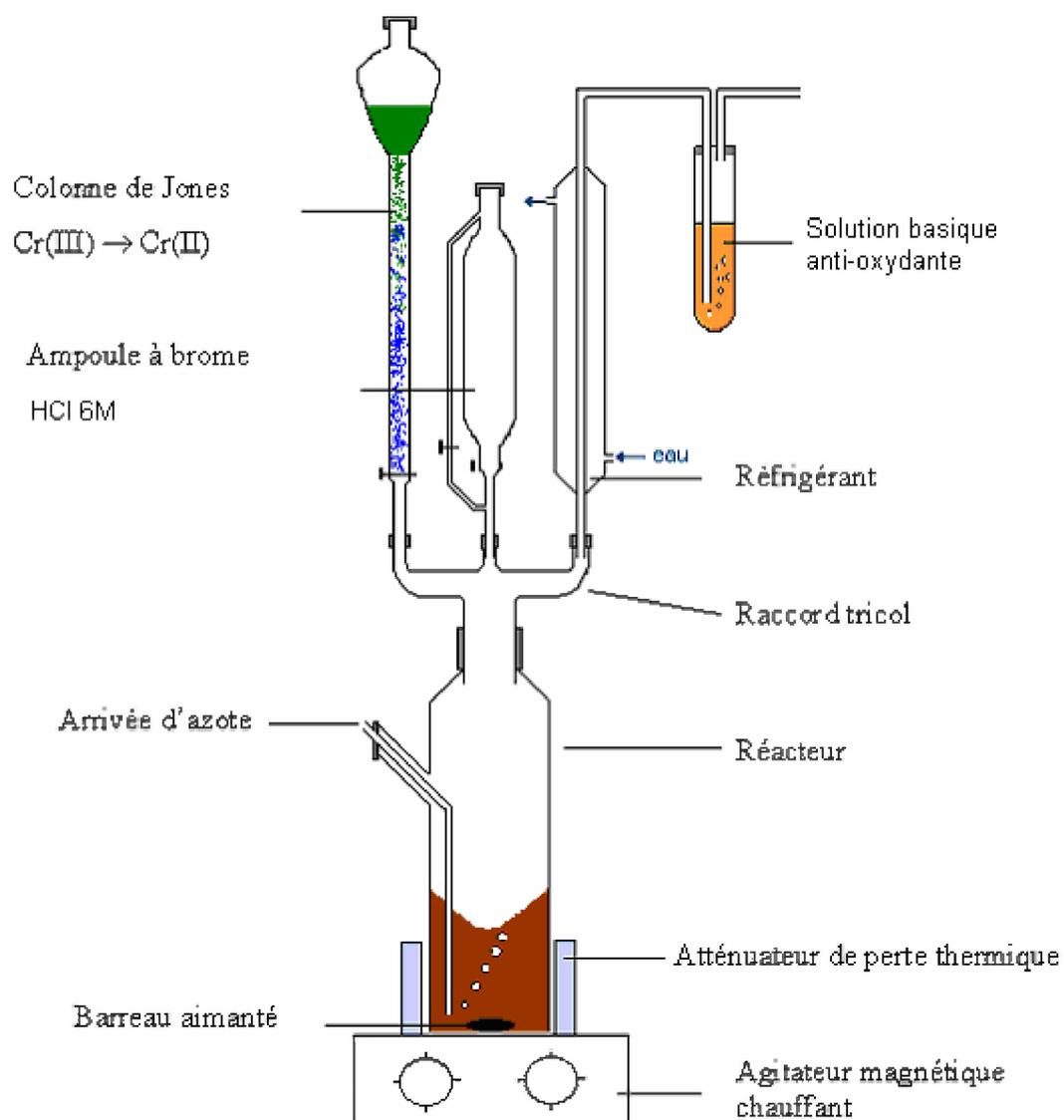
**Annexe 6** : Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediments, L. Lesven, Y. Gao, G. Billon, M. Leermakers, J-C. Fischer and W. Baeyens. *Science of the Total Environment, Article in Press.*

**Annexe 7** : Determination of manganese in natural media by anodic stripping voltammetry using a rotating dental amalgam electrode. L. Lesven, S. M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon. *Electroanalysis, Article in Press.*

**Annexe 8** : Nouveau Chapitre de la thèse

# Annexe 1

## Montage d'extraction des AVS et des CRS



## Annexe 2

Tableaux de valeurs des paramètres physico-chimiques d'Helkijn, Wervick et Espierre

Eh mV	Profondeur cm	pH	Profondeur cm	Alcalinité mmol	Profondeur cm	Sulfures nmol/L	Profondeur cm	Sulfates mmol/L	Profondeur cm
-159	-0,5	7,08	-0,5	5,1	-1	-	-1	0,02	-1
-173	-1,5	7,16	-1,5	4,9	-3	930	-3	0,07	-3
-244	-2,5	7,25	-2,5	5,1	-5	452	-5	0,18	-5
-293	-3,5	7,20	-3,5	5,2	-7	221	-7	0,25	-7
-275	-4,5	7,09	-4,5	5,2	-9	294	-9	0,27	-9
-328	-5,5	7,25	-5,5	5,4	-11	556	-11	0,26	-11
-353	-6,5	7,14	-6,5	5,6	-13	435	-13	0,25	-13
-345	-7,5	7,02	-7,5	5,9	-15	278	-15	0,30	-15
-312	-8,5	7,03	-8,5	6,0	-17	886	-17	0,22	-17
-328	-9,5	7,01	-9,5	6,3	-19	441	-19	0,11	-19
-380	-10,5	7,01	-10,5	6,7	-21	300	-21	0,08	-21
-373	-11,5	6,98	-11,5	6,8	-23	476	-23	0,04	-23
-362	-12,5	6,97	-12,5					0,04	-25
-370	-13,5	6,90	-13,5						
-346	-14,5	6,95	-14,5						
-326	-15,5	6,97	-15,5						
-397	-16,5	6,92	-16,5						
-414	-17,5	6,90	-17,5						
-433	-18,5	6,85	-18,5						
-440	-19,5	6,83	-19,5						
-427	-20,5	6,88	-20,5						
-382	-21,5	6,88	-21,5						
-	-22,5	6,87	-22,5						

**Annexe 2.1** : Evolution du potentiel d'oxydoréduction, du pH, de l'alcalinité, des sulfures et des sulfates en fonction de la profondeur dans les sédiments de l'Espierre.

Eh mV	Profondeur cm	pH	Profondeur cm	Alcalinité mmol	Profondeur cm	Sulfures nmol/L	Profondeur cm	Sulfates mmol/L	Profondeur cm
327	2	7,62	-0,5	8,4	2	-	-1	0,27	-1
-162	-0,5	7,56	-1,5	7,8	-2	572	-3	0,33	-3
-194	-1,5	7,56	-2,5	9,6	-4	581	-5	0,03	-5
-196	-2,5	7,49	-3,5	12,9	-6	325	-7	0,02	-7
-201	-3,5	7,45	-4,5	17,6	-8	256	-9	0,01	-9
-197	-4,5	7,32	-5,5	20,0	-10	205	-11	0,01	-11
-199	-5,5	7,27	-6,5	24,3	-12	273	-13	0,01	-13
-187	-6,5	7,14	-7,5	23,5	-14	177	-15	0,01	-15
-186	-7,5	7,16	-8,5	23,8	-16	118	-17	0,01	-17
-184	-8,5	7,02	-9,5	24,7	-18	72	-19	0,01	-19
-178	-9,5	6,97	-10,5	25,8	-20	885	-21	0,01	-21
-185	-10,5	6,87	-11,5	20,8	-22	566	-23	0,01	-23
-181	-11,5	6,8	-12,5	25,5	-24	1316	-25	0,01	-25
-178	-12,5	6,78	-13,5			564	-27	0,00	-27
-174	-13,5	6,74	-14,5						
-182	-14,5	6,69	-15,5						
-185	-15,5	6,66	-16,5						
-210	-16,5	6,67	-17,5						
-192	-17,5	6,66	-18,5						
-194	-18,5	6,72	-19,5						
-189	-19,5	6,71	-20,5						
-210	-20,5	6,66	-21,5						
-226	-21,5	6,66	-22,5						
-228	-22,5	6,64	-23,5						
-228	-23,5	6,65	-24,5						
-	-25,5	6,61	-25,5						

**Annexe 2.2** : Evolution du potentiel d'oxydoréduction, du pH, de l'alcalinité, des sulfures et des sulfates en fonction de la profondeur dans les sédiments d'Helkijn.

Eh	Profondeur	pH	Profondeur	Alcalinité	Profondeur	Sulfures	Profondeur	Sulfates	Profondeur
mV	cm		cm	mmol	cm	nmol/L	cm	mmol/L	cm
144	2	7,18	2	8,866	1	-	-1	0,99	-1
-67	-0,5	6,96	-0,5	6,508	-1	230	-3	1,10	-3
-167	-1,5	6,94	-1,5	6,896	-3	143	-5	1,02	-5
-172	-2,5	6,94	-2,5	8,314	-5	506	-7	0,81	-7
-165	-3,5	6,89	-3,5	10,208	-7	655	-9	0,30	-9
-212	-4,5	6,81	-4,5	14,114	-9	593	-11	0,14	-11
-199	-5,5	6,48	-5,5	19,118	-11	641	-13	0,01	-13
-209	-6,5	6,49	-6,5	22,102	-13	587	-15	0,01	-15
-198	-7,5	6,42	-7,5	25,014	-15	686	-17	0,00	-17
-195	-8,5	6,44	-8,5	25,18	-17	491	-19	0,01	-19
-218	-9,5	6,44	-9,5	26,152	-19	403	-21	0,00	-21
-224	-10,5	6,38	-10,5	26,944	-21	933	-23	0,00	-23
-215	-11,5	6,33	-11,5	27,94	-23	344	-25	0,01	-25
-243	-12,5	6,32	-12,5	26,526	-25	681	-27	0,00	-27
-212	-13,5	6,29	-13,5	29,234	-27				
-214	-14,5	6,32	-14,5						
-218	-15,5	6,32	-15,5						
-235	-16,5	6,34	-16,5						
-235	-17,5	6,32	-17,5						
-233	-18,5	6,29	-18,5						
-230	-19,5	6,3	-19,5						
-212	-20,5	6,32	-20,5						
-220	-21,5	6,35	-21,5						
-220	-22,5	6,36	-22,5						
-213	-23,5	6,35	-23,5						
-216	-24,5	6,32	-24,5						
-229	-25,5	6,33	-25,5						
-275	-26,5	6,35	-26,5						
-260	-27,5	6,31	-27,5						
-233	-28,5	6,3	-28,5						
-246	-29,5	6,26	-29,5						
-255	-30,5	6,26	-30,5						
-213	-31,5	6,29	-31,5						
-225	-32,5	6,29	-32,5						

**Annexe 2.3** : Evolution du potentiel d'oxydoréduction, du pH, de l'alcalinité, des sulfures et des sulfates en fonction de la profondeur dans les sédiments de Wervick.

Profondeur	Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L
-1	1246	503	1,1	4,1	4,9	20	0,8	10
-3	299	326	0,8	3,3	3,8	35	0,8	9
-5	432	511	0,9	3,1	2,9	30	0,8	8
-7	128	516	0,6	3,0	2,3	19	0,7	7
-9	451	557	0,7	3,2	5,0	81	1,1	12
-11	543	535	0,7	3,1	3,8	50	1,2	12
-13	272	456	0,6	3,1	2,4	23	0,8	8
-15	172	430	0,5	2,8	2,9	26	0,8	8
-17	183	383	0,5	2,7	2,2	15	0,7	7
-19	289	373	0,5	2,6	1,8	31	0,7	8
-21	290	380	0,4	2,6	1,4	9	0,6	6
-23	435	389	0,4	2,9	1,6	11	0,5	6
-1	1123	360	0,7	3,1	3,2	15	0,6	8
-3	293	362	0,7	3,0	5,5	69	1,0	13
-5	433	510	0,7	4,1	4,2	39	0,7	10
-7	98	582	0,5	3,0	1,9	17	1,0	6
-9	348	602	0,6	2,9	2,0	17	0,8	7
-11	572	594	0,5	3,0	1,7	15	0,7	6
-13	232	525	0,6	2,9	2,2	64	0,7	7
-15	157	502	0,6	2,7	2,0	16	0,7	6

**Annexe 2.4** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de l'Espierre par centrifugation.

Profondeur	Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L
-1	3114	704	2,3	11,1	7,0	21	0,8	11
-3	1465	632	1,3	5,4	6,1	16	0,7	10
-5	1476	592	1,3	4,9	4,4	15	0,8	9
-7	3029	668	2,2	5,4	3,6	14	0,8	8
-9	4846	878	3,7	6,8	3,6	14	0,9	8
-11	5497	1039	4,5	7,3	4,2	15	0,9	9
-13	5294	974	5,4	6,9	3,2	18	0,9	7
-15	5891	972	5,6	6,7	3,3	14	1,0	7
-17	4818	958	6,2	7,2	2,3	14	0,9	5
-19	7516	1027	7,1	8,1	3,3	7	1,2	7
-21	10880	1179	7,5	9,4	4,7	21	1,5	9
-23	9266	1205	6,3	8,6	3,1	31	1,0	6
-25	11580	1144	6,8	8,5	3,6	14	1,1	8
-27	9144	1163	5,8	8,6	2,5	22	0,9	6
-1	5445	847	3,0	17,8	6,7	24	0,9	11
-3	3859	828	2,0	7,2	7,6	24	0,9	12
-5	3283	793	1,8	5,7	7,9	29	1,0	12
-7	2807	676	2,2	5,4	4,3	14	0,9	9
-9	5214	760	3,4	6,1	5,5	23	0,9	9
-11	6515	975	4,4	7,3	6,0	19	1,0	10
-13	5939	900	5,7	6,9	5,8	20	1,1	11
-15	6183	911	6,2	7,1	5,0	18	1,1	10
-17	7118	1003	6,4	8,0	3,1	9	1,0	8
-19	8407	1044	6,4	8,0	3,9	12	1,1	9
-21	8143	1018	6,9	9,0	6,2	17	1,2	11
-23	11830	1195	6,5	9,3	2,6	19	1,0	6
-25	8607	925	6,3	8,9	4,2	25	1,2	9

**Annexe 2.5** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles d'Helkijn par centrifugation.

Profondeur	Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Zn µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L
-1	2300	553	4,1	18,9	4,1	10	0,9	8
-3	2353	418	3,6	16,5	3,0	9	0,8	7
-5	4204	379	2,7	9,4	2,7	7	0,8	7
-7	4785	542	2,3	5,9	2,6	5	0,8	6
-9	5656	593	2,7	4,9	2,1	8	0,8	6
-11	9276	780	3,9	4,6	2,2	4	0,9	6
-13	9936	863	4,4	4,9	1,9	7	0,9	6
-15	11180	759	5,5	5,5	2,6	3	1,0	6
-17	8889	651	5,4	5,5	1,9	4	1,0	5
-19	6869	693	4,3	5,8	1,7	1	1,0	5
-21	9951	939	5,6	6,3	2,0	7	1,0	6
-23	11200	1015	6,3	6,0	2,3	2	1,0	6
-25	9963	1006	5,8	5,9	1,9	2	1,0	5
-27	6800	992	5,6	6,1	1,9	1	1,0	5
-1	2801	611	4,1	19,7	3,4	7	0,8	8
-3	3070	405	3,3	13,8	3,2	12	0,8	7
-5	4071	484	2,8	8,0	2,6	13	0,8	6
-7	5404	568	2,7	5,3	2,4	6	0,7	6
-9	9190	673	3,9	4,9	2,2	17	0,8	6
-11	11290	870	4,9	5,2	3,0	4	0,8	6
-13	11902	1021	5,6	7,2	2,1	2	0,9	6
-15	11340	954	5,5	5,4	2,1	3	0,9	6
-17	9365	832	6,1	5,5	2,1	2	0,9	6
-19	8021	788	6,3	5,5	1,9	9	0,9	5
-21	10070	773	6,2	5,8	2,1	2	0,9	5
-23	11830	1024	6,8	5,3	2,3	3	0,9	6

**Annexe 2.6** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de Wervick par centrifugation.

## Annexes

## Thèse LESVEN L.

Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L	Profondeur cm
883	143	1,1	14	2	0,50	21	1,8
364	139	1,9	36	33	1,06	16	1,6
378	118	0,8	11	29	ND	7	1,4
181	129	0,7	6	21	0,18	16	1,2
244	139	1,0	33	76	0,71	17	1
114	130	2,3	13	24	0,88	14	0,8
100	137	0,8	44	97	0,61	21	0,6
99	128	0,7	19	16	0,27	34	0,4
471	142	0,9	22	44	0,41	33	0,2
1501	176	1,0	18	100	0,28	75	0
ND	204	1,6	21	34	0,43	218	-0,2
55	130	0,4	9	22	0,10	6	-0,4
544	158	0,6	7	14	0,18	10	-0,6
45	111	0,6	8	15	0,08	10	-0,8
27	121	0,3	16	22	ND	8	-1
76	117	0,4	17	39	0,02	6	-1,2
167	118	0,5	6	5	0,89	1	-1,4
94	118	0,5	11	9	ND	1	-1,6
23	122	1,4	11	17	ND	8	-1,8
749	133	0,5	79	6	0,62	2	-2
277	127	1,1	21	38	0,34	11	-2,2
44	115	0,5	7	13	0,09	7	-2,4
55	124	0,6	46	178	1,19	14	-2,6
821	154	1,6	128	516	3,23	72	-2,8
266	133	0,3	10	11	0,09	4	-3
1148	183	0,7	34	102	0,43	13	-3,2
156	123	0,6	24	99	0,70	12	-3,4
66	128	0,6	8	15	0,55	134	-3,6
50	117	0,3	5	11	0,73	2	-3,8
112	128	0,7	12	61	0,43	8	-4
215	138	0,6	22	45	0,50	15	-4,2
594	151	0,7	23	49	0,65	13	-4,4
355	155	0,6	14	49	0,54	10	-4,6
362	130	0,4	35	106	0,47	14	-4,8
425	145	0,7	15	46	0,33	24	-5
400	145	0,5	10	44	0,02	19	-5,2
1007	179	1,1	23	35	0,35	22	-5,4
1047	219	0,4	16	14	0,02	5	-5,6
1705	260	0,8	12	42	0,02	5	-5,8
1585	278	0,6	14	154	0,18	9	-6
1887	306	0,6	11	14	0,10	3	-6,2
2656	310	0,5	19	68	0,40	7	-6,4
1747	313	0,4	20	91	0,33	11	-6,6
1600	318	0,5	34	89	1,16	9	-6,8
2118	378	0,7	14	36	0,18	9	-7
2588	442	1,0	11	42	0,69	24	-7,2
1995	447	0,7	43	97	1,21	15	-7,4
1967	475	0,6	21	99	0,50	22	-7,6
2137	499	0,4	53	13	0,60	12	-7,8
1860	553	1,4	24	22	0,53	12	-8
2325	549	0,6	29	74	ND	21	-8,2
1663	435	0,4	15	392	0,17	10	-8,4
1756	453	0,6	7	11	0,19	7	-8,6
2148	449	0,6	6	4	0,09	5	-8,8
2050	531	0,8	10	8	0,02	5	-9
1785	505	0,4	26	26	0,10	10	-9,2
1475	501	0,4	19	36	0,10	21	-9,4
1485	510	0,4	13	15	0,02	7	-9,6
1406	513	0,3	2	2	ND	3	-9,8
1551	555	0,4	49	18	0,19	8	-10
1448	553	0,4	4	9	ND	3	-10,2
1534	571	0,4	28	45	0,35	18	-10,4
ND	598	2,8	65	176	2,10	32	-10,6
1543	550	0,4	26	66	0,47	18	-10,8
1783	621	0,6	13	35	0,64	11	-11
1832	548	0,7	37	126	0,50	16	-11,2
1643	597	0,9	37	94	0,54	22	-11,4
ND	198	0,5	ND	ND	0,44	16	-11,8
1913	569	0,6	22	53	1,29	16	-12
1803	565	0,6	8	10	0,49	9	-12,2
1604	505	0,5	143	41	0,74	20	-12,4
1871	479	0,4	12	30	0,84	14	-12,6
2517	431	0,7	8	9	0,91	21	-12,8
2498	361	0,9	7	6	1,00	26	-13

**Annexe 2.7** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de l'Éspierre par technique DGT.

Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L	Profondeur cm
3597	274	1,9	15	41	0,5	12	0,5
6057	454	1,8	13	30	0,6	10	0,3
6125	657	2,2	23	52	0,7	17	0,1
7243	764	2,2	48	14	0,7	8	-0,1
8202	852	2,6	11	61	0,3	13	-0,3
11858	1042	2,4	7	18	0,4	33	-0,5
16459	1138	2,2	11	6	0,2	1	-0,7
31975	1616	3,7	30	477	0,4	4	-0,9
28491	1401	3,0	7	39	0,4	2	-1,1
25187	1174	2,9	14	85	0,3	40	-1,3
25512	1178	2,6	20	24	0,3	6	-1,5
24502	1203	3,2	36	46	0,2	11	-1,7
27346	1295	3,2	18	59	0,4	8	-1,9
29824	1342	3,3	20	44	0,3	5	-2,1
32634	1376	2,9	13	16	0,3	4	-2,3
35401	1662	ND	14	217	3,2	10	-2,5
34898	1420	4,5	23	36	2,5	21	-2,7
31382	1283	2,7	11	34	0,2	8	-2,9
34822	1452	2,5	2	7	0,2	6	-3,1
33663	1411	2,8	11	19	0,3	6	-3,3
34139	1410	2,6	7	10	0,3	6	-3,5
40266	1762	3,1	17	18	0,6	13	-3,7
38766	1554	3,4	5	72	0,6	9	-3,9
46583	1896	3,6	50	117	0,7	13	-4,1
36433	1496	3,5	15	30	0,4	8	-4,3
44187	1744	4,0	25	31	0,5	42	-4,5
39611	1533	3,5	6	19	0,3	10	-4,7
43225	1638	3,2	8	14	0,3	7	-4,9
35740	1452	2,9	16	38	0,4	8	-5,1
46648	1806	3,7	10	20	0,3	8	-5,3
42542	1642	3,3	51	70	1,1	11	-5,5
42523	1667	3,1	6	30	0,5	9	-5,7
40128	1581	3,1	7	279	1,8	7	-5,9
35008	1395	2,5	3	18	0,2	4	-6,1
34170	1384	2,2	2	1	0,1	3	-6,3
32826	1422	2,9	10	9	0,6	7	-6,5
30203	1327	2,5	9	6	0,3	6	-6,7
27553	1282	2,7	34	26	0,3	8	-6,9
28394	1293	2,2	3	11	0,2	4	-7,1
27209	1235	2,6	-1	4	0,1	3	-7,3
32872	1439	2,8	10	28	0,3	9	-7,5
35655	1591	3,7	37	90	1,0	21	-7,7
27510	1257	2,8	47	49	0,5	14	-7,9
27528	1298	2,5	4	12	0,2	8	-8,1
29157	1271	3,0	6	30	0,4	18	-8,3
32476	1391	3,0	17	56	0,7	23	-8,5
33195	1383	3,1	8	26	0,4	12	-8,7
32261	1270	2,7	2	16	0,2	11	-8,9
32421	1278	3,3	141	43	0,4	13	-9,1
31435	1216	2,7	39	37	0,3	7	-9,3
36560	1375	3,2	130	160	0,4	9	-9,5
35037	1303	3,5	6	11	0,3	5	-9,7
34654	1261	3,8	24	43	0,8	11	-9,9
31922	1274	3,4	21	14	0,4	10	-10,1
36581	1204	4,3	22	23	0,7	9	-10,3
10967	ND	1,2	-27	-5	0,7	8	-10,5
34257	1188	4,4	21	42	0,8	15	-10,7
30661	983	3,4	9	24	0,3	13	-10,9
29486	921	3,6	1	4	0,4	10	-11,1
31068	958	3,5	24	30	0,7	22	-11,3
31108	982	4,5	67	14	1,3	13	-11,5
29720	885	4,1	53	123	1,0	20	-11,7
34228	1004	4,4	3	11	0,5	21	-11,9
34674	1039	4,9	4	27	1,2	23	-12,1
33765	969	5,6	12	26	1,0	27	-12,3
38005	1029	6,4	12	45	1,6	37	-12,5
34208	972	5,8	90	23	1,4	78	-12,7
31251	865	4,9	20	27	1,2	24	-12,9
32378	925	5,0	2	15	1,1	105	-13,1
30704	932	5,7	8	11	1,9	43	-13,3
27206	839	5,5	12	109	1,2	28	-13,5
29884	872	6,1	31	61	2,1	29	-13,7
26134	843	6,7	57	71	1,9	160	-13,9
23057	948	7,0	10	30	2,1	52	-14,1
31058	ND	8,9	31	37	2,2	59	-14,3

**Annexe 2.8** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles d'Helkijn par technique DGT.

Fe µg/L	Mn µg/L	Co µg/L	Ni µg/L	Cu µg/L	Cd µg/L	Pb µg/L	Profondeur cm
1249	205	2,0	1	13	0,5	11	1
151	147	1,9	12	28	0,4	8	0,8
1820	499	1,2	3	24	0,5	14	0,6
449	138	0,7	6	6	0,1	1	0,4
1169	200	1,1	14	46	0,5	16	0,2
7843	721	2,4	17	53	0,4	17	-0,8
10915	892	2,3	5	8	0,2	5	-1
13488	983	2,6	6	80	0,3	6	-1,2
14600	1027	2,5	6	5	0,3	4	-1,4
15996	1093	2,9	21	10	0,3	5	-1,8
ND	1305	3,8	11	0	0,4	4	-2
20707	1294	3,8	52	180	1,5	58	-2,2
21585	1373	4,0	22	24	0,1	8	-2,4
24334	1428	4,1	11	21	0,3	12	-2,6
23527	1297	3,9	219	6	3,5	5	-2,8
24242	1255	4,0	21	25	0,5	13	-3
24447	1276	4,0	9	ND	0,8	4	-3,2
22904	1175	3,3	14	14	0,1	3	-3,4
28764	1367	4,2	5	8	0,0	5	-3,6
ND	ND	0,6	17	7	0,1	3	-3,8
26537	1205	3,2	11	5	0,4	7	-4
24811	1135	3,7	40	77	0,8	27	-4,2
26558	1122	4,1	12	15	0,3	8	-4,4
24449	1006	3,7	36	27	0,4	8	-4,6
18705	804	3,0	18	41	0,4	10	-4,8
17460	761	3,0	-2	2	1,3	2	-5
15831	724	2,7	14	92	0,2	10	-5,2
12660	672	3,3	33	58	0,9	20	-5,4
8691	547	2,6	45	29	0,3	11	-5,6
7449	536	11,5	38	120	1,9	29	-5,8
7391	526	2,6	12	48	0,6	18	-6
6144	469	2,6	1	26	0,8	11	-6,2
5666	458	3,0	16	56	1,3	31	-6,4
5587	458	2,5	14	27	1,3	14	-6,6
5725	455	2,3	15	61	0,5	25	-6,8
6325	462	2,4	27	49	0,8	29	-7
5960	438	2,1	2	10	0,1	4	-7,2
6504	488	3,1	51	103	0,8	42	-7,4
7354	487	3,0	17	76	0,5	9	-7,6
7845	490	2,6	7	10	0,4	6	-7,8
8788	521	2,8	14	41	0,6	16	-8
9156	560	2,4	35	93	1,3	36	-8,2
8973	569	2,5	3	25	0,6	16	-8,4
8235	562	2,0	3	8	1,9	24	-8,6
8381	559	2,7	3	ND	0,2	6	-8,8
8688	528	1,9	7	1	0,3	7	-9
8433	558	2,4	17	29	0,5	16	-9,2
8385	569	1,9	-7	ND	0,2	1	-9,4
8177	582	1,9	-6	0	0,3	7	-9,6
7886	552	2,0	27	61	0,4	18	-9,8
8674	567	2,3	40	73	0,6	22	-10
8355	555	2,2	4	71	0,7	21	-10,2
8404	604	2,0	34	46	0,5	15	-10,4
8661	627	2,2	85	100	0,6	26	-10,6
8141	612	1,9	0	35	0,4	12	-10,8
10623	769	2,2	3	13	0,4	8	-11
10782	749	2,5	1	15	1,1	13	-11,2
11067	778	3,0	12	48	0,9	21	-11,4
11910	756	3,0	6	28	0,5	16	-11,6
10869	733	2,4	-5	27	0,3	5	-11,8
12213	795	3,3	11	10	0,6	69	-12
11439	768	2,6	3	9	0,6	9	-12,2
12861	794	2,7	-3	2	0,4	11	-12,4
12070	750	2,6	-3	7	0,4	24	-12,6
19812	986	6,2	11	34	2,8	37	-12,8
17190	947	4,2	8	24	0,7	18	-13
19173	928	4,5	4	18	1,2	22	-13,2
20771	1062	6,2	9	ND	1,5	33	-13,4
21477	975	5,1	3	30	2,4	60	-13,6
19606	871	5,4	14	60	1,4	29	-13,8

**Annexe 2.8** : Evolution des concentrations en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb (µg/L) en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de Wervick par technique DGT.

AVS	CRS	Fe	DOS	DOP	Pb	Zn	SEM	Co	Ni	log SEM/AVS	Profondeur
mg/L							Cd				
786	518	4700	0,14	0,10	10	49	0,1	0,0	0,7	-	-1
2702	1095	8290	0,23	0,12	15	110	0,4	0,2	1,2	-1,68	-3
3330	1286	8643	0,27	0,13	16	118	0,4	0,3	1,2	-1,74	-5
2794	1233	7526	0,27	0,14	12	99	0,3	0,3	1,0	-1,74	-7
2710	1858	8448	0,27	0,18	15	107	0,4	0,3	1,1	-1,69	-9
1709	927	8640	0,15	0,10	10	80	0,4	0,3	0,9	-1,62	-11
1267	1158	8266	0,15	0,12	14	122	1,1	0,3	0,8	-1,31	-13
1887	686	7865	0,16	0,08	19	163	2,0	0,3	0,8	-1,35	-15
1722	966	8494	0,16	0,10	22	191	2,3	0,3	0,8	-1,24	-17
2470	272	8289	0,17	0,03	24	205	2,7	0,3	0,8	-1,37	-19
2190	891	7482	0,21	0,11	20	162	1,7	0,4	0,7	-1,42	-21
2773	1000	8780	0,21	0,10	22	203	2,3	0,3	0,9	-1,43	-23

**Annexe 2.9** : Evolution des concentrations (mg/L) en AVS, CRS et métaux HCl 1M (Fe, Pb, Zn, Cd, Co et Ni) et du DOS, DOP et indice de toxicité en fonction de la profondeur dans le sédiment de l'Espierre.

AVS	CRS	Fe	DOS	DOP	Pb	Zn	SEM	Co	Ni	log SEM/AVS	Profondeur
mg/L							Cd				
-	244	5568	0,02	0,04	55	278	58,2	19,9	6,1	-	-1
320	499	10086	0,04	0,05	88	453	141,5	26,8	10,2	-0,04	-3
377	333	5068	0,07	0,06	42	223	2,6	11,1	4,9	-0,48	-5
478	418	5096	0,09	0,08	46	221	1,5	12,7	4,8	-0,58	-7
261	448	5051	0,07	0,08	48	210	1,1	13,0	4,7	-0,34	-9
349	429	5581	0,07	0,07	47	213	1,3	13,2	5,1	-0,46	-11
139	306	6163	0,04	0,05	40	193	0,0	10,5	5,0	-0,11	-13
395	449	6009	0,07	0,07	51	229	1,5	11,8	5,8	-0,48	-15
123	237	5691	0,03	0,04	51	220	1,7	12,3	5,2	0,01	-17
241	259	5526	0,05	0,04	49	206	1,7	11,7	5,0	-0,31	-19
221	445	5451	0,06	0,08	60	209	2,1	11,4	4,5	-0,26	-21
93	410	5448	0,05	0,07	59	207	0,5	11,8	4,4	0,11	-23
329	485	6717	0,06	0,07	67	263	1,8	15,8	6,4	-0,34	-25
192	399	6049	0,05	0,06	59	218	1,0	13,6	5,6	-0,18	-27

**Annexe 2.10** : Evolution des concentrations (mg/L) en AVS, CRS et métaux HCl 1M (Fe, Pb, Zn, Cd, Co et Ni) et du DOS, DOP et indice de toxicité en fonction de la profondeur dans le sédiment d'Helkijn.

AVS	CRS	Fe	DOS	DOP	Pb	Zn	SEM	Co	Ni	log SEM/AVS	Profondeur
mg/L							Cd				
310	525	3269	0,27	0,12	18	34	610	0,9	10	0,02	-1
305	540	4267	0,21	0,10	30	53	1003	2,3	25	0,24	-3
680	447	5177	0,28	0,07	4,4	46	848	1,8	37	-0,18	-5
729	400	4316	0,35	0,07	1,7	30	555	0,5	12	-0,41	-7
788	370	4202	0,38	0,07	1,1	21	622	0,3	8	-0,40	-9
817	470	5225	0,33	0,07	2,0	37	649	1,1	25	-0,38	-11
735	606	4933	0,33	0,10	2,0	39	768	1,4	24	-0,27	-13
602	600	4803	0,30	0,10	1,3	37	641	1,0	15	-0,26	-15
822	491	5429	0,32	0,07	2,6	47	891	2,0	44	-0,24	-17
943	419	5631	0,34	0,06	1,6	45	897	2,1	57	-0,29	-19
894	492	5004	0,37	0,08	1,9	35	614	1,4	32	-0,44	-21
805	526	5764	0,30	0,07	1,3	37	1035	1,7	34	-0,18	-23
1051	565	6172	0,35	0,07	1,2	50	969	3,0	71	-0,30	-25
547	854	6232	0,24	0,11	1,5	51	974	2,9	33	-0,03	-27

**Annexe 2.11** : Evolution des concentrations (mg/L) en AVS, CRS et métaux HCl 1M (Fe, Pb, Zn, Cd, Co et Ni) et du DOS, DOP et indice de toxicité en fonction de la profondeur dans le sédiment de Wervick.

Cd	Co	Cu <i>mg/L</i>	Ni	Pb	Zn	Profondeur <i>cm</i>
-	-	-	-	-	-	-1
13	12	86	29	164	905	-3
13	13	92	32	174	1005	-5
15	14	98	34	189	1193	-7
13	10	67	25	139	816	-9
14	9	52	22	128	727	-11
20	11	69	28	165	1084	-13
25	12	69	27	177	1277	-15
32	12	78	31	226	1643	-17
32	13	77	31	221	1610	-19
23	11	61	27	176	1221	-21
21	11	61	25	164	1175	-23

**Annexe 2.12** : Evolution des concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn (mg/L) en fonction de la profondeur dans le sédiment de l'Espierre.

Cd	Co	Cu <i>mg/L</i>	Ni	Pb	Zn	Profondeur <i>cm</i>
10	7	48	22	121	367	-1
10	8	53	23	133	399	-3
10	8	53	21	133	409	-5
11	8	56	22	140	430	-7
9	7	42	18	124	340	-9
10	8	49	21	133	399	-11
11	8	53	22	138	421	-13
12	8	53	22	137	415	-15
11	8	51	22	130	400	-17
11	7	42	19	129	360	-19
10	7	37	17	128	339	-21
11	10	59	24	147	456	-23
11	9	59	24	139	444	-25

**Annexe 2.13** : Evolution des concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn (mg/L) en fonction de la profondeur dans le sédiment d'Helkijn.

Cd	Co	Cu <i>mg/L</i>	Ni	Pb	Zn	Profondeur <i>cm</i>
5	8	34	21	37	208	-1
5	8	38	21	45	257	-3
7	9	49	23	54	317	-5
5	8	29	18	39	201	-7
7	9	143	21	47	267	-9
6	10	90	24	53	281	-11
9	10	149	25	62	371	-13
8	10	95	26	62	352	-15
10	12	192	31	76	478	-17
9	10	124	27	64	450	-19
7	9	42	22	52	289	-21
7	10	49	23	59	339	-23
9	11	62	28	75	443	-25
10	11	176	28	69	465	-27

**Annexe 2.14** : Evolution des concentrations en Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn (mg/L) en fonction de la profondeur dans le sédiment de Wervick.

## **Annexes 3, 4, 5, 6 et 7**

### **Publications**

Silje M. Skogvold · Øyvind Mikkelsen · Gabriel Billon ·  
Cedric Garnier · Ludovic Lesven ·  
Jean-Francois Barthe

## Electrochemical properties of silver–copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus

Received: 30 September 2005 / Revised: 25 December 2005 / Accepted: 27 January 2006 / Published online: 21 March 2006  
© Springer-Verlag 2006

**Abstract** Microelectrodes of silver–copper alloys have been evaluated for use in voltammetric analyses. Increased overpotential towards the hydrogen overvoltage reaction (HER) was found as a function of increased copper content in the silver. A study of oxidizing products by cyclic voltammetry (CV) in NaOH solution showed ten anodic and eight cathodic peaks which are described in the present paper. The behaviour of these alloy electrodes is somewhere between pure silver and pure copper electrodes. Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was used to measure zinc, cadmium and lead in ultrapure water only (18 M $\Omega$ cm), and good linearity was found for all metals ( $r^2=0.998$ ) in the range of 0.5 to 5 ppb with a 600- to 1,200-s plating time. It was additionally found that cadmium and lead were better separated on the alloy electrodes compared to pure silver electrodes. Measurements of nickel were carried out on alloy electrodes by use of adsorptive differential pulse cathodic stripping voltammetry (Ad-DPCSV), and good linearity ( $r^2=1.000$ ) was found in the range from 0.5 to 5 ppb with an adsorption time of 120 s. The alloy electrodes were also found to be sensitive to nitrate, and good linearity ( $r^2=0.997$ ) was found in the range from 1 mg L<sup>-1</sup> to 100 mg L<sup>-1</sup> using differential pulse voltammetry (DPV) scanning from -450 mV to -1,500 mV. Addition of nitrate in ultrapure water afforded two different peaks related to the successive reductions of nitrate and nitrite. In ammonium buffer

solution (pH 8.6) only one peak resulting from reduction of nitrate was observed. Furthermore, the use of alloy electrodes containing 17% Cu was tested in real samples, by installing it in a voltammetric system for monitoring of zinc and lead in a polluted river, the river Deûle, near the town of Douai in northern France. Results were found to be in agreement with parallel measurements carried out by ICP-MS.

**Keywords** Voltammetry · Solid electrodes · Real samples

### Introduction

Increasing focus on environmental surveillance [1, 2] has created a demand for continuous improvements and development of usable field instruments and sensors. Heavy metals represent an important group of contaminants, and monitoring of these species in the field is of great importance to avoid serious environmental damage. Pollution by heavy metals, even in small concentrations, may have deadly influences on the surroundings [3–5].

The most frequently used methods in environmental monitoring today are atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS). However, in order to carry out continuous online monitoring, these methods are too complicated. Electrochemical techniques represent an alternative, fast-measuring and inexpensive group of methods useful for monitoring heavy metals. Different types of voltammetric methods are particularly suitable [6–17], and voltammetric apparatus for online monitoring of metal speciation can be constructed [18].

In order to succeed in making voltammetric field apparatus for online monitoring of heavy metals, a critical factor is to develop usable electrodes. Liquid mercury represents the most frequently used material for electrodes in voltammetry; however, in field apparatus a liquid mercury electrode is difficult to install, and solid electrodes represent an easier alternative. Intensive research has been carried out in recent years in order to develop useful solid

S. M. Skogvold · Ø. Mikkelsen (✉)  
Norwegian University of Science  
and Technology Department of Chemistry,  
7491 Trondheim, Norway  
e-mail: oyvind.mikkelsen@chem.ntnu.no  
e-mail: silje.skogvold@chem.ntnu.no

G. Billon · C. Garnier · L. Lesven · J.-F. Barthe  
University of Sciences and Technologies of Lille,  
Laboratory of Analytical and Marine Chemistry (UMR8013),  
59655 Villeneuve d'Ascq, France  
e-mail: gabriel.billon@univ-lille1.fr  
e-mail: cgarnier@univ-fln.fr  
e-mail: ludoviclesven@univ-lille1.fr  
e-mail: jean-francois.barthe@univ-lille1.fr

electrodes [18–27]. However, the main problems with solid electrodes are lack of overpotential towards the hydrogen evolution reaction in water solutions, and problems with the stability over time due to adsorptions of organic or charged compounds on the electrode surface or formation of insulating oxide layers.

A proper combination of chemical and electrochemical cleaning may overcome the problem of passivation to some extent, and increase the time between manual maintenance of the electrodes long enough to make it of potential use in the field [28, 29]. However, the problem with low overvoltage towards the hydrogen evolution reaction still has to be dealt with, since most solid metal electrodes actually have a relatively low overvoltage towards hydrogen evolution. This makes them unsuitable for analyses of several important metals like nickel, cobalt, zinc, iron and cadmium. Studies of specific mixed metal electrodes, containing two or more metals, have shown a significant increase in overvoltage towards hydrogen evolution and are promising for use in field apparatus. Of specific interest are electrodes containing silver doped with one or more metals (e.g. mercury, bismuth or copper) which have a high overvoltage towards the hydrogen evolution reaction [30–32].

Nitrate is another important compound to measure in environmental monitoring, because of its important influence on the environment. Several papers have been published on the subject of fundamental processes associated with the reduction of nitrate with various metal substrates [48–56]. However, only a few papers focus on the analytical aspect, and the possibility of using voltammetric techniques with solid electrodes for determination of nitrate in the environment [57–63]. Development of sensitive methods for measuring nitrate in the field is therefore of great interest and importance.

Performing voltammetric analyses in the field also requires a proper system for adding supporting electrolyte and stirring the solution. Even though it is possible to construct such a system, it should as easy as possible to build. Measurements with microelectrodes makes it possible to avoid use of supporting electrolyte and in some cases also the agitation of the solution during the plating time in differential pulse stripping voltammetry [33]. Furthermore, the sensitivity is improved owing to an improved ratio of faradic to charging current and signal to noise ratio. Because of this, the use of such small electrodes has great advantages for use in field apparatus. Several papers dealing with microelectrodes have been published [34–38], and silver and gold microelectrodes are of special interest. In this contribution 80- $\mu\text{m}$  electrodes of have been used. These electrodes represent the upper limit regarding the definition of microelectrodes; however, microelectrode behaviour was observed.

In view of the problems discussed above concerning overpotential towards the hydrogen evolution reaction, passivation and formation of oxide layers, and stability over time, voltammetric electrodes should be made in a way as to overcome these problems as best as possible. This paper deals with a study of mixed microelectrodes of

silver and copper. Such alloys are noted for their good stability, serving as materials in jewellery for hundred of years. Furthermore, when alloying these metals, structural changes in the surface could improve the overvoltage towards the hydrogen evolution reaction, something which is studied in this paper. Some practical applications of these microelectrodes in real samples of polluted river water are also demonstrated.

---

## Experimental

Analyses were performed with voltammetric equipment from PalmSens (The Netherlands) together with a three-electrode system using a platinum counter electrode, an Ag/AgCl/KCl (3 M) reference electrode, and silver–copper alloys were used as working quasi-microelectrodes ( $d = 80 \mu\text{m}$ ). Additionally, as specified in the text below, some analyses were performed with a homemade potentiostat. Oxygen was not removed from any of the samples.

The silver alloys were ordered as wires from K. A. Rasmussen, Hamar, Norway. The alloys tested were silver 830 (83% silver and 17% copper) and silver 925 (92.5% silver and 7.5% copper). Additionally, pure silver wire (99.99%), ordered from Goodfellow Company (UK), was used for making silver microelectrodes for comparative measurements. The electrodes were made in a similar way to gold and silver microelectrodes described elsewhere [39], by gluing together 4–5 cm of the silver or silver alloy wires to a copper wire connector and then sealing the respective wires in polyethylene pipette tips (200  $\mu\text{L}$ ) at 500 °C. A second tip enclosing the whole device was finally stuck to the first one and fixed with non-conductive epoxy glue.

The electrodes were first polished on P2,500 and secondly on P4,000 (Struers) grid papers, before polishing with diamond paste (1  $\mu\text{m}$ , Struers). After polishing, the electrodes were checked with an optical microscope (Reichert, Austria) at magnification from 110 $\times$  to 320 $\times$ . The electrodes were rinsed under ultrasound for 60 s, first in ultrapure ethanol and then in ultrapure HNO<sub>3</sub> (10%) solution before they were rinsed in ultrapure water (18 M $\Omega\text{cm}$ ). Finally, the electrodes were checked by cyclic voltammetry, scanning 9 cycles in ultrapure water (18 M $\Omega\text{cm}$ ) between  $-1,350 \text{ mV}$  and  $-50 \text{ mV}$ , starting from  $-350 \text{ mV}$  at a scanning rate of  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Standard solutions of zinc, lead and cadmium (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 1  $\text{mg L}^{-1}$ , 10  $\text{mg L}^{-1}$ ) were prepared by dilution of 1,000  $\text{mg L}^{-1}$  metal solutions (CertiPur, Merck) in deionised water, which was subsequently purified with a Milli-Q Plus apparatus (Millipore, resistivity 18 M $\Omega\text{cm}$ ). All other reagents (HNO<sub>3</sub> and HCl (suprapur, Merck), NaOH, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>3</sub>, dimethylglyoxime, KNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) were of analytical grade.

Studies of overvoltage towards the hydrogen evolution reaction were performed by linear scan voltammetry in HCl (0.1 M) and HNO<sub>3</sub> (0.01 M) solutions with a scan rate of  $15 \text{ mV s}^{-1}$ . Oxide products were studied by cyclic voltammetry in NaOH (1 M) solutions. The electrodes

were scanned 9 times between  $-1,300$  and  $800$  mV at a scan rate of  $100$  mV s $^{-1}$ , starting at  $-50$  mV.

Laboratory measurements of zinc, cadmium and lead in ultrapure water ( $18$  M $\Omega$ cm) using the alloy electrodes were performed in a  $30$ -mL cell system by differential pulse anodic stripping voltammetry. Plating time was  $600$  s and  $1,200$  s at  $-1,250$  mV, the scan rate was  $15$  mV s $^{-1}$  and modulation pulse was  $70$  mV. Similarly, nickel was determined by use of adsorptive differential pulse cathodic stripping voltammetry (Ad-DPCSV) with a working electrode consisting of silver containing  $17\%$  copper (silver 830). Standard additions of nickel were carried out in ammonium chloride solution adjusted to pH  $8.6$  with  $\text{NH}_3$ , and dimethylglyoxime ( $210$   $\mu\text{M}$ ).

Measurements of nitrate were performed with a silver electrode containing  $17\%$  copper, both in ultrapure water and in ammonium buffer solution (pH  $8.6$ ), using differential pulse voltammetry by scanning from  $-450$  mV to  $-1,500$  mV at a scan rate of  $15$  mV s $^{-1}$ . Nitrate was added as  $\text{KNO}_3$ . Prior to each scan, the electrode was kept at  $-450$  mV for  $20$  s to stabilize the initial current and improve the baseline.

Measurements of zinc and lead in real samples were carried out in the river Deûle, a polluted river near the town of Douai, France. The sampling point was about  $500$ -m upstream from a former metallurgical industry site (Metaleurop industry). Measurements were carried out for a period of  $3$  h using the portable PalmSens potentiostat. Each sample was quantified by using individual standard additions (two-point addition). Manual samples (filtered and unfiltered) were collected and acidified to pH  $2$  with  $\text{HNO}_3$ , for comparative measurement by ICP-MS (X Series, Thermo Elemental). Manual samples (unfiltered) were also used to test repeatability by DPASV. Samples were automatically brought to the cell system using a plastic CO/TECH pump immersed in the river water. The pump was mounted on a floating stage by fixing the pump at a level of  $0.5$  m below the water surface. The pump supplied two *at-line* homemade Teflon cells ( $65$ -mL internal volume) with water samples. The first cell was used to perform pH measurements, using a pH-combined microelectrode (Radiometer) linked to a pH meter (Meterlab PHM210, Radiometer). The second cell was used for voltammetric analyses of zinc and lead using the PalmSens voltammetric equipment. The working electrode was a silver–copper electrode (silver 830). Both cells were equipped with magnetic stirrers (Radiometer), and were continuously stirred between the voltammetric measurements to prevent sedimentation of particles. The sampling and measurement sequence was initiated by rinsing both cells for  $5$  min with a continuous flow of river water through the system, while simultaneously cycling the voltammetric working electrode three times between  $-1,500$  and  $-50$  mV at a scan rate of  $100$  mV s $^{-1}$ . The sampling pump was then stopped, and the magnetic stirrer installed in the voltammetric system was switched on during a plating time of up to  $300$  s. After a resting time of an additional  $15$  s, a DPASV scan was carried out.

## Results

### Overvoltage towards the hydrogen evolution reaction (HER)

An important aspect in finding useful electrodes for analytical purposes in voltammetry is to develop electrodes from materials with specific electrochemical properties, and of particular importance are properties concerning overvoltage towards the hydrogen evolution reaction (HER).

As seen in Fig. 1, a moderate increase in overvoltage towards HER both in  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  solutions was found for the silver–copper alloy electrodes. The increase in overvoltage towards hydrogen in acid solutions is somewhat surprising, since silver and copper have similar properties concerning the overvoltage towards the hydrogen evolution reaction [40]. However, when an alloy is formed, its physical and chemical properties including the overvoltage towards hydrogen evolution may be significantly different from the pure metals. Changes in the surface chemistry can be explained from changes in the electronic structure of the surface, resulting in modifications of the adsorption energetics and altering the barrier for reactions.

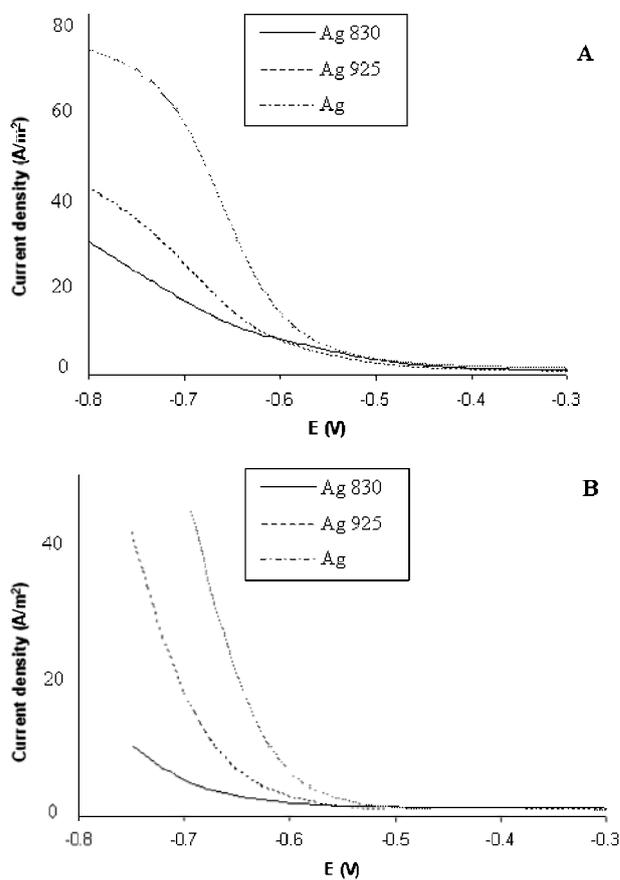


Fig. 1 Linear scan of pure silver, silver 830 and silver 925 in **a**  $\text{HNO}_3$  ( $0.01$  M) and **b**  $\text{HCl}$  ( $0.1$  M). Scan rate was  $15$  mV s $^{-1}$ , and the scan was performed after a  $5$ -s resting time

This effect may be local to an alloying atom, or it may be longer range. Furthermore, the introduction of different species into a surface creates chemically different sites on the surface. This provides a range of different sites for e.g. adsorption, and hence will also change the distribution of transition states available for reaction or dissociation [41]. The increasing overvoltage towards hydrogen could therefore be explained from a decrease in the total coverage of adsorbed hydrogen on the electrode surface, or due to changes in the activation energies for the hydrogen evolution reaction.

### Stability and formation of oxides on the electrode surface

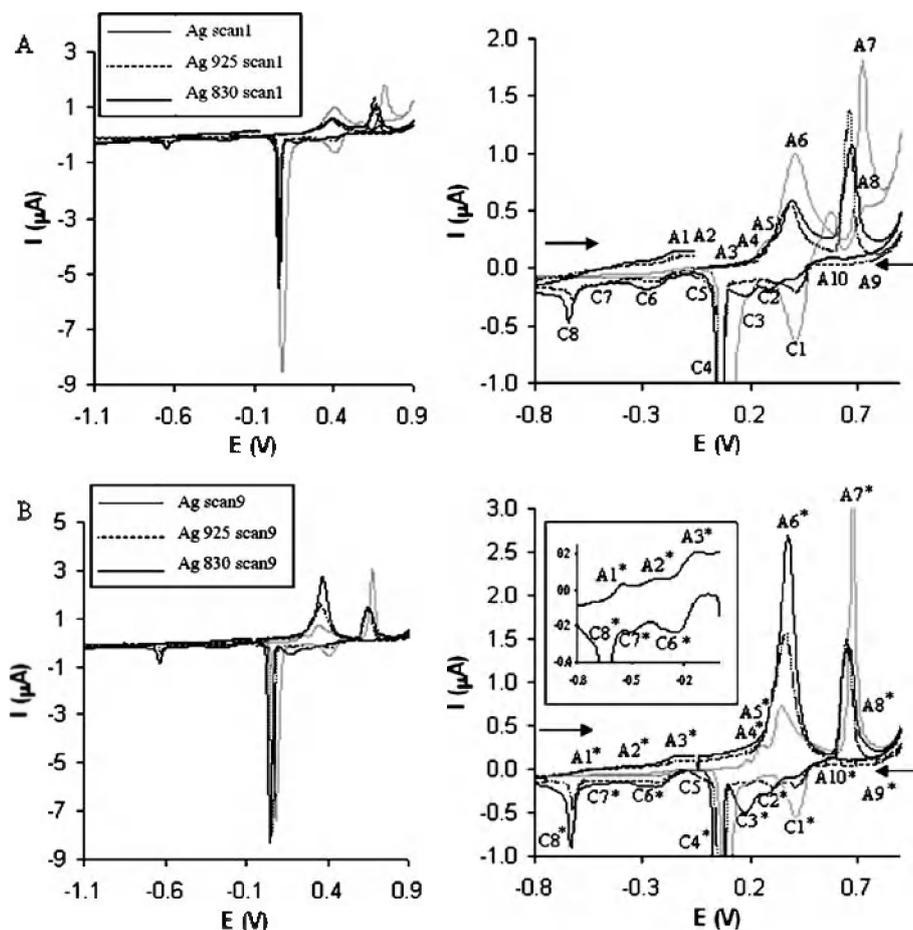
Investigations of the electrochemical behaviour of silver in NaOH have previously been carried out by Abd El Rehim et al. [42]. They found that the anodic polarization curve of silver in NaOH is characterized by five anodic peaks, and that the cathodic curve shows four peaks, one anodic and three cathodic. Studies of oxide layer formation on silver-copper alloys in NaClO<sub>4</sub> solutions and in NaOH solutions have shown additional peaks originating from copper and copper oxides in the alloyed electrodes [43, 44].

This paper includes a study of silver-copper alloys containing down to 7.5% added copper, and therefore an

alloy consisting of only a eutectic  $\alpha$ -phase. In the papers referred to above higher amounts of copper were used and those alloys therefore consisted of mixtures of both eutectic  $\alpha$ -phase and eutectic  $\beta$ -phases. It is therefore of interest to study if this difference significantly changes the electrochemical properties and the formation of oxide layers. A brief study of possible oxidizing products forming on the silver copper alloy electrodes was therefore carried out in NaOH (1 M) solution with cyclic voltammetry for electrodes of polycrystalline silver, silver containing 7.5% added copper and silver containing 17% added copper. Each electrode was cycled 9 times between -1,300 mV and 800 mV, starting from -50 mV.

The cyclic voltammograms, shown in Fig. 2, are in good agreement with findings in the work referred to above [42, 43]. In the resulting voltammograms ten anodic peaks (eight in the anodic direction and two in the cathodic direction), and eight cathodic peaks in the cathodic direction were observed. In the anodic direction A1 to A8 presumably correspond to formation of Cu<sub>2</sub>O (A1), formation of Cu(OH)<sub>2</sub> (A2), formation of CuO (A3), dissolution of silver as soluble [Ag(OH)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> complex (A4), formation of Ag<sub>2</sub>O monolayer (A5), further nucleation and growth of multilayer of Ag<sub>2</sub>O (A6), electrooxidation of Ag<sub>2</sub>O and Ag to AgO (A7), and formation of Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A8). The two anodic peaks observed in the cathodic

**Fig. 2** Cyclic voltammetry of **a** the first scan and **b** the ninth scan (magnified on the *right*) of silver, silver containing 7.5% added copper and silver containing 17% added copper electrodes in NaOH (1 M). Scan going from -50 mV to 900 mV to -1,300 mV, scan rate was 100 mV s<sup>-1</sup>. Peaks are marked with *asterisks*. The cathodic peaks in the cathodic scan are assumed to correspond to electroreduction of Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AgO to Ag<sub>2</sub>O (C1), electroreduction of different Ag(I) species, Ag<sub>2</sub>O to Ag (C4 and C5), AgO to Ag (C6), reduction of CuO to Cu<sub>2</sub>O (C7), and reduction of CuO<sub>2</sub> and Cu(OH)<sub>2</sub> to Cu (C8). Chloride ions possibly leaking from the reference electrode could also attribute to the C5 peak



directions are assumed to correspond to further nucleation and growth of  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  (A9) and  $\text{Ag}_2\text{O}$  (A10).

Due to the solubility data for copper in silver [45], the two electrodes studied in this work will have some difference in composition. In the silver electrodes containing 7.5% added copper only a eutectic  $\alpha$ -phase (solid solution of copper in silver) is present. In the silver electrodes containing 17% added copper the structure will be a mixture of a eutectic  $\alpha$ -phase and eutectic  $\beta$ -phase (solid solution of silver in copper).

Several changes were observed in the cyclic voltammograms, both as a function of number of scans and as a function of copper in the silver electrodes. In addition to the peaks A1, A2, A3, C6, C7 and C8, which are directly related to copper, a significant increase in peak A6 and decrease in peak A7 is also observed with increasing copper content in the silver electrode. Furthermore, the peaks A4, A5, C1, C4 and C5 are significantly decreased with an increase of copper in the electrode, and A4, A5, A8 and C1 are more or less not observed at all, while a significant peak C3 appears in the ninth voltammetric scan for the electrode containing 17% added copper as seen in Fig. 2.

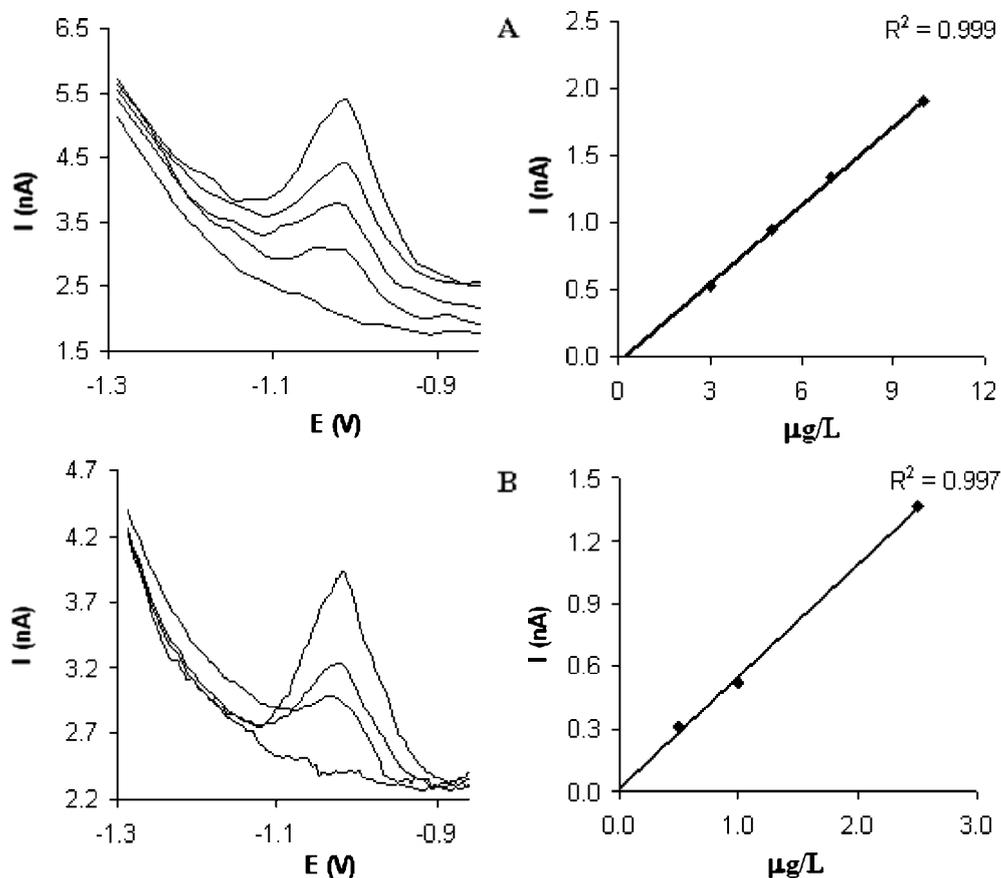
The significant changes in peak A5 (corresponding to formation of  $\text{Ag}_2\text{O}$  monolayer) with increasing copper in the electrode could be a result of copper dissolution overlapping with the A5 peak. This assumption is supported by the fact that the height of peak A5 increased significantly with number of cyclic scans for the electrodes

containing added copper compared to pure silver electrodes, and could also explain the C3 peak which could be attributed to bulk deposition of copper. This observation could be explained by a possible increase in the amount of free copper ions building up near the electrode surface. An interesting point is that since copper is oxidized before silver and reoxidized after silver, the ratio of copper and silver ions near the electrode surface could change with increasing number of scans. This means that with an increasing number of scans the electrode surface could be coated by increasing amounts of copper. This assumption is supported by the fact that many of the anodic and cathodic peaks observed for pure silver are significantly decreased or not observed at all in the ninth cyclic scan of the electrodes containing added copper as seen in Fig. 2.

It is also evident that the anodic peaks A9 and A10, which occur in the cathodic direction, are absent in all voltammetric scans for the electrodes containing added copper, which could indicate that the formation of  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  and further nucleation and growth of  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  (A9) and  $\text{Ag}_2\text{O}$  (A10) are suppressed when copper is present in the electrode. This is in agreement with the report from Zaky et al. [44] in which they found that the dissolution rate of silver from alloys with copper is slower than from pure silver.

On the basis of the papers referred to above, and from the results obtain in this paper we conclude that addition of copper to the silver results in a slower release of silver ions,

**Fig. 3** DPASV of standard additions of zinc **a** 3, 5, 7 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ , **b** 0.5, 1, and 2.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  in ultrapure water (18  $\text{M}\Omega\text{cm}$ ). Used electrode was silver containing 17% added copper, scan rate was  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , modulation pulse 70 mV and deposition times were 600 s (**a**) and 1,200 s (**b**) at  $-1,250 \text{ mV}$ . Relative standard deviation was 3.2% ( $n=5$ )



a slower passivation and therefore a more stable electrode surface.

#### Application of Ag–Cu electrodes in differential pulse anodic stripping voltammetry

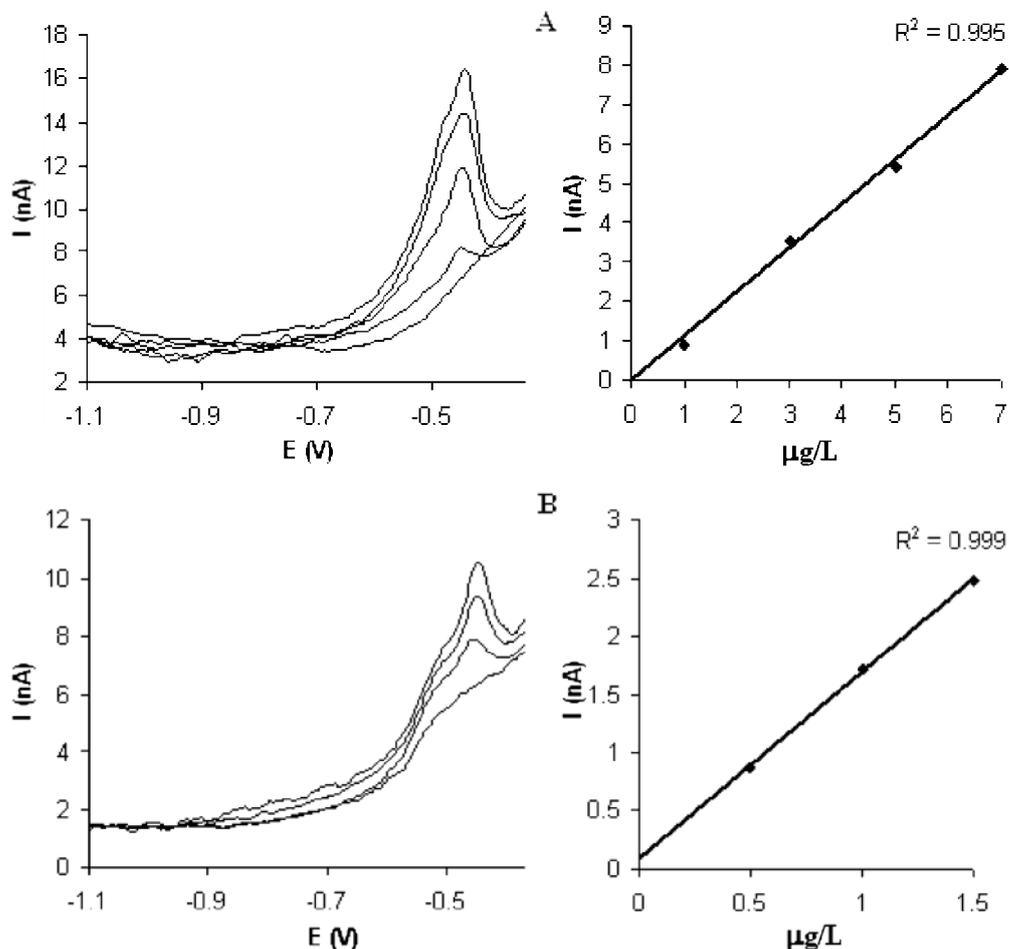
Differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) was carried out in ultrapure water to study the sensitivity of the important trace and heavy metals zinc, cadmium and lead. As seen from Figs. 3, 4 and 5, good linearity ( $r_{\text{avg}} = 0.998$ ) was found for all three metals in the sub- and low- $\mu\text{g L}^{-1}$  range.

Only minor shifts in peak potentials for the studied metals were observed when comparing the different electrodes. As observed, the peaks for lead and cadmium were found to be relatively close. However, compared to pure silver electrode the alloy electrodes showed a somewhat better separation of cadmium and lead, and the separation was found to slightly increase with amount of copper added. The somewhat improved separation was a result of a slight shift towards a more positive value for the cadmium peak, and a slight shift towards a more negative value for the lead peak. However, the observed shifts in peak potentials were only within a few mV (5 to 10 mV) in each direction. A difference of about 50 mV was observed

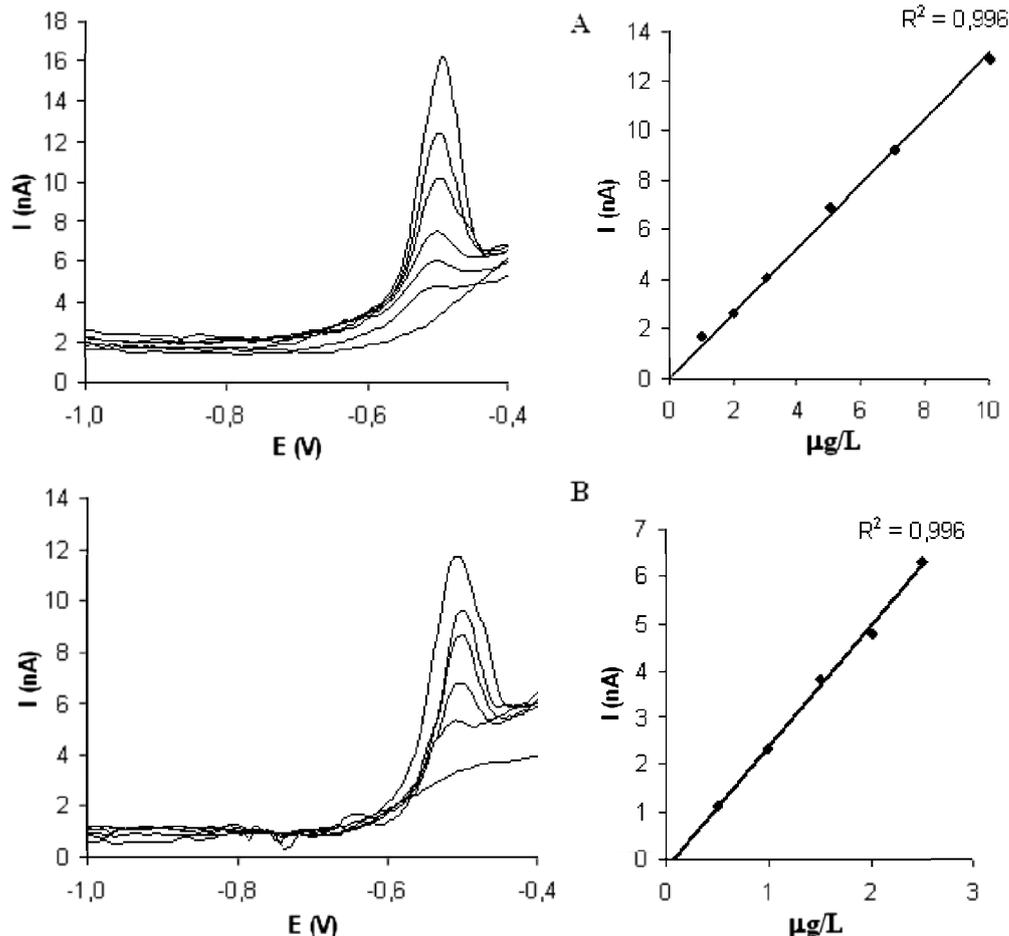
using the silver electrode containing 17% added copper. A second and important observation was that the sensitivity for lead was significantly better compared to cadmium on the pure silver electrode, making it difficult to detect the cadmium peak when the concentrations of the two metals were equal. On the silver–copper alloy electrodes the sensitivity to lead was decreased with the amount of added copper, and for the silver electrode containing 17% added copper the sensitivity for lead and cadmium was approximately the same.

All peak potentials were further observed to be shifted compared to corresponding measurements using electrodes in the mm scale with added supporting electrolyte. The shift in peak potentials, compared to the condition using conventional electrodes and supporting electrolytes, can be explained from the fact that the measurements were carried out in ultrapure water only. However, some anions could be present in the solutions since all standard solutions were made of diluted metal nitrate solutions, but the contribution of nitrates from the standard additions is assumed to be relatively small or not significant. In addition, chloride may contribute by leakages from the reference electrode, but the presence of anions in the solutions should all in all be low. This was confirmed by separate measurements of the conductivity in samples where a reference electrode was

**Fig. 4** DPASV of standard additions of cadmium **a** 1, 3, 5, 7  $\mu\text{g L}^{-1}$  and **b** 0.5, 1, 1.5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . All measurements were performed in ultrapure water using a silver electrode containing 17% added copper, scan rate was  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , modulation pulse 70 mV and deposition times were 600 s (**a**) and 1,200 s (**b**) at  $-1,250 \text{ mV}$ . Relative standard deviation was 2.4% ( $n=5$ )



**Fig. 5** DPASV of standard additions of lead **a** 1, 2, 3, 5, 7, 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  and **b** 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5  $\mu\text{g L}^{-1}$  in ultrapure water using a silver electrode containing 17% added copper. The scan rate was  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , modulation pulse 70 mV and deposition time were 600 s (**a**) and 1,200 s (**b**) at  $-1,250 \text{ mV}$ . Relative standard deviation was 2.5% ( $n=5$ )



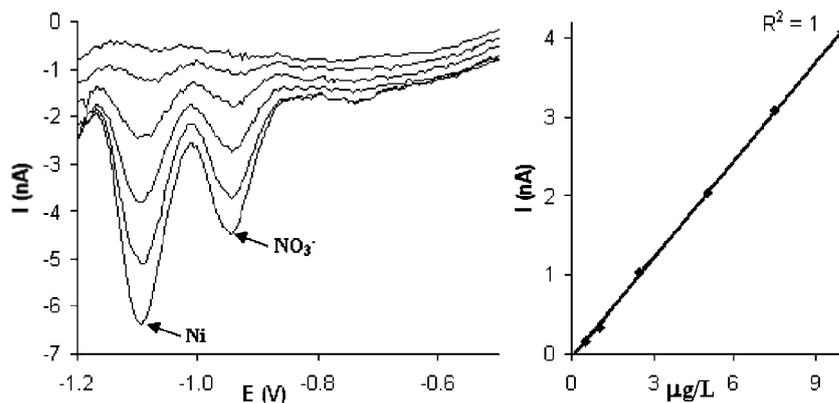
left for a period of time similar to the measuring time used in the analyses.

Normally, if anions like chloride are present in a significant amount, the potential for the cadmium peak is more negative than the peak potential for lead. The explanation for the significant shift in the peak potentials for cadmium observed here comes from the low ionic strength in the solutions, resulting in an IR drop significantly different from solutions with a higher ionic strength. Due to difference in diffusion constants the studied metals will be influenced to different extents upon the stripping process, and significant shifts in peak

potentials are expected compared to solutions with higher ionic strengths [46]. It is also important to consider the nature of the different types of electrodes, which plays an important role in the process.

As observed in Figs. 3, 4 and 5 there is a change in the slope of the standard addition curves between the higher concentration series compared to the slope for the low concentration series. However, the overall relative standard deviation for these measurements was on average 2.7%. Taking into account the relative standard deviation in these measurements, the interceptions are slightly outside the standard deviation for cadmium. The slightly positive

**Fig. 6** Measurements of nickel with Ad-DPCSV, using a working electrode of silver containing 17% added copper. Standard addition of 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  nickel, in ultrapure water containing DMG (210  $\mu\text{M}$ ) and ammonium buffer (pH=8.6). The scan rate was  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , modulation pulse 70 mV and adsorption time 120 s at  $-450 \text{ mV}$ . Relative standard deviation was 3.5% ( $n=5$ )



interception is difficult to explain, but could be due to small changes in pH over the electrode surface due to the very long deposition time, and some temperature effects could also occur. With a 20-min deposition time, the total time at room temperature for the three standard additions will be over 60 min for each sample parallel, so this could explain some of the positive interception. Some smaller changes in the ionic strength as a result of adding the standards could also have an effect. For lead, a slightly negative interception was observed.

#### Application of the Ag–Cu electrode in differential pulse cathodic stripping voltammetry

Nickel was detected by adsorptive cathodic stripping voltammetry by using dimethylglyoxime (DMG) complexation [47]. Adsorption of the nickel–DMG complex was not straightforward, as it initially was difficult to establish good linearity. However, by including a preparation step which involved applying a potential of  $-1,350$  mV for 25 s on the working electrode just before the adsorption step, good linearity ( $r^2=1$ ) was achieved as seen in Fig. 6.

An explanation for the significant increase in linearity which was observed after including the preparative step can be found from the fact that between voltammetric measurements the electrode is rested at a potential where no current flows (open circuit potential). This potential was

observed to be around  $-50$  mV for the silver–copper electrode. Under these conditions adsorption of the nickel–DMG complex can occur, resulting in a non-linearity in standard addition analyses. Another explanation could be that oxide layers form on the electrode under these resting conditions and alter the properties of the electrode surface. By conditioning the electrode, by applying a large negative potential before a new measurement is performed, potentially adsorbed species and oxide layers will be removed: a freshly regenerated surface will be created, giving more reproducible results.

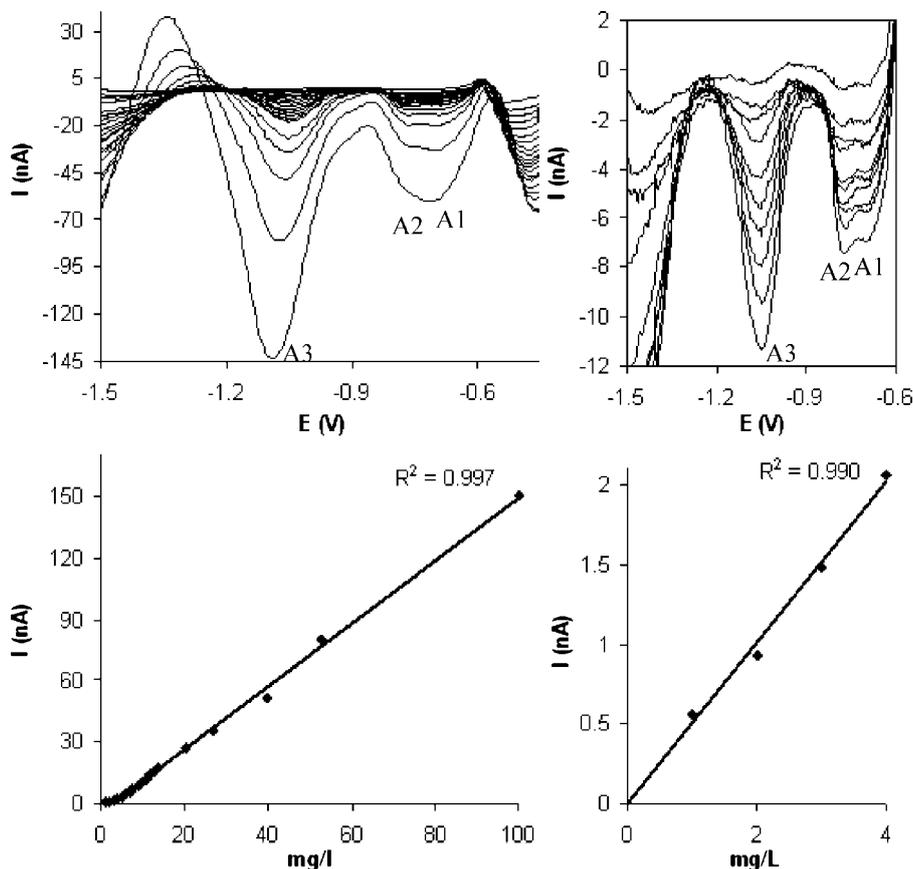
As seen from Fig. 6 two peaks were observed in the measurements of nickel. The peak observed at  $-950$  mV can be assigned to increasing presence of nitrate, as the added nickel was from a standard nickel nitrate solution. Addition of nitrate only resulted in an increase in this peak. A further study on the detection of nitrate is described below.

#### Application of Ag–Cu electrodes for detection of nitrate

Several papers have been published on the subject of fundamental processes associated with the reduction of nitrate with various metal substrates [48–56]. However, only a few papers focus on the analytical aspect, and the possibility of using voltammetric techniques with solid

**Fig. 7** Differential pulse voltammetry of nitrate in ultrapure water (initially  $18\text{ M}\Omega\text{cm}$ ).

Upper left part of the figure shows the voltammograms for several standard additions of nitrate ranging from  $1\text{ mg L}^{-1}$  to  $100\text{ mg L}^{-1}$  with linearity curve below. Upper right part shows the first 10 additions (ranging from  $1\text{ mg L}^{-1}$  to  $10\text{ mg L}^{-1}$ ) of nitrate with a linearity curve for the first 4 standard additions below. DPV scans from  $-450$  mV to  $-1,500$  mV, using a scan rate of  $15\text{ mV s}^{-1}$  and modulation pulse of  $-75$  mV. Measurements were performed within 1 min after addition



electrodes for determination of nitrate in the environment [57–63].

From the study of nickel, it was found that silver–copper alloy electrodes could be useful for detection of nitrate. A study of the ability to determine nitrate on such electrodes was therefore carried out on a silver electrode containing 17% added copper (830 silver) using differential pulse voltammetry. Pretreatment of the electrode was carried out in ultrapure water (18 M $\Omega$ cm) as described in the “Experimental”. A voltammetric scan from  $-450$  mV to  $-1,500$  mV was performed at a scan rate of  $15$  mV s $^{-1}$ . The obtained voltammograms for increasing amounts of nitrate are shown in Fig. 7. Three peaks are observed in the voltammogram: two peaks located at  $-685$  mV (A1) and  $-775$  mV (A2) making a plateau in this region are assumed to be connected to the electroreduction of nitrate to nitrite; a third, well-defined peak, observed at  $-1,070$  mV (A3), is assumed to be connected to further electroreduction of nitrite. The observation of a double peak for nitrate could reflect a complex reduction process. However, another explanation is that this double peak could be attributed to reduction of nitrate on both silver–copper sites and pure silver sites on the electrode. Since this work is focussed on the analytical application of the silver–copper alloy electrodes, a more fundamental study of the reduction process of nitrate on these electrodes will be submitted in a later communication.

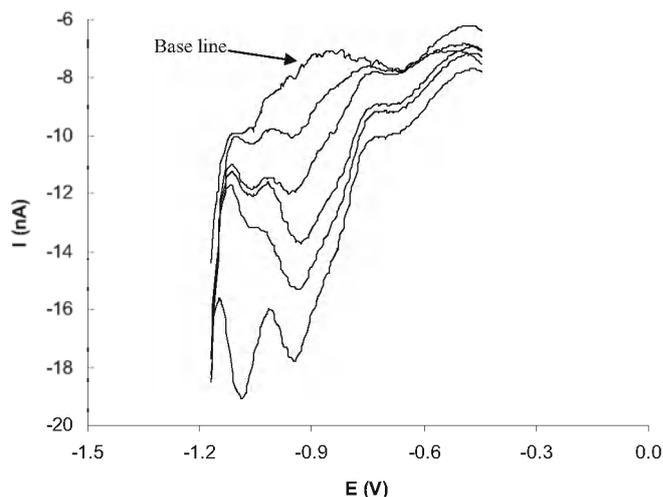
Figure 7 shows that the slopes of the two linearity curves are different. The linearity curve given in the left part of the figure reports the linearity for all standard additions in the range from  $1$  mg L $^{-1}$  to  $100$  mg L $^{-1}$  with a slope of  $1.5$ , whereas the curve in the right part reports the linearity for the first four additions only ( $1$  mg L $^{-1}$  to  $4$  mg L $^{-1}$ ) having a slope of  $0.5$ . The difference in the slopes can be explained from the fact that addition of nitrate was started in ultrapure water only. This resulted in a significant change in the conductivity of the sample solution during the first few additions. To demonstrate this, a separate linearity curve was drawn for the first four additions of nitrate.

When comparing Figs. 6 and 7 the results indicate that the presence of nitrate may interfere with the measurements of nickel. However, measurements of nickel as dimethylglyoxime complex are carried out in an ammonium buffer solution (pH 8.6). In this matrix only one peak at  $-950$  mV was observed for nitrate, and a distinct separation between nitrate and added nickel was observed as shown in Fig. 8.

Zinc and cobalt may be expected to interfere in detection of nitrate in natural or acid solutions. However, the concentration of these metals must then be several mg L $^{-1}$  and several orders of magnitude higher than concentrations found in environmental samples like river water and lakes.

#### Application in real samples (polluted river water)

A voltammetric system, as described in the “Experimental”, was used for detection of zinc and lead in the polluted river Deûle near the town of Douai (France). The



**Fig. 8** Standard additions of  $3.2$ ,  $6.5$ ,  $13$  and  $26$  mg L $^{-1}$  nitrate and then  $5$   $\mu$ g L $^{-1}$  nickel in ammonium buffer solution (pH 8.6). Differential pulse voltammetry scanning from  $-450$  mV to  $-1,200$  mV with a scan rate of  $15$  mV s $^{-1}$ , and a modulation pulse of  $-75$  mV

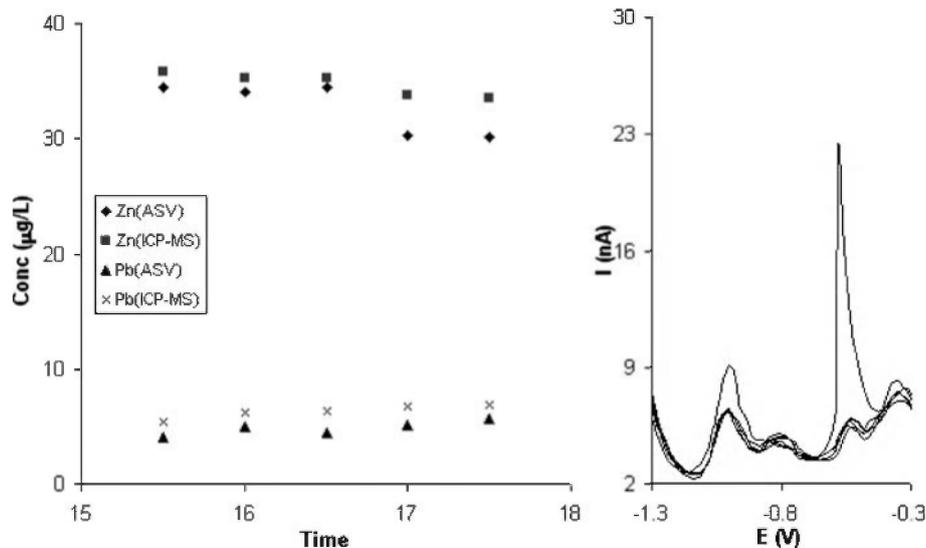
measuring site in the river was located  $500$ -m upstream from a former metallurgic industrial area (Metaleurop industry). Measurements were carried out over a period of  $3$  h. Manual samples (filtered and unfiltered) for later analyses with ICP-MS were collected for comparison each time a new measurement was performed.

As shown in Fig. 9, significant amounts of zinc and lead were found as expected due to former and present activity in the area. In addition to zinc and lead, a third peak probably corresponding to iron is observed at  $-800$  mV. Furthermore, an unidentified peak at  $-300$  mV is observed as well. It is beyond the scope of this paper to explain the amounts of metals found in the river water; however, there is no doubt that several processes will influence the present metal concentration in the river, including temperature, precipitation and complexation or adsorptions on particles. General activities in the area like former industrial activity, the significant traffic of cargo boats on the river, nearby highways, and the geology in the area will all be important factors in this complex system. In this contribution the discussion will be limited to presentation of results from voltammetric analyses together with parallel data from ICP-MS to verify the results and to study the difference in electro-labile and total amounts of the metals.

As seen in Fig. 9, comparable measurements with ICP-MS on manually collected and filtered river samples are in good agreement with the voltammetric *at-line* measurements. The concentration of lead seems to increase slightly during the period, whereas the concentration of zinc seems to slightly decrease. The same trend was found in the ICP-MS measurements of the river water. The pH was found to be  $7.9 \pm 0.1$ . The slight changes in zinc and lead concentrations are most likely due to interactions with organic compounds, particles and the biological activity in the river water.

As mention above, ICP-MS measurements of manually sampled river water were carried out. It is interesting to

**Fig. 9** Left comparison of voltammetric measurements with ICP-MS (filtered samples adjusted to pH 2 with added  $\text{HNO}_3$ ) results. Right DPASV *at-line* measurements, plating time was 300 s, scan rate  $15 \text{ mV s}^{-1}$ , and modulation pulse 50 mV. The last scan was performed in river water containing 30 ppb added Zn and 30 ppb added Pb. Relative standard deviation for ICP-MS was within 1%



study the metal concentrations found in filtered and unfiltered samples. Results obtained from filtered samples correspond approximately to the electro-labile fraction of metals, which is supported by Fig. 9. This figure shows that concentrations obtained from ICP-MS slightly exceed the amounts found by voltammetry, and that the results follow the same trend. Concentrations found in unfiltered samples reflect the total amount of the respective metals. The differences in concentrations between the unfiltered and the filtered samples reflect the amount of metals strongly bound in complexes or in particles. The results from the unfiltered samples showed that the total amount of metals decreased through the test period. Comparison of the filtered and unfiltered samples showed that the amount of metals bound in particles was 60% for zinc and almost 80% for lead. One interesting aspect was also that the amount of metal bound in particles varied much more than the labile and complexed amount.

Oxygen was not removed since the intention was to perform the measurements in a sample as similar as possible to the original sample. Tests performed in samples purged with nitrogen did not show any significant changes.

#### Repeatability of DPASV

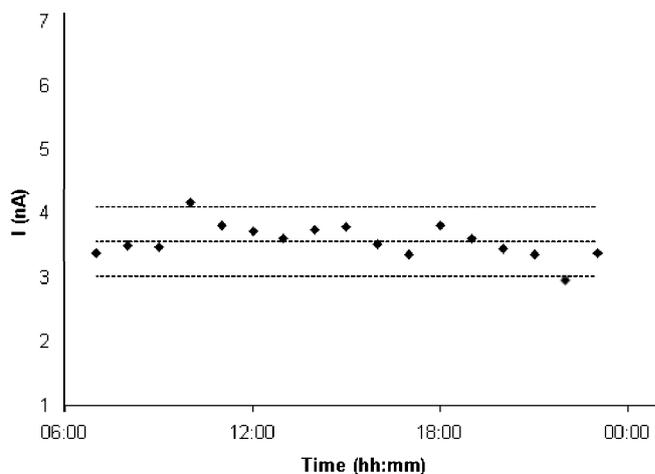
Stability over time was tested by repetitive measurement in the same sample every 0.5 h during a 16-h period, using a homemade potentiostat. No decrease in sensitivity was observed during this period as seen in Fig. 10.

#### Conclusions

The electrochemical properties and abilities of silver-copper alloy electrodes for use in the field have been studied. Their properties have been examined according to results obtained by applying different modes of voltammetry.

Results from cyclic voltammetry and differential pulse stripping voltammetry show that silver electrodes containing added copper increase their overvoltage towards hydrogen with increasing amounts of copper in the electrode. Studies of oxide products interestingly showed that the mixed electrodes behaved as a combination of pure copper and pure silver electrodes; however, silver was found to dissolve more slowly from the alloy compared to pure silver, and the alloy electrodes were found to be more stable than pure silver electrodes.

Linearity was found for zinc, cadmium and lead in the sub- and low- $\mu\text{g L}^{-1}$  range in DPASV mode, and for nickel in DPCSV mode. Good linearity was also found for nitrate. The electrodes were stable for a long period of time and the results found in real samples were in good agreement with results obtained by ICP-MS. The combination of a higher overpotential towards the hydrogen evolution reaction and



**Fig. 10** Repeatability test in real sample from the river Deule. Peak heights for zinc are plotted as a function of time. Repetitive measurements in the same sample during a period of 16 h using differential pulse stripping voltammetry with a deposition time of 240 s at  $-1,250$ , a scan rate of  $15 \text{ mV s}^{-1}$  and a modulation pulse of 75 mV. Upper and lower horizontal lines indicate  $2 \times$  standard deviation

a better stability greatly extends the range of analytical applications and opens possibilities for online use in the field.

## References

- [http://www.johannesburgsummit.org/html/documents/summit\\_docs/plan\\_final1009.doc](http://www.johannesburgsummit.org/html/documents/summit_docs/plan_final1009.doc)
- [http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-franework/index\\_en.html](http://europa.eu.int/comm/environment/water/water-franework/index_en.html)
- Utgikar VP, Chaudhary N, Koeniger A, Tabak HH, Haines JR, Govind R (2004) *Water Res* 38:3651–3658
- Ho JW, Ho AW (1997) *Environ Toxicol Water Qual* 12: 245–248
- Madoni P, Davoli D, Gorbi G (1994) *Bull Environ Contam Toxicol* 53:420–425
- Kalvoda R (1990) *Electroanalysis* 2:341–346
- Mikkelsen Ø, Skogvold SM, Schröder KH (2005) *Electroanalysis* 17:431–439
- El-Hasani SR, Al-Dhaheri SM, El-Maazawi MS, Kamal MM (1999) *Water Sci Technol* 40:67–74
- Bond AM (1999) *Anal Chim Acta* 400:333–379
- Brainina Kh, Henze G, Stojko N, Malakhova N, Faller C (1999) *Fresenius J Anal Chem* 364:285–295
- Diederich HJ, Meyer S, Scholz F (1994) *Fresenius J Anal Chem* 349:670–675
- Tercier ML, Buffle J, Graziottin F (1998) *Electroanalysis* 10:355–363
- Wang J (2005) *Electroanalysis* 17:1341–1346
- Goodwin A, Lawrence AL, Banks CE, Wantz F, Omanović D, Komorsky-Lovrić S, Compton RG (2005) *Anal Chim Acta* 533:141–145
- Achterberg EP, van den Berg CMG, Boussemart M, Davison W (1997) *Geochim Cosmochim Acta* 61:5233–5253
- Pižeta I, Billon G, Omanović D, Cuculić V, Gamier C, Fischer JC (2005) *Anal Chim Acta* (paper available online)
- Luther III GW, Wilk Z, Ryans RA, Meyerson AL (1986) *Mar Pollut Bull* 17:535–542
- Mikkelsen Ø, Skogvold SM, Schröder KH (2005) *Electroanalysis* 17:431–439
- Borgo CA, Ferrari RT, Colpini LMS, Costa CMM, Baesso ML, Bento AC (1999) *Anal Chim Acta* 385:103–109
- Bonfil Y, Brand M, Kirowa-Eisner E (1999) *Anal Chim Acta* 387:85–95
- Cavalleri O, Bittner AM, Kind H, Kern K (1999) *Z Phys Chem* 208:107–136
- Wang J, Lu JM, Hocesvar SB, Farias PAM, Ogorevc B (2000) *Anal Chem* 72:3218–3222
- Cordon F, Ramirez SA, Gordillo GJ (2002) *J Electroanal Chem* 534:131–141
- Ensaft AA, Zarei K (2000) *Talanta* 52:435–440
- Hutton EA, van Elteren JT, Ogorevc B, Smyth MR (2004) *Talanta* 63:849–855
- Wang J, Lu J (2000) *Electrochem Commun* 2:390–393
- Kefala G, Economou A, Voulgaropoulos A, Sofoniou M (2003) *Talanta* 61:603–610
- Chi Q, Göpel W, Ruzgas T, Gorton L, Heiduschka P (1997) *Electroanalysis* 9:357–365
- Brainina KZ, Kubysheva IV, Miroshnikova EG, Parshakov SI, Maksimov YG, Volkonsky AE (2001) *Field Anal Chem Technol* 5:260–271
- Mikkelsen Ø, Schröder KH (2002) *Anal Lett* 33:3253–3269
- Mikkelsen Ø, Schröder KH, Aarhaug TA (2001) *Collect Czech Chem Commun* 66:465–472
- Mikkelsen Ø, Schröder KH (2002) *Anal Chim Acta* 458: 249–256
- Pižeta I, Billon G, Fischer JC, Wartel M (2003) *Electroanalysis* 15:1389–1396
- Tercier M-L, Parthasarathy N, Buffle J (1995) *Electroanalysis* 7:55–63
- Jiang JH, Wu BL, Cha CS, Zhai RS (1998) *Electroanalysis* 10:343–346
- Matysik FM, Gläser P, Werner G (1993) *Anal Bioanal Chem* 349:646–649
- Norouzi P, Ganjali MR, Sepehri A, Ghorbani M (2005) *Sens Actuators B* 110:239–245
- Baldo MA, Bragato C, Mazzocchin GA, Daniele S (1998) *Electrochim Acta* 43:3413–3422
- Billon G, van den Berg CMG (2004) *Electroanalysis* 16: 1583–1591
- Wieckowski A (1999) *Interfacial electrochemistry, theory, experiments, and applications*. Marcel Dekker, Basel
- Hayden BE, Hodgson A (1999) *J Phys Condens Matter* 11:8397–8415
- Abd El Rehim SS, Hassan HH, Ibrahim MAM, Amin MA (1998) *Monatsh Chem* 129:1103–1117
- Assaf FH, Zaky AM, Abd El-Rehim SS (2002) *Appl Surf Sci* 187:18–27
- Zaky AM (2001) *Br Corros J* 36:59–64
- Hansen M, Anderko K (1958) *Constitution of binary alloys* 18. McGraw Hill, New York
- Ciszowska M, Stojek Z (1999) *J Electroanal Chem* 466: 129–143
- Colombo C, van den Berg CMG (1997) *Anal Chim Acta* 337:29–40
- Bodini ME, Sawyer D (1977) *Anal Chem* 49:485–489
- Davenport RJ, Johnson DC (1973) *Anal Chem* 45:1979–1980
- Genders JD, Hartsough D, Hobbs DT (1996) *J Appl Electrochem* 26:1–9
- Cattarin S (1992) *J Appl Electrochem* 22:1077–1081
- Fedurco M, Kedzierzawski P, Augustynski J (1999) *J Electrochem* 146:2569–2572
- Fogg AG, Scullion SP, Edmonds TE, Birch BJ (1991) *Analyst* 116:573–579
- Shibata M, Yoshida K, Furuya N (1998) *J Electrochem Soc* 145:2348–2353
- Bouamrane F, Tadjeddine A, Butler JE, Tenne R, Levy-Clement C (1996) *J Electroanal Chem* 405:95–99
- Tenne R, Patel K, Hashimoto K, Fujishima A (1993) *J Electroanal Chem* 347:409–415
- Pletcher D, Poorabedi Z (1979) *Electrochim Acta* 24: 1253–1256
- Albery WJ, Haggard BGD, Jones Ch.P, Pritchard MJ, Svanberg LR (1985) *J Electroanal Chem* 188:257–263
- Fogg AG, Scullion P, Edmonds TE (1991) *Analyst* 116: 573–579
- Davenport RJ, Johnson DC (1974) *Anal Chem* 46:1971–1978
- Kvarackheliya PK, Machavariani T.Sh (1982) *Coll Czechoslovak Chem Commun* 47:2615–2619
- Krista J, Kopanica M, Novotný L (2000) *Electroanalysis* 12:199–204
- Davis J, Moorcroft MJ, Wilkins SJ, Compton RG, Cardosi MF (2000) *Analyst* 125:737–741



C. Garnier · L. Lesven · G. Billon · A. Magnier ·  
Ø. Mikkelsen · I. Pižeta

## Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes

Received: 20 January 2006 / Revised: 23 May 2006 / Accepted: 16 June 2006 / Published online: 25 July 2006  
© Springer-Verlag 2006

**Abstract** Voltammetric procedures for trace metals analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes of 25- and 125- $\mu\text{m}$  diameters have been determined. In filtered seawater samples, square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) with a frequency of 25 Hz is applied for analysis, whereas in unfiltered contaminated river samples, differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) gave more reliable results. The peak potentials of the determined trace metals are shifted to more positive values compared to mercury drop or mercury-coated electrodes, with Zn always displaying 2 peaks, and Pb and Cd inverting their positions. For a deposition step of 120 s at  $-1.1$  V, without stirring, the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode has a linear response for Cd, Cu, Mn, Pb and Zn from  $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$  for Mn) to  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $30 \mu\text{g L}^{-1}$  for Zn, Pb and  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  for Mn). Under the same analytical conditions, the 125- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode shows linear behaviour for Cd, Cu, Pb and Zn from  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$  for Cd) to  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $200 \mu\text{g L}^{-1}$  for Pb). The sensitivity of the 25- $\mu\text{m}$  electrode varied for different analytes from  $0.23 (\pm 0.5\%, \text{Mn})$  to  $4.83 (\pm 0.9\%, \text{Pb}) \text{ nA L } \mu\text{mol}^{-1}$ , and sensitivity of the 125- $\mu\text{m}$  electrode varied from  $1.48 (\pm 0.7\%, \text{Zn})$  to  $58.53 (\pm 1.1\%,$

Pb  $\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$ ). These microelectrodes have been validated for natural sample analysis by use in an on-site system to monitor Cu, Pb and Zn labile concentrations in the Deûle River (France), polluted by industrial activities. First results obtained on sediment core issued from the same location have shown the ability of this type of microelectrode for in situ measurements of Pb and Mn concentrations in anoxic sediments.

**Keywords** Voltammetry · Bare gold microelectrode · Environmental monitoring · Trace metals

### Introduction

One of the new interests in environmental analytical chemistry is the development of in situ or at least in-field measurement and monitoring in the aquatic systems, including sediments, where the sampling and the porewater extraction is quite a difficult task because of the partial or total anoxia of the medium and the difficulty in preserving it in the sample until measurement. Up to now, only electroanalytical methods offer the ability to achieve this challenge for trace metals measurements. Research in this area has progressed quickly thanks to the parallel work of several groups. Wang and co-workers [1–4] investigated the behaviour of microelectrodes (carbon fiber and gold), bare or covered with mercury, for application in remote monitoring of trace lead, copper, mercury or selenium with potentiometric stripping voltammetry as the method of choice. Luther and co-workers demonstrated that the use of mercury-plated gold microelectrodes allows the in situ determination of, among others, Mn(II), Fe(II) and S(-II) in sediment porewaters [5–10]. In the same period, Buffle and co-workers focussed their micro-captors on Ir microelectrodes also plated with mercury for Zn, Pb, Cd and Cu analysis [11–15]. In this case, a monitoring system is introduced in the water column, though the voltammetric

C. Garnier · L. Lesven · G. Billon · A. Magnier  
Equipe de Chimie Analytique et Marine UMR8013,  
Université des Sciences et Technologies de Lille,  
Cité Scientifique,  
59655 Villeneuve d'Ascq, France

C. Garnier (✉)  
Laboratoire LPTC UMR5472, Université Bordeaux I,  
33405 Talence, France  
e-mail: c.garnier@lptc.u-bordeaux1.fr

Ø. Mikkelsen  
Department of Chemistry,  
Faculty of Natural Sciences and Technology,  
7491 Trondheim, Norway

I. Pižeta  
Center for Marine and Environmental Research,  
Ruđer Bošković Institute,  
P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

measurements are not really performed in situ because of the necessity for removing oxygen from the sample before analysis. Another attempt with Ir microelectrodes with only traces of mercury was successful for Pb and Cd determination and measurements in box-core sediments [16]. Preparation for in-field measurements has been carried out on gold electrodes in acidic solutions [17, 18], solid dental amalgam electrodes [19, 20] and alloys [21]. Kirowa-Eisner's team [22–27] researched solid bare silver and gold electrodes of macro scale, contributing to a better understanding and application of underpotential deposition (UPD) effects in stripping voltammetry [28].

In this paper, a voltammetric study on 25- $\mu\text{m}$  and 125- $\mu\text{m}$  diameter gold-disk microelectrodes is presented for Cd, Cu, Hg, Mn, Pb and Zn determination with detection limits in the  $\text{nmol L}^{-1}$  range. A detailed calibration and stability study on these electrodes in seawater and polluted freshwater sampled in the River Deûle (northern France) has been performed, and an application to in-field analyses is presented and compared with inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) measurements. The same electrodes have been used in situ to analyse sediment concentrations of Mn and Pb.

## Experimental

### Equipment

In the laboratory, voltammetric measurements were carried out with a voltammetric analyser comprising a  $\mu\text{AutolabII}$  coupled to a VA663 stand (EcoChemie, Metrohm) controlled by the GPES 4.9 software. An Ag/AgCl/3 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl electrode and a carbon rod were used as the reference and the auxiliary electrode, respectively. All potential values in this paper are given versus this Ag/AgCl reference electrode. A Teflon PFA cell (Metrohm) was used to minimize sample contaminations.

In the field, a pump (CO/TECH) is used, as well as two homemade Teflon cells, a homemade reference electrode (Ag/AgCl/3 mol  $\text{L}^{-1}$  KCl in agarose matrix) and a magnetic stirrer (Radiometer). A combined microelectrode (Radiometer) linked to a pH meter (Meterlab PHM210, Radiometer) is used to measure the sample pH. An ICP-MS (X Series, Thermo Elemental) was used in a clean room to measure the total dissolved metal concentrations.

### Reagents

Standard solutions (100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 1, 10 and 100  $\text{mg L}^{-1}$  of Cd, Cu, Hg, Mn, Pb and Zn) were prepared by dilution of 1,000  $\text{mg L}^{-1}$  metal solutions (CertiPur, Merck: nitrate salts in  $\text{HNO}_3$ ) in Milli-Q water (Milli-Q Plus apparatus, Millipore, resistivity 18.2  $\text{M}\Omega \text{ cm}$ ). All other reagents ( $\text{HNO}_3$ , KOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) are of analytical grade. Gold wires used to design the microelectrodes (diameter 25- and 125- $\mu\text{m}$ , purity 99.99 %) were obtained from Goodfellow Company (UK).

Voltammetric measurements were performed in marine and river water samples. Unpolluted seawater was sampled in the Authie Bay (northern France), filtered at 0.45- $\mu\text{m}$  and stored in dark at 4 °C so as to minimize the development of organisms. On the other hand, river water was sampled in the River Deûle (North of France), just upstream from the former highly polluting metal industry factories. As the final goal of this study is to use the microelectrodes in situ at the water–sediment interface in aquatic river systems, this second sample was stored without any treatment in the dark at natural pH (i.e. 8.1) and at ambient temperature.

Dissolved trace metal concentrations in both natural samples were measured by ICP-MS after filtration and  $\text{HNO}_3$  acidification.

### Gold-disk microelectrode preparation

The protocol used for microelectrode preparation was based on that developed by Nyholm and Wikmark [29] and more recently by Billon and van den Berg [30].

Briefly, one extremity of a 4- to 5-cm gold wire (25- or 125- $\mu\text{m}$  diameter) is attached to a shielded electrical copper wire using silver epoxy. The second extremity is heat-sealed in a polyethylene pipette tip (200  $\mu\text{L}$ ) by using a homemade tubular oven (diameter ca. 1 cm) at 500 °C. A second tip enclosing the electrical wire is stuck to the first one with a non-conductive epoxy glue, leaving out the copper wire contact.

An electroactive gold-disk surface is obtained by polishing the heat-sealed extremity with different sand papers and subsequently with diamond paste (diameter 1  $\mu\text{m}$ ) to a mirror finish. The surface of the gold microelectrode is checked after every polishing step with an optical microscope (Reichert, Austria) at magnification from 110 $\times$  to 320 $\times$ .

In order to clean the gold surface, the microelectrode was rinsed under ultrasound for 60 s, first in ultra-pure ethanol, then in a 10% ultrapur  $\text{HNO}_3$  solution and finally in Milli-Q water. To validate all the preparation steps, the microelectrode response is checked by using cyclic voltammetry: 10 cycles from 0.65 V to  $-1.1$  V (i.e. the working potential window for electrochemical measurements on our gold micro-surfaces) were performed in seawater at a rate of 0.1  $\text{V s}^{-1}$ . The electrode response indicating a good manufacture is generally characterised by voltammograms displaying no hysteresis between the cycles and two oxygen reduction waves which must disappear after  $\text{N}_2$  purging.

### Voltammetric parameters

Trace metals analysis was carried out using either square wave or differential pulse anodic stripping voltammetry (SWASV or DPASV), depending on the signal stability (see “[Results and discussion](#)”). Samples were purged with  $\text{N}_2$

before each measurement due to the high sensitivity of a gold electroactive surface towards oxygen.

The voltammetric parameters were first optimised to improve the sensitivity and the reproducibility of the measurements. These parameters are summarized in Table 1. Overall, a 120-s deposition time was chosen to obtain a good compromise between the detection limit and the duration of the experiment. In addition, before the accumulation step, a 30-s conditioning step at 0.65 V is used to clean the surface of the electrode, i.e. to keep it electroactive. The microelectrode was kept on a potential of 0.65 V between each measurement.

## Results and discussion

Applications of in situ measurements and determinations of electroactive species of trace metals are envisaged either in seawater or in river water matrices and their corresponding sediments. As in situ determinations exclude standard addition methods, but rather rely on calibration lines, experiments for the characterisation and calibration of the homemade microelectrodes were classified by the matrix of the investigated solution in order to minimize the quantification errors.

### Filtered seawater sample

Unlike spectroscopic techniques (e.g. ICP-MS, AAS and GFAAS) electrochemical analyses are not really affected by the complex seawater matrix, which even could simplify the metal speciation by formation of chloride–metal compounds. In addition, the high ionic strength ( $I \approx 0.5$ ) coupled to the buffer capacity that is linked to the presence of hydrogeno-carbonates ensures stable conditions during measurements [31]. Unlike the spectroscopic techniques which directly measure total metal concentrations, electro-

chemical techniques can distinguish the labile metal fraction, sum of free and inorganically bound metal, which is more available for the biota than the metal fraction complexed by organic compounds. Moreover, as our aim is to use microelectrodes in natural systems, it appears more realistic to perform experiments in marine samples than in obviously simpler artificial ones. For all these reasons, the microelectrode suitability for trace elements analysis has been tested in filtered seawater sample.

The first step was to determine which elements could be detected by the prepared electrodes and to locate their corresponding peak potentials.

### 25- $\mu\text{m}$ gold-disk microelectrode

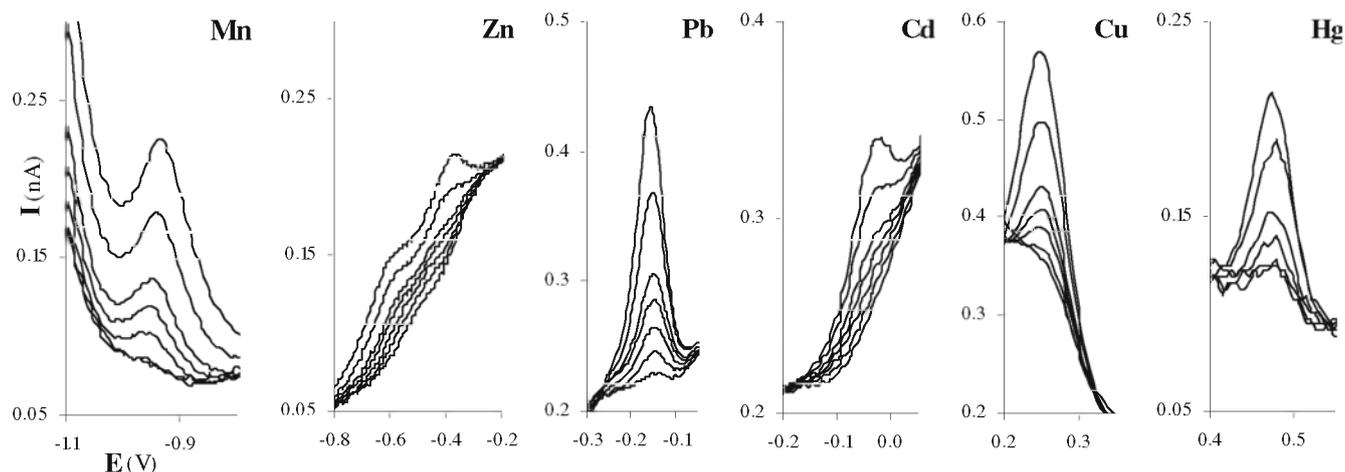
*Calibration* Mn, Zn, Pb, Cd, Cu and Hg peaks obtained by SWASV with the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode are shown in Fig. 1 for successive additions of standard solutions in filtered seawater at natural pH. These 6 trace metals could thus be analysed in natural waters with different sensitivities. In spite of very low current scale (peaks height lower than 0.01 nA for the first additions), for a 120-s deposition time without stirring the signal to noise ratio allows analysis of metal concentrations below 1  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Compared to classical measurements carried out on mercury or liquid amalgam surfaces, all the peak potentials observed for the different metals deposited on the gold microelectrode are shifted to more positive values. In fact, the linear dependence of current on concentration of monolayer forming, with the effect of UPD, is used ([28] and references cited therein). This shift allows easier analysis of Mn and Zn at natural pH. Moreover, the order of Pb and Cd oxidation peaks is swapped compared to mercury electrodes (which matches with the results of Bonfil et al. [27]), which may be due to different gold–metal affinities. These two peaks are quite close, and in the case of high concentrations of both metals, it could complicate their analysis. Zn is characterised by two successive peaks. The presence of two peaks for zinc can be explained by either a difference between the stability of the Au–Zn monolayer and the other subsequent Zn–Zn deposits, or from stepwise oxidation, or from quasi-reversible electrode reaction with two waves as is possible for certain values of  $\alpha$  (electron transfer coefficient) [32], which could be a subject of another investigation.

To calibrate the microelectrode over a wide concentration range, additions of the 6 metals were carried out from 0.2 to 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  (to 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Mn) in a decade mode [33]. For each addition, the SWASV measurements were repeated twice. As the baseline did not significantly change with time during the experiments, mathematical treatment consisted in subtracting the blank curve (which here represents the average of 3 successive voltammograms obtained in seawater before any metal addition) from the obtained voltammograms. Subsequently, the peak height and/or area are determined using a linear baseline. Concerning Zn, the area of the sum of the two peaks and

**Table 1** Optimised voltammetric parameters for Zn, Cd, Pb, Cu, Mn and Hg analysis in seawater sample by SWASV and DPASV techniques

	SWASV	DPASV
Purge	30 s	30 s
Accumulation step		
Conditioning potential	0.65 V	0.65 V
Conditioning time	30 s	30 s
Deposition potential	−1.1 V	−1.1 V
Deposition time	120 s	120 s
Equilibration time	5 s	5 s
Measuring step		
Potential window	−1.1 to 0.65 V	−1.1 to 0.65 V
Frequency	25 Hz	/
Step potential	5 mV	10 mV
Amplitude	20 mV	75 mV
Modulation time	–	0.05 s
Interval time	–	0.60 s



**Fig. 1** Evolution of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  peaks measured with the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode using SWASV without stirring for different additions of standard solutions in

filtered and deaerated seawater sample (Mn: 1, 2, 5, 7.5, 10, 15 and 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Zn, Pb, Cd, Cu, Hg: 1, 2, 3, 4, 5, 7.5 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ )

the height of the more positive one were determined. At low concentrations, due to Mn and Cu peaks shape, i.e. position in the steep baseline, it was not possible to correctly integrate and determine the area of these peaks, only their height. The obtained results, i.e. the slopes of the calibration lines representing the sensitivity of the measuring systems, are summarized in Table 2 (data for peak areas are not shown), and the calibration of Pb is shown as an example in Fig. 2. For each metal, the linearity range is determined by the detection limit (i.e. the lowest concentration leading to a measurable and repetitive peak) and the upper concentration limit, above which the microelectrode response is no longer linear, caused by the saturation of the electrode surface. The response of the 25- $\mu\text{m}$  microelectrode for Hg (peak potential 0.42 V), although linear ( $R^2$  0.995) from 0.5 to 20  $\mu\text{g}_{\text{Hg}} \text{L}^{-1}$  is not shown in this paper due to its difficult reproducibility. This phenomenon is certainly due to the formation of a strong Au amalgam [34], leading to a Hg coating of the gold surface that changes its reactivity, making it inappropriate for DPASV and SWASV techniques, in contrast to stripping chronopotentiometry [18].

The results indicate that the sensitivity when considering peak height (expressed in  $\text{A L mol}^{-1}$ ), decreases in the following order: Cu, Pb, Zn, Cd and Mn. Yet, except for Mn, all these trace metals are detectable at concentrations as low as 0.2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (1–3  $\text{nmol L}^{-1}$ ) and up to 20–30  $\mu\text{g L}^{-1}$

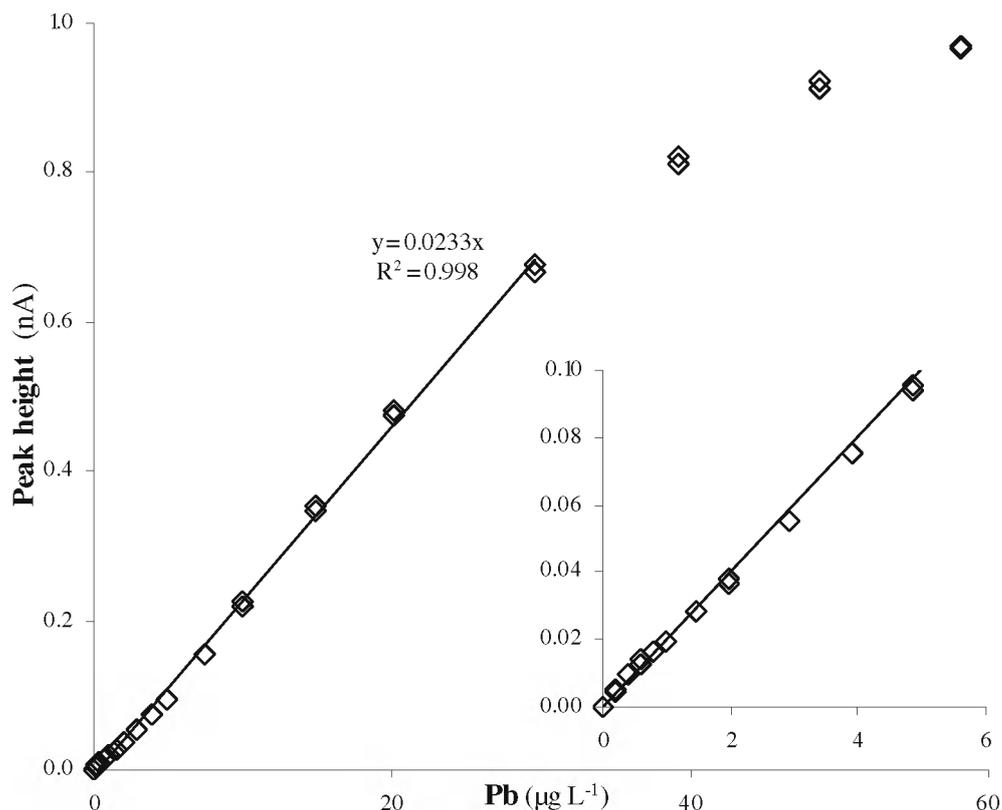
(150–460  $\text{nmol L}^{-1}$ ) with linearity coefficient ranging between 0.996 and 0.999. Similar experiments were carried out in UV-digested seawater samples, but have not shown any relevant differences in voltammogram shape and peak evolutions (data not shown). This is probably due to the low concentrations of natural organic matter found in marine waters, and the quite high metal concentrations added, when compared to the concentration present at first, resulting in a low metal fraction in the form of inert organic compounds (i.e. a low metal complexing capacity).

Compared to previous results obtained with the mercury-plated gold wire and the disk electrodes (both of 25- $\mu\text{m}$  diameter) [30], the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode presented here showed a poorer detection limit for Pb than the gold/mercury-wire (0.07  $\text{nmol L}^{-1}$ ) but a much better detection limit than the gold/mercury-disk (10  $\text{nmol L}^{-1}$ ), in spite of a lower deposition time (120 s compared to 300 s). So, a bare gold surface seems to be more sensitive to trace metals than a similar one plated with mercury, while during the accumulation step there is no formation of amalgam and diffusion into the body of the electrode, which in turn might not be depleted in the stripping step. The comparison of Pb sensitivities normalized to the exposed electroactive surface area (gold disk 9.8  $\text{A L mol}^{-1} \text{mm}^{-2}$ , gold/mercury-wire and disk 6  $\text{A L mol}^{-1} \text{mm}^{-2}$  [30]) confirmed this assumption. On

**Table 2** Results of the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode calibrations for  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in seawater sample applying SWASV (all the potential values are given versus the Ag/AgCl, [KCl]=3 mol  $\text{L}^{-1}$  reference electrode)

	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu
Linearity ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1–80	0.2–30	0.2–30	0.2–20	0.2–20
Peak potential (V)	−0.93	−0.57 and −0.34	−0.15	−0.02	0.25
Sensitivity ( $\text{A L } \mu\text{g}^{-1} \times 10^{12}$ )	4.2	7.0	23.3	8.8	27.9
Sensitivity ( $\text{A M}^{-1} \text{mm}^{-2}$ )	0.05	0.9	9.8	2.0	3.6
Sensitivity standard deviation (%)	0.5	1.2	0.9	0.6	0.5
$R^2$	1.000	0.996	0.998	0.999	0.999

**Fig. 2** Calibration of the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode for Pb up to  $60 \mu\text{g L}^{-1}$

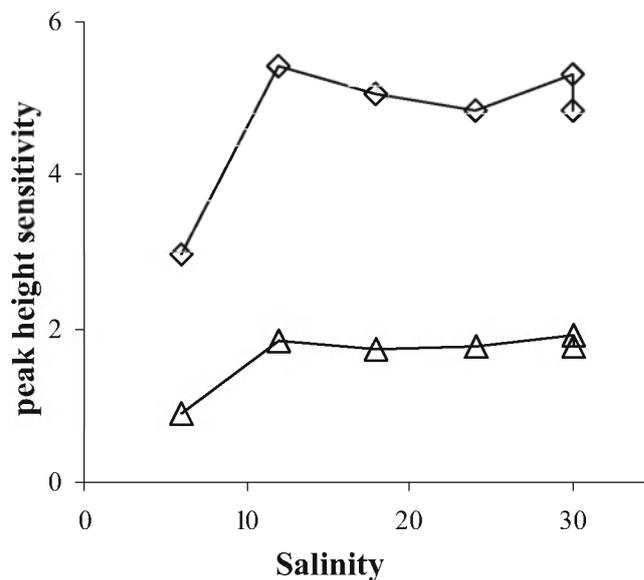


the other hand, the saturation during the accumulation step occurred at a lower concentration with the gold-disk microelectrode. This is due to the difference in the electroactive geometry, which is a volume in the mercury plated microelectrode and only a monolayer surface in the bare gold one. However, detection limits obtained with the bare gold microelectrodes are low enough to determine trace metal concentrations in heavily polluted aquatic systems like waters or interstitial waters from several rivers in northern France.

Calibration of the microelectrode was also carried out by DPASV. DPASV measurement peaks, although less noisy than SWASV ones, are less sensitive and so lead to a more difficult determination of trace metal concentrations below  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Coupled with the higher duration of DPASV measurements, SWASV was chosen as the most convenient technique for trace metals analysis in marine waters using this type of microelectrode.

**Effect of salinity** Variations of Cu and Pb sensitivities were studied as a function of salinity by dilution of the seawater sample with milli-Q water. Results obtained are depicted in Fig. 3. The observed variations seemed independent of the analysed metal. For a salinity range from 30 to 12, the microelectrode sensitivity is quite constant (variation below 6%). At the salinity value of 6, the sensitivity diminished by a factor close to 2. Moreover, the baseline, the peak shapes and the peak positions are really modified (data not shown) but always remain repeatable. As an addition of NaCl or NaNO<sub>3</sub> to the solution did not bring the signals to the initial shape and sensitivity, this

phenomenon should not only be attributed to a drop of the ionic strength but also to metal speciation modifications, mainly controlled by inorganic anions and leading to variations of their electrochemical labilities and so to variations of their behaviour at the gold surface. Therefore, trace metal analysis in river water should need some



**Fig. 3** Sensitivity variations of Cu (triangles) and Pb (diamonds) (expressed in  $\text{A L mol}^{-1} \times 10^3$ ) versus salinity. Experimental setup as in Fig. 1

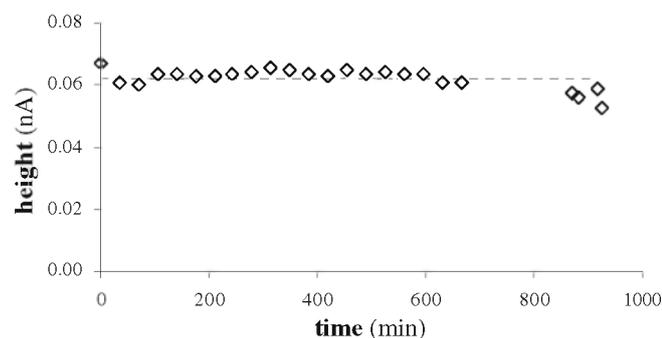
modifications of the voltammetric parameters from those optimised for marine waters.

**Electrode stability in time** As the aim of this work is to prove the suitability of the gold microelectrodes for the monitoring of trace metals concentrations in natural systems, their stabilities were studied over a long period. The seawater sample with  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  of Pb was analysed for 16.5 h. Evolutions of Pb peak heights are depicted in Fig. 4. Compared to the average values (dotted line), measurements did not show any important variations (standard deviation inferior to 5%) and so confirmed the ability of this type of microelectrode for extended in situ analysis.

### 125- $\mu\text{m}$ gold-disk microelectrode

Calibration of the 125- $\mu\text{m}$  microelectrode for Zn, Pb, Cd and Cu was carried out by applying SWASV in seawater samples using a similar procedure as for the 25- $\mu\text{m}$  electrode. As predicted by the theory and the preliminary results, which showed that concentration limits of saturation were higher for the 125- $\mu\text{m}$  microelectrode than for the 25- $\mu\text{m}$  one (surface ratio of the two electrodes is 25), the analysed range of metal additions was extended to  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ . The obtained results are summarized in Table 3.

Peak positions of the 4 studied metals are not modified by the use of this larger gold-disk surface. Compared to the results obtained with the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk, for all the studied metals, the linearity range is shifted to higher concentrations by one order of magnitude (i.e. from 0.2 to  $30 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$  for the 25- $\mu\text{m}$  electrode, and from 1 to  $200 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$  for the 125- $\mu\text{m}$  electrode). The analysed peaks are higher, and so easily measurable by voltammetric equipment, leading to higher sensitivity values. It has to be pointed out that this increase of sensitivity depends on the metal, ranging from a factor of 2 (Pb) to 7.5 (Zn) for the peak height (see Tables 2 and 3). Calibration lines of the 25- $\mu\text{m}$  and 125- $\mu\text{m}$  microelectrodes for Pb are compared in Fig. 5. In this figure, the peak heights have been normalised to surface area of the electrodes and so expressed in  $\text{A mm}^{-2}$ . These results showed that for the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk the definition of the Pb peak is easier.



**Fig. 4** Time variations of Pb peak height measured by SWASV (diamonds peak height, dotted line peak height average value) in seawater sample with  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  of Pb. Experimental setup as in Fig. 1

**Table 3** Results of the 125- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode calibrations for  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in seawater sample by applying SWASV (all the potential values are given versus the Ag/AgCl,  $[\text{KCl}]=3 \text{ mol L}^{-1}$  reference electrode)

	Zn	Pb	Cd	Cu
Linearity ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1–100	1–200	5–100	–100
Peak potential (V)	–0.58 and –0.37	–0.15	–0.02	0.25
Sensitivity ( $\text{A L } \mu\text{g}^{-1} \times 10^{12}$ )	22.6	282.5	68.8	334.6
Sensitivity ( $\text{A M}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ )	0.12	4.8	0.63	1.7
Sensitivity standard deviation (%)	0.7	1.1	1.1	0.9
$R^2$	0.999	0.996	0.998	0.997

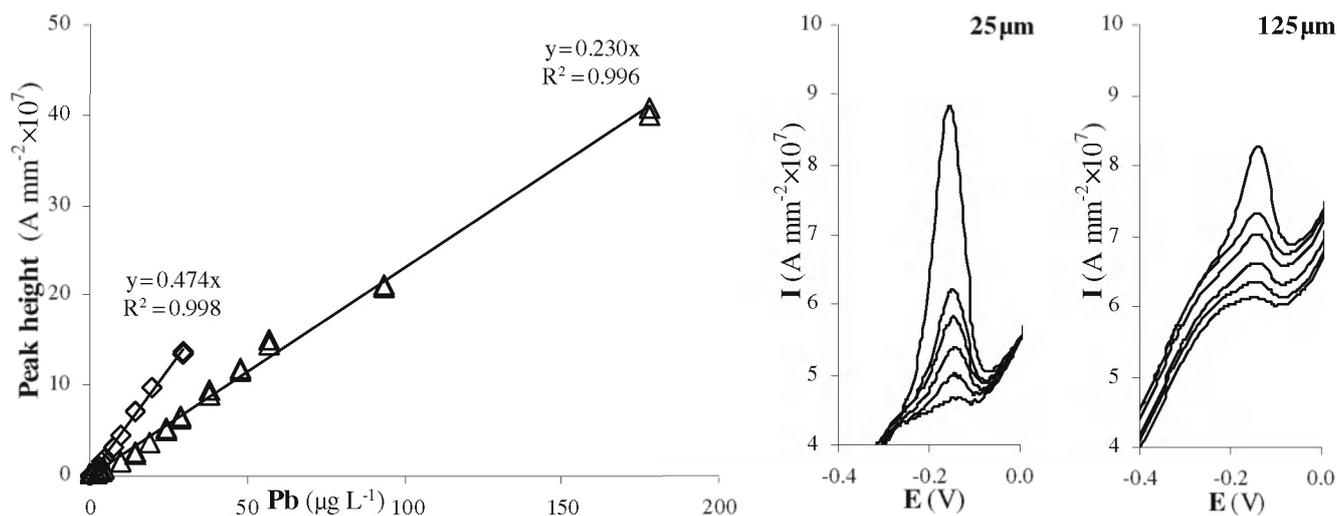
Moreover, as expected, for the smaller electroactive area the sensitivity normalized to the electrode surface is higher (for Pb,  $9.8 \text{ A L mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$  versus  $4.8 \text{ A L mol}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ , for the 25- $\mu\text{m}$  and the 125- $\mu\text{m}$  electrode, respectively) [35].

So, the 125- $\mu\text{m}$  microelectrode could be used to study more polluted samples, as for example sediments, necessitating more robust equipment for analysis.

### Unfiltered river samples

The River Deûle is well known for its high degree of metal pollution in water column as well as in sediments, as a result of the intensive industrial activities [36]. Total dissolved metal concentrations in the water sampled on 16 June 2005 were measured by ICP-MS after sample filtration and acidification. Results obtained are  $0.30 \pm 0.02 \mu\text{g}_{\text{Cd}} \text{L}^{-1}$ ,  $1.60 \pm 0.08 \mu\text{g}_{\text{Cu}} \text{L}^{-1}$ ,  $4.0 \pm 0.2 \mu\text{g}_{\text{Mn}} \text{L}^{-1}$ ,  $4.8 \pm 0.3 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$  and  $30 \pm 2 \mu\text{g}_{\text{Zn}} \text{L}^{-1}$ . Considering these values, analysis carried out in the River Deûle samples has focussed on the measurements of Cu, Pb and Zn.

As observed before, in samples with low salinity such as river water, voltammograms are quite different from the marine ones. Moreover, an adsorption of organic compounds occurred, as indicated by a peak in the first cathodic scan of the cyclic voltammetry procedure. With time, this adsorption greatly modifies the sensitivity of the gold electroactive surface, leading to incorrect measurements. From the cyclic voltammogram in seawater sample (data not shown), it is possible to define the sign of the surface charge as negative below 0.1 V and positive above. As the standby potential defined in our experiments to clean the surface is 0.65 V (see Table 2), the electroactive surface is kept positive, which facilitates the adsorption of organic matter that is globally negative at natural pH, since it is mostly deprotonated [31]. The solution adopted to minimize the interaction of organic matter on measurement consists in keeping the electrochemical cell off between two measurements, allowing the electrode to position to the potential of the solution (open circuit potential) and by just maintaining a conditioning step of 30 s at +0.65 V. This led



**Fig. 5** Comparison of **a** the 25- $\mu\text{m}$  (diamonds) and 125- $\mu\text{m}$  (triangles) gold-disk microelectrode calibration lines (additions in decade mode from 0 to 200  $\mu\text{g L}^{-1}$  of Pb) and **b** peaks shapes (additions 1, 2, 3, 4, 5 and 10  $\mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$ ) measured in seawater sample with SWASV

to a clear attenuation of this undesirable adsorption, giving correct voltammetric analysis of unfiltered river sample within the time of measurement.

### Calibration

The 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode was calibrated in the unfiltered river sample, applying SWASV and DPASV techniques for Cu, Pb and Zn, by standard additions from 1 to 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  (to 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Zn) in a decade mode. Owing to the baseline stability, the mathematical treatment of the obtained voltammograms was similar to that used for the seawater sample. The results obtained for DPASV are summarized in Table 4. Zn, Pb and Cu peaks are depicted in Fig. 6 for successive additions of standard solutions in unfiltered sample at natural pH.

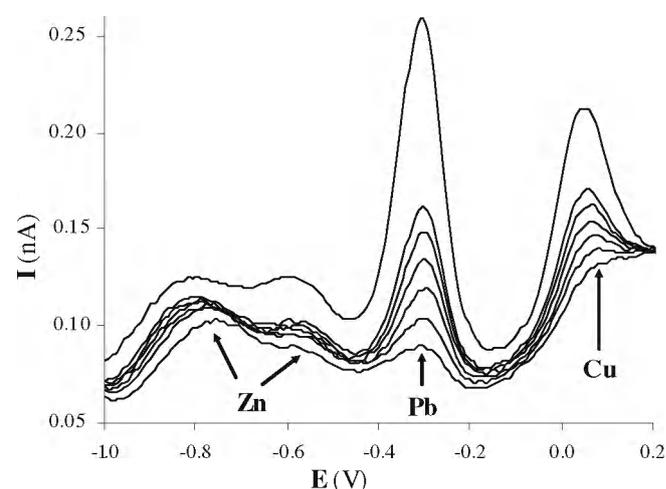
The signal stability proved the ability to use the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode for analysis of these 3 trace metals in a complex medium such as this unfiltered polluted river water. Regarding the shape of the voltammograms obtained in the pure sample, prior to standard additions (see Fig. 6, lowest scans), peaks corresponding to

**Table 4** Results of the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode calibrations for  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in an unfiltered river sample by applying DPASV (all the potential values are given versus the Ag/AgCl, [KCl]=3 mol  $\text{L}^{-1}$  reference electrode)

	Zn	Pb	Cu
Linearity ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0–25	10–20	0–20
Peak potential (V)	–0.87 and –0.60	–0.30	0.03
Sensitivity ( $\text{A L } \mu\text{g}^{-1} \times 10^{12}$ )	2.0	23.7	8.9
Sensitivity ( $\text{A M}^{-1} \text{mm}^{-2}$ )	0.2	10.0	1.1
Sensitivity standard deviation (%)	6.5	1.9	0.6
$R^2$	0.984	1.000	0.999

the 3 metals are clearly detectable and could be analysed after calibration of the microelectrode. Their peak potentials were shifted to more negative values by 110–280 mV, when compared to seawater matrix. This indicates the existence of more inert complexes.

Considering the complexity of the analysed solution and particularly the existence of binding organic compounds and adsorptive particles, some chemical forms of these 3 metals—named inert ones—might not be analysable by voltammetry. Indeed, the fraction of metal measurable by a voltammetric technique, referred to as labile, usually corresponds to the sum of free metal, labile inorganic complexes and some organic ones. In this sense, during additions of standard metal solutions, a concave curvature in the microelectrode response (i.e. area or peak height versus added metal concentration) means that the added



**Fig. 6** Evolution of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  peaks measured by DPASV without stirring for different additions of standard solutions in unfiltered and deaerated river sample (Zn 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 and 25  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; Pb, Cu 0, 1, 2, 3, 4, 5 and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Working electrode 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode

metal is inertly complexed. At the end of the curve, a linear section allows determination of the microelectrode sensitivity [33]. In contrast, if the microelectrode response is linear over the whole concentration range scanned, the analysed metal should only be in the labile forms. For Cu, the microelectrode response is linear up to saturation ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$  of added metal). This metal seems to be only bound by inorganic and organic labile ligands, at least in the sensitivity range of the electrode. It is probable that the strongly complexed Cu is one or two orders of magnitude lower than the first standard addition ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and thus covered by noise. So, Cu concentrations measured by the microelectrode should be quite close to the total ones measured by ICP-MS. In contrast, although the response of Pb seems linear below  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  of added Pb (see Fig. 6), a curvature appears at higher concentrations, which indicates that Pb is not fully labile but partially complexed by inert organic ligands or adsorbed on particles. Above  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , the microelectrode response remains linear, allowing the determination of its sensitivity. In the case of Zn, the microelectrode response is quite similar to that obtained with Pb, although the identification of the curvature is more complicated. So, for Pb and Zn, the concentrations determined by voltammetry should be lower than the total ones, corresponding to labile and a priori more bioavailable fractions.

Zn and Cu sensitivities obtained in this sample (see Table 4) are lower by a factor close to 2 compared to the sensitivities obtained using DPASV (data not shown) in the seawater sample. Sensitivities for Pb is increased by a factor close to 2. These differences were not further investigated but confirm the necessity to calibrate the microelectrode for each type of water analysed.

Comparison of the results obtained by SWASV and DPASV showed that DPASV leads to more repeatable and less noisy signals, albeit less sensitive. This may be due to the presence of natural organic compounds and particles which interact with trace metals, a phenomenon which could disturb a rapid reoxidation step as in SW mode. DPASV was therefore chosen for the monitoring measurements carried out on river samples.

Initial concentrations of Cu, Pb and Zn were determined from the voltammograms obtained from the sample prior to standard addition of metal ions. Results obtained are  $1.70 \pm 0.01 \mu\text{g}_{\text{Cu}} \text{L}^{-1}$ ,  $0.70 \pm 0.01 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$  and  $20.4 \pm 1.3 \mu\text{g}_{\text{Zn}} \text{L}^{-1}$ . As expected, Cu concentration measured by voltammetry is close to the total one measured by ICP-MS, whereas fractions analysed for Pb and Zn are respectively 80% and 30% lower than total concentrations in the sample.

#### *Dissolved trace metals in the River Deûle*

Some modifications of the electrochemical equipment were carried out for the monitoring experiments. Due to the high microelectrode sensitivity toward oxygen, samples have to be deaerated before their voltammetric analysis. So, measurements have not been carried out directly in the river, but by means of a homemade transportable

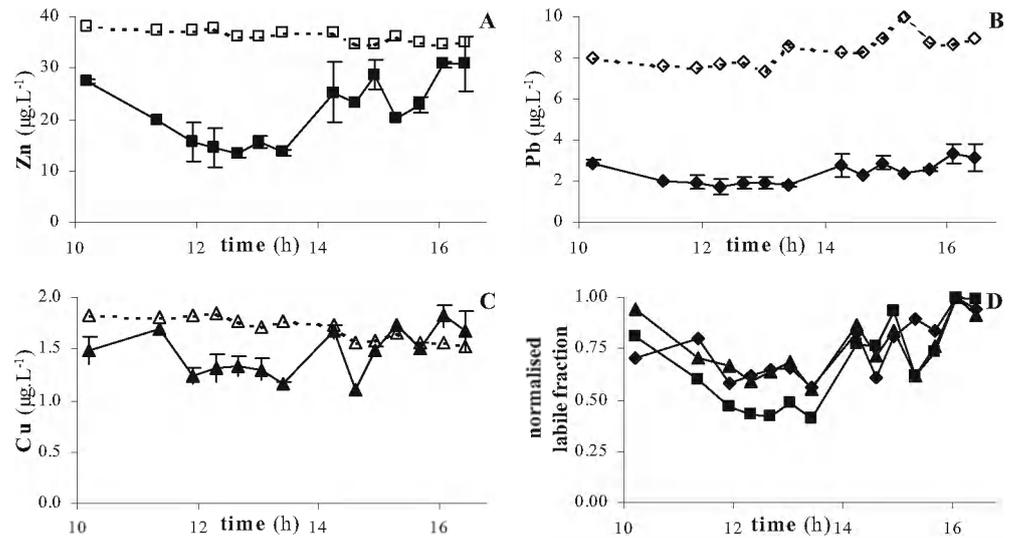
measurement system placed in the boot of a car, parked near the River Deûle. A pump (CO/TECH) immersed in the river feeds two on-line homemade Teflon cells (average internal volume 65 mL). The first cell is used to perform pH measurements. The second cell is used to perform voltammetric measurements with the  $25\text{-}\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode. Homemade reference electrode (Ag/AgCl/3M KCl in agarose matrix) and auxiliary electrode (Pt wire) are devised to minimize their sizes compared to the commercial ones, and to be usable for analysis in sediments. These 3 electrodes are connected to the  $\mu\text{AutolabII}$  electrochemical instrument, controlled by the GPES 4.9 software installed on a laptop. Both cells are slowly but continuously stirred (magnetic stirrer, Radiometer) to prevent the sedimentation of particles. Continuous stirring of the on-line cells has not led to either significant increase of the noise of the signal, nor noticeable increase of the DPASV peaks, and so is not to be compared with classical stirring in the voltammetric cell used in the laboratory which affects the rate of reduction at the electrode. A measurement sequence, carried out on a (new) river sample, consists in: (i) rinsing the cells for 5 min with the solution from the immersed pump, (ii) stopping the pump-flow and purging the solution in both cells for 10 min, (iii) stopping the purge and performing 2 cyclic voltammetry sequences to clean the gold-disk surface and checking the absence of oxygen, (iv) performing a DPASV analysis with the 30-s purge before each measurement (deposition time 120 s).

This system was used to monitor Cu, Pb and Zn concentrations in the River Deûle (just upstream of the metal industry factories), for 6.5 h on 21 July 2005. During that period, 15 samples were taken and studied. For each sample, 20 mL was filtered and acidified for ICP-MS measurements. The measured pH values ranged between 7.7 and 8.0, and were not modified by purging.

The DPASV measurements for each sample were repeated twice. The voltammograms were more noisy than those obtained in the laboratory, an expected phenomenon considering the conditions of on-site measurements, and so have necessitated the use of a Savitzky–Golay smoothing function (GPES 4.9 software, EcoChemie) before the determination of Cu, Pb and Zn peaks. Considering the baseline shape and the peaks positions, very close to those obtained during the calibration step, the sensitivities summarized in Table 4 have been used to calculate Cu, Pb and Zn concentrations. These values are displayed in Fig. 7 and compared to the ICP-MS results.

Total metal concentrations measured by ICP-MS were higher than those measured on 16 June 2005. This could be explained by the strong wind observed on that day, blowing in the opposite direction to the flow, which could more polluted waters coming from metal industry factories site move upstream. Over the 6.5 h, total Zn (Fig. 7a) and Cu (Fig. 7c) concentrations decreased (respectively from 38 to  $35 \mu\text{g}_{\text{Zn}} \text{L}^{-1}$  and from  $1.9$  to  $1.5 \mu\text{g}_{\text{Cu}} \text{L}^{-1}$ ), while total Pb (Fig. 7b) concentrations increased (from  $7.5$  to  $9.1 \mu\text{g}_{\text{Pb}} \text{L}^{-1}$ ).

**Fig. 7** Variations in time of **a** Zn, **b** Pb and **c** Cu concentrations measured by DPASV in the River Deûle on 21 July 2005. **d** Variations in time of the normalized Zn, Pb and Cu labile fractions (see explanation in the text). (solid line DPASV average values and standard deviation, dotted line ICP-MS values, squares Zn, diamonds Pb, triangles Cu)



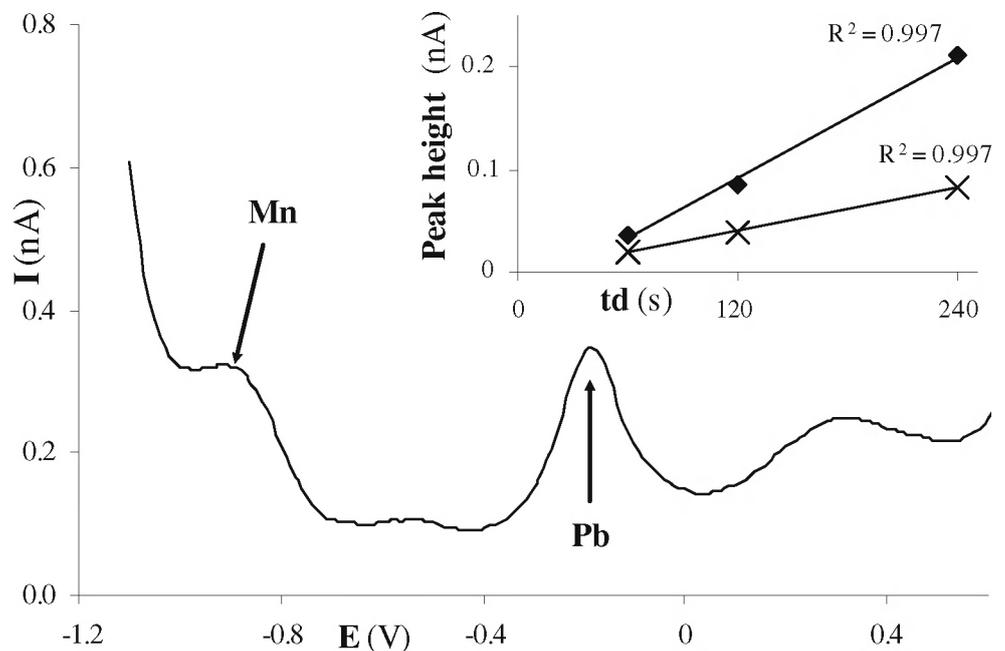
As expected for Cu, the labile concentrations measured by the microelectrode are closer to the total ones than in the case of Zn and Pb. Indeed, the average labile fractions (i.e.  $F_M = M_{\text{labile}}/M_{\text{total}} \times 100$ ) of Zn, Pb and Cu are 60%, 29% and 87%, respectively. These labile fractions appear to fluctuate (see in Fig. 7a,b and c the labile metal concentrations variations versus the total ones) and to be independent of the total metal concentrations. When these fractions are normalized to their maximal values (i.e.  $F'_M = F_M/F_M^{\text{max}}$ ), as depicted in Fig. 7d, they show a similar tendency, even for Cu. These could indicate that the reactivity of the system (i.e. interactions of organic compounds and particles with the analysed trace metals): (i) is different in the absolute between the 3 metals, as the amplitude of the labile fraction ranges from 20% to 100% depending on the metal, (ii) varies independently of the total metals concentrations, and (iii) its time variation is

quite similar for the 3 metals. On this subject, it has to be pointed out that the period in which the metal fraction as inert forms is maximum (Fig. 7d), corresponds to the classical time of high biologic activity. But, to confirm or reject this relationship, additional experiments should be carried out.

This experiment has shown the ability of the gold-disk microelectrodes for the monitoring of dissolved trace metals in a polluted aquatic environment, without filtration of the samples. The metal concentrations measured by this technique are not the total dissolved ones, like those determined by ICP-MS, but labile ones corresponding to the fraction of metal not bound by inert organic compounds or particles, a fraction which is a priori more bioavailable for the biota.

Finally, in order to prove that in situ analysis is really possible in complex and abrasive media with such a gold

**Fig. 8** Voltammogram obtained at 0.5-cm depth in a sediment sampled just upstream from the former Metaleurop smelter plant (DPASV, deposition time 240 s). Inset: variation of  $\text{Pb}^{2+}$  (diamonds) and  $\text{Mn}^{2+}$  (x) peak heights, measured by DPASV, as a function of the deposition time (60, 120 and 240 s)



microelectrode, a preliminary study was carried out in a sediment. For that purpose a sediment core was sampled in the Deule Canal, just upstream from the former Metaleurop smelter plant. About 3 cm of the overlaying water was also kept to avoid any disturbance at the interface. Reference electrode and counter electrode were introduced directly into the water and the 25- $\mu\text{m}$  gold-disk microelectrode was carefully introduced into the sediment using a micromanipulator. Since oxygen is consumed in the first 2 mm under the sediment–water interface (personal data, not shown here, obtained with an  $\text{O}_2$  microsensor, Unisense) due to bacterial activities, deployment of the gold microelectrode does not suffer from broad oxygen reduction waves at deeper depths. Figure 8 displays a typical voltammogram in the sediment for a deposition time of 240 s. The presence of  $\text{Mn}^{2+}$ , probably associated with inorganic ligand [30], is bound to the reduction of manganese hydroxides(III/IV) by the bacterial activity, which consumes these species as electron acceptors for the degradation of organic matter. The presence of lead at high concentration level ( $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) was also detected using this microelectrode. Metaleurop, a former Zn and Pb smelting plant, had indeed dramatically polluted this zone: lead is present up to 1% in the sediment, just in front of the discharge banks [37].

Concentrations of manganese ( $175 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and lead ( $18 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) were estimated by using ex situ calibration curves carried out in the river water medium. However, under these conditions, the calculation of the true concentration, assuming first of all that the oxidation peak is bound to the studied metal, remains a complex problem. To partly solve such difficulties, several voltammograms have been recorded in the sediment by varying the deposition time (Fig. 8, inset). This experiment at least allows one to check if the peaks height is a linear function of the deposition time. Sediment is a non-well-defined system made of particles and water, in which adsorption of organic compounds, minerals colloids and clusters (as for instance FeS) at the surface of the electrode may lead to a non-defined current or, even worse, a blocking of the electrode might occur. This experiment has pointed out that the redissolution peaks at  $-0.9 \text{ V}$  and  $-0.17 \text{ V}$  can be attributed to manganese and lead species, respectively. But it also appears that the peak detected at  $-0.55 \text{ V}$  is not a sure proof of the presence of labile zinc in the porewater.

## Conclusion

Homemade bare gold-disk microelectrodes of 25- $\mu\text{m}$  and 125- $\mu\text{m}$  diameter have successfully replaced mercury and mercury-coated electrodes in adapted voltammetric procedures for trace metals analysis in polluted natural waters. Calibration curves were performed in seawater and in river water samples, the SWASV method being more appropriate for seawater matrix and DPASV for river water. Compared with a mercury electrode, the oxidation peak potentials of Mn, Zn, Pb, Cd, Cu and Hg are shifted to more positive values, having analytical linearity range from

$0.2 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  and from  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  to  $200 \mu\text{g L}^{-1}$  for the 25- $\mu\text{m}$  and 125- $\mu\text{m}$  electrode, respectively, depending on the analysed metal. The electrode sensitivity varied from 0.23 to 4.75  $\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$ , and from 1.48 to 58.53  $\text{nA L } \mu\text{mol}^{-1}$  for the 25- $\mu\text{m}$  and 125- $\mu\text{m}$  electrode, respectively, depending on the analysed metal and should be determined in any significantly different sample matrix. When compared with the same electrode coated with mercury, this bare gold-disk surface appears to be more sensitive.

The electrodes were successfully applied in an on-site monitoring system to determine and follow the labile concentrations of Cu, Pb and Zn in polluted river water. Due to the drawback of its high sensibility to oxygen, this electrode should be appropriate for in situ measurements in anoxic conditions like those found in sediments, as proved by the preliminary study undertaken in the sediments of the Deule River (France).

The sensitivity improvement implies that such electrodes could be applied for detection of natural concentrations of trace elements; the unexpected findings like Zn double peak and more negative peak positions in river water than in seawater, are the subject of future investigations of such bare metal electrodes. Repeated field measurements and larger result databases should give the expected evidence of the biological activity in the measured natural and polluted waters and porewaters.

**Acknowledgements** This work was supported by the Region Nord Pas-de-Calais [Stardust (INTERREG III)], the national PNETOX program and the European Community (FEDER) as well as by COGITO, Program of Integrated actions by EGIDE. We are very grateful to Jean-François Barthe for his technical support during the sampling and the monitoring, as well as for the ICP-MS measurements. We thank anonymous referees for their valuable suggestions.

## References

1. Wang J, Zadeii JM (1988) *J Electroanal Chem* 246:297
2. Wang J, Larson D, Foster N, Armalis S, Lu J, Rongrong X, Olsen K, Zirino A (1995) *Anal Chem* 67:1481
3. Wang J, Tian B (1993) *Electroanal* 5:809
4. Wang J, Foster N, Armalis S, Larson D, Zirino A, Olsen K (1995) *Anal Chim Acta* 310:223
5. Brendel PJ, Luther GW III (1995) *Environ Sci Technol* 29:751
6. Cai WJ, Zhao P, Theberge SM, Witter A, Wang Y, Luther GW III (2002) In: Rozan MTTF (ed) *Environmental electrochemistry: analyses of trace element biogeochemistry*. ACS Symposium Series 811, American Chemical Society
7. Glazer BT, Cary SC, Hauhmann L, Luther GW III (2002) In: Rozan MTTF (ed) *Environmental electrochemistry: analyses of trace element biogeochemistry*. ACS Symposium Series 811, American Chemical Society
8. Luther GW III, Brendel JP, Lewis BL, Sunby B, Lefrançois L, Silverberg N, Nuzzio DB (1998) *Limnol Ocean* 43:325
9. Luther GW III, Reimers CE, Nuzzio DB, Lovalvo D (1999) *Environ Sci Technol* 33:4352
10. Pižeta I, Billon G, Fischer J-C, Wartel M (2003) *Electroanal* 15:1389
11. Belmont-Hébert C, Tercier ML, Buffle J, Fiaccabrino GC, de-Rooij NF, Koudelka-Hep M (1998) *Anal Chem* 70:2949
12. J Buffle J, Tercier-Waerber ML (2005) *Trends Anal Chem* 24:172

13. Tercier ML, Parthasarathy N, Buffle J (1995) *Electroanal* 7:55
14. Tercier-Waerber ML, Buffle J, Confalonieri J, Riccardi G, Sina A, Graziottin F, Fiaccabrino GC, Koudelka-Hep M (1999) *Meas Sci Technol* 10:1202
15. Tercier-Waerber ML, Buffle J, Koudelka-Hep M, Graziottin F (2002) In: Rozan MTTT (ed) *Environmental electrochemistry: analyses of trace element biogeochemistry*. ACS Symposium Series 811, American Chemical Society
16. Pižeta I, Billon G, Omanović D, Cuculić V, Garnier C, Fischer J-C (2005) *Anal Chim Acta* 551:65
17. Huiliang H, Jagner D, Renman L (1987) *Anal Chim Acta* 202:117
18. Riso RD, Waeles M, Monbet P, Chaumery CJ (2000) *Anal Chim Acta* 410:97
19. Mikkelsen Ø, Schroder KN (2003) *Electroanal* 15:679
20. Mikkelsen Ø, Skogvold SM, Schröder KH, Gjerde MI, Aarhaug TA (2003) *Anal Bioanal Chem* 377:322
21. Skogvold SM, Mikkelsen Ø, Schröder KH (2005) *Electroanal* 17:1938
22. Brand M, Eshkenazi I, Kirowa-Eisner E (1997) *Anal Chem* 69:4660
23. Bonfil Y, Brand M, Kirowa-Eisner E (1999) *Anal Chim Acta* 387:85
24. Kirowa-Eisner E, Brand M, Tzur D (1999) *Anal Chim Acta* 385:325
25. Bonfil Y, Brand M, Kirowa-Eisner E (2000) *Anal Chim Acta* 424:65
26. Bonfil Y, Kirowa-Eisner E (2002) *Anal Chim Acta* 457:285
27. Bonfil Y, Brand M, Kirowa-Eisner E (2002) *Anal Chim Acta* 464:99
28. Herzog G, Arrigan DWM (2005) *Trends Anal Chem* 24:208
29. Nyholm L, Wikmark G (1992) *Anal Chim Acta* 257:7
30. Billon G, van den Berg CMG (2004) *Electroanal* 16:1583
31. Buffle J (1988) *Analytical chemistry*. Ellis Horwood
32. Ružić I (1977) *J Electroanal Chem* 75:25
33. Garnier C, Pižeta I, Mounier S, Benaim JY, Branica M (2004) *Anal Chim Acta* 505:263
34. Lovrić M, Scholz F (1997) *Electroanalysis* 9:1189
35. Bard AJ, Faulkner LR (2001) *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, Wiley-VCH
36. Vdović N, Billon G, Gabelle C, Potdevin J-L (2005) *Environ Pol* 141:359
37. Ouddane B, Abbasse G, Halwani J, Fischer JC (2004) *J Environ Monitor* 6:1–12



## Water-Quality Diagnosis and Metal Distribution in a Strongly Polluted Zone of Deûle River (Northern France)

L. Lesven · B. Lourino-Cabana · G. Billon ·  
N. Proix · P. Recourt · B. Ouddane · J. C. Fischer ·  
A. Boughriet

Received: 2 April 2008 / Accepted: 6 August 2008  
© Springer Science + Business Media B.V. 2008

**Abstract** Using ICP-AES and ICP-MS, several metals were analyzed in water and suspended particulate matter (SPM) samples collected under normal turbidity conditions at various stations from Deûle river (in northern France) to assess the impact of a former smelting plant on the fate of particulate elements and on the water quality in this aquatic environment. Compared to their regional background, particulate Pb, Zn and Cd were found to

be most enriched, suggesting anthropogenic inputs from bed sediments into the water column mainly due to physical disturbances induced by barges traffics. Conversely, no significant enrichments of particulate metals such as Cu, Cr and Ni were observed in Deûle SPM. Characterization of SPM with analyses of mineralogical and chemical compositions—using environmental scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (ESEM/EDS)—indicated the presence of micro-specimens attributed to anthropogenic minerals, mostly PbS and ZnS. The calculated enrichment index (or the geo-accumulation index,  $I_{geo}$ ), enrichment factor (EF) and the partition coefficient ( $K_d$ ) confirmed that SPM was strongly polluted in cadmium, lead and zinc, moderately polluted in copper and unpolluted in chromium and nickel. Based on the analytical data obtained for SPM from the BCR (European Community Bureau of Reference) sequential extraction scheme, it was concluded that: (i) the reducible phases were largely more important for the binding of Pb and Cd than that of Zn and Ni and in a lesser extent Cu and Cr; (ii) copper was found to be mostly associated with the sulphides/organics fraction; (iii) chromium with a lithogenic origin was extracted in the largest percentage in the residual phase; and (iv) zinc was bound to the exchangeable-carbonate phase in the largest percentage in the particles analysed, followed by nickel and cadmium, suggesting that these metals might be easily remobilized if changes in environmental conditions would occur.

---

L. Lesven · B. Lourino-Cabana · G. Billon · P. Recourt ·  
B. Ouddane (✉) · J. C. Fischer  
Equipe de Chimie Analytique et Marine,  
Université de Lille 1, UMR CNRS Géosystèmes 8157,  
Bat. C8,  
59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France  
e-mail: baghdad.ouddane@univ-lille.fr

B. Lourino-Cabana  
Department of Chemistry,  
Faculty of Natural Sciences and Technology,  
7491 Trondheim, Norway

N. Proix  
Laboratoire d'Analyses des Sols,  
Institut National de la Recherche Agronomique,  
273, rue de Cambrai,  
62000 Arras, France

A. Boughriet  
I.U.T. de Béthune Département de Chimie,  
Université d'Artois,  
Rue de l'Université, P.O. Box 819, 62408 Béthune Cedex,  
France

**Keywords** River · Suspended particles · Pollution · Metals · Sequential extraction · ESEM · EDS · Index of geoaccumulation · Partition coefficient · Enrichment factor

## 1 Introduction

Metallurgical and mining industries are known to be responsible for significant sources of metal contamination in the immediate environment, *i.e.*: soils, rivers and even ground-waters with time (Ahn et al. 2005; Bruce et al. 2003; Dushenko et al. 1995; Kim and Jung 2004; Lee and Correa 2005; Roychoudhury and Starke 2006). This is the case for the lead and zinc production plant, METALEUROP (in the Douai-city area in northern France) which was closed in January 2003. For decades, the atmospheric fallout generated by this smelter had resulted in severe metal pollution in surrounding soils, and significant levels of Cd, Pb and Zn were the main object of worries and studies about this contamination of soils (Sterckeman et al. 2000). Sterckeman and his coworkers (2002) further showed that contents of Ag, As, Bi, Cr, Cu, Hg, Ni, In, Sb, Se, Sn and Tl measured in soils surrounding this smelter can exceed the level background content, *i.e.*, the composition of the different horizons of the same soil types, at a different distance from contamination sources.

The Deûle River flows through this former industrialized zone, and ore deposition is considered as the main source of pollution in this aquatic medium, followed to a lesser extent by main oozings and atmospheric fallout of dusts and slags (Sterckeman et al. 2002 and references therein). Recently, the extent of metal contamination in surface sediments from the contaminated zone of Deûle river was examined (Boughriet et al. 2007a; Boughriet et al. 2004, 2007b; Vdovic et al. 2006). It was shown that: (i) overall the pollution of these sediments by metals such as Cd, In, Pb, Sn, Tl and Zn is clearly apparent, increases in the plant proximity, and exceeds the background level; and (ii) metal-rich sediment deposits constitute a potential long term source of pollution as a result of eventually increasing physical disturbances and/or changes in biogeochemical conditions (Boughriet et al. 2007b). Note further that anthropogenic metals in a riverine environment undergo with time a series of complex interactions like (co)precipitations, adsorption, desorption and dissolution processes in the water

column, involving dissolved, suspended particles, bed sediments and biota.

In the present study, an environmental quality assessment is reported of Deûle waters and suspended particulate matter (SPM), which are presumed to be still affected by previous smelting activities. In this context, the extent of metal pollution in SPM has been discussed under normal turbidity conditions (*i.e.*, in case samplings were performed at low barge-traffic periods) and hence, as being linked presumably to more “permanent” suspended particles and not to new ones coming directly from bed sediments which are known to be potential sources of contaminated particles [see Boughriet et al. (2007a, b)]. Firstly, to reveal significant pollution inputs on the whole river stretch investigated, our studies have focused on the assessment of total element concentrations in dissolved waters and on the characterization of SPM with analyses of mineralogical and chemical compositions using X-ray diffractometry (XRD) and environmental scanning electron microscopy (ESEM) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Secondly, to show environmental risks of the actual metal loads in Deûle SPM present in the water column by comparison with reference soils quality guidelines, enrichment indices ( $I_{geo}$ ) and partition coefficient ( $K_{di}$ ) have been calculated: the geoaccumulation index ( $I_{geo}$ ) has provided a simple way of comparing the degree of metal contamination among different sites; and the partition coefficient ( $K_{di}$ ) has permitted to observe a change in the distribution between dissolved and particulate metal contents in the water column. Finally, to evaluate the potential mobility and the possible transfer of metals from particles to the water phase, the chemical distribution of some metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in SPM from Deûle river has been determined using the latest version of the four-steps (*i.e.*, acid soluble; reducible; oxidizable; residual) sequential extraction procedure [as proposed by the European Community Bureau of Reference (Quevauviller et al. 1997; Rauret et al. 1999)].

## 2 Material and Methods

### 2.1 Location and Sampling

Water samplings were performed during April–June 2005 and April–May 2007 along the Deûle River at

various stations downstream and upstream a former industrial site: “Métaleurop” smelter (see Fig. 1). Sampling stations are generally concordant with those periodically monitored by water authorities as the “Agence de l’Eau” and the “Regional Environment Administration” (DIREN) for the river survey. Sites 1–5 are situated in areas where diffuse inputs from former smelting activities in the Noyelles Godault–Douai basin may be important. Site 9, situated at 36 km from the source and upstream of known major anthropogenic inputs, was chosen in the Scarpe river. Finally, sites 6–8, 26–52 km downstream from the source, were selected to represent the lower river basin.

Water samples were collected by hand, wearing disposable polyethylene gloves, in acid-washed bottles at the sampling sites shown in Fig. 1. Water samples were also collected by using a peristaltic pump (Masterflex model N°7588-19) when placing them into 20 L acid-washed polyethylene bottles. In addition, to provide reliable and accurate trace metal data, clean techniques were used for handling and analyzing samples. All material coming in contact with samples was acid washed and stored in double polyethylene bags until required. Thus, sample bottles (high density polyethylene), filtration equipment and other plasticware were leached in 1 M nitric acid (Merck, Suprapur) for 1 week and thoroughly rinsed several times with Milli-Q water prior to use. Approximately 3 L of unfiltered water were collected and placed into polyethylene bottles for the determination of total suspended particulate matter (SPM), according to the procedure described in the literature (AFNOR 1990). Water samples collected in Deûle river (each one containing about 3 L) were filtered on

site directly through acid-washed, dried at 60°C for 1 night (under a class-100 laminar flow hood), pre-weighed cellulose acetate filters (0.45- $\mu\text{m}$  pore size). The first mL of filtrate was discarded and the remaining filtrate was collected in an acid-cleaned polyethylene bottle, acidified to  $\text{pH} < 2$  with high-purity  $\text{HNO}_3$  (Merck, *suprapur*) and stored at 4°C in the laboratory. Suspended material on the filters was not rinsed in order to avoid loss of exchangeable elements, but kept in acid cleaned Petri dishes. Back to the laboratory, the filters were dried at room temperature in a horizontal laminar flow hood (Class 100 clean air) and weighed for the determination of the quantity of SPM.

In order to perform chemical sequential extractions on SPM, high quantities of suspended matter ought to be collected in the field. For that, it had been necessary to sample more than 100 L of Deûle water at each station and to place them into 20 L polyethylene bottles; and back to the laboratory, these bottles were covered with black plastic bags to prevent any algae proliferation and to limit bacterial activities and were rested during 4 days at room temperature until obtaining two well distinct phases, *i.e.*, when SPM particles were deposited into a near “limpid” solution. SPM particles were afterwards recovered by decantation with gravity. Note that a 4-days delay in the bottle had been necessary in this work to obtain a maximum (and quantitative) decantation of SPM particles by gravity, although this method can be criticized because of possible (bio)geochemical changes in SPM during such a long period. This aspect has not been addressed in this article. This latter procedure was renewed in the same manner

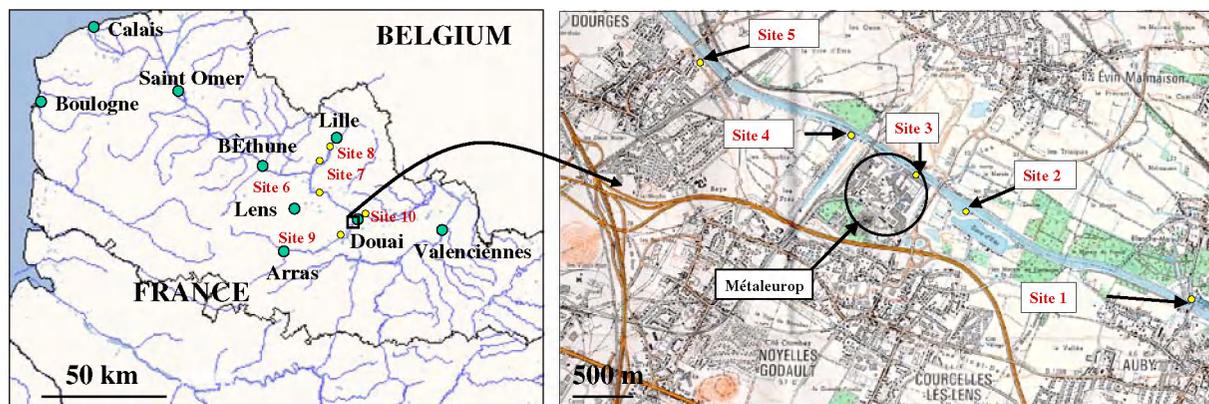


Fig. 1 Locations of sampling stations in Deûle River (sites 1–8) and in Scarpe River (sites 9–10)

three or four times on recovered SPM-rich waters until obtaining a volume of a few millimeters of wet particles that were finally dried at room temperature in air on the horizontal laminar flow hood for 4 days.

## 2.2 Analytical Procedures

### 2.2.1 Oxidic Riverine Water Analyses

Concentrations of dissolved elements in Deûle waters were determined by using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Varian Vista Pro, axial view) for Ca and by inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS, X Series Thermo elemental) for Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn. ICP-AES and ICP-MS spectrometers were calibrated using standard solutions, and blank corrections were applied when necessary.

To ascertain the accuracy of the dissolved metal analyses, a riverine water standard reference material, SLRS-4 (supplied by the National Research Council of Canada), was used. Certified and measured results were in agreement, see Table 1 and the recovery percentage for all elements studied exceeded 80%, except for cadmium because its concentration was below the limit detection of our apparatus.

### 2.2.2 Particulate Solid-Phase Analyses

Total contents of elements (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, and Zn) in SPM were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES, Varian, Vista Pro, axial view) after the following mineralization. Briefly, crude suspended particles deposited on to 0.45- $\mu\text{m}$  cellulose acetate membranes (Alltech) were attacked first by 5 mL of suprapur nitric acid (in order to mineralise the membrane), second by 10 mL of a concentrated HF solution at ebullition

during 2 h, and third after evaporation of these acids by 10 mL of a freshly prepared  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  mixture (1/2 v:v) to eliminate at ebullition the remaining solid grains. The recovered solutions were afterwards diluted in a known volume of ultrapur water and analyzed using ICP-AES. Extraction procedures of elements from particulate phases were validated and the accuracy of the analytical procedure was checked using sediment standard reference materials (Canadian International Standards): HISS-1, MESS-3 and PACS-2. Certified and measured results were in general agreement, and the recoveries for all metals analysed were found to be higher than 90% (see Table 2).

To analyze total carbon, nitrogen and sulphur in homogenized SPM which was previously dried for 1 day at 60°C, a CHNS elemental analyzer model 932 LECO was used. Particulate organic carbon was estimated by difference between total carbon and inorganic carbon after heating suspended particles at 450°C during 1 day in order to eliminate thoroughly organic matter from SPM.

An analytical procedure involving sequential chemical extractions applied to particulate fraction was used in the present work for the fractionation of some metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) on several groups of particulate solid fractions: exchangeable and bound to carbonate; bound to Fe–Mn oxihydroxides; bound to organic matter and sulphides; and the residual fraction composed of detrital (aluminosilicate minerals, refractory organic and/or resistant sulphides as well as refractory oxides). The metal partition scheme used was based on that of Tessier and coworkers (1979) modified by Ajay and van-Loon (1989) and recently improved by Baffi and coworkers (1998) with some modifications made according to the European Community Bureau of Reference, BCR. Equivalent to 1 g dry weight SPM was sequentially leached with specific reagents according to four experimental procedures described before by us (Boughriet et al. 2007b). After each of these selective extractions, the samples were centrifuged at 3,000 rpm (X340 Prolabo centrifuge) for 20 min, and the supernatants were decanted into volumetric Nalgene flasks. SPM solids recovered were afterwards washed with Milli-Q water, centrifuged again, and the wash water was added to the supernatants. To validate our chemical fractionation procedure, an international reference material pur-

**Table 1** Measured and certified concentrations of some elements (expressed in  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) in the riverine water standard reference material: SLRS-4

Elements	Measured ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	Certified ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Cd	–	0.012 $\pm$ 0.002
Cr	0.4 $\pm$ 0.06	0.33 $\pm$ 0.02
Cu	1.9 $\pm$ 0.2	1.81 $\pm$ 0.08
Fe	98 $\pm$ 6	103 $\pm$ 5
Zn	1.1 $\pm$ 0.2	0.93 $\pm$ 0.10

**Table 2** Measured and certified total concentrations of some elements (expressed in mg per kg of dried material) in the sediment standard reference materials: HISS-1, MESS-3 and PACS-2 following acid digestion

Elements	HISS-1		MESS-3		PACS-2	
	Measured mg.kg <sup>-1</sup>	Certified mg.kg <sup>-1</sup>	Measured mg.kg <sup>-1</sup>	Certified mg.kg <sup>-1</sup>	Measured mg.kg <sup>-1</sup>	Certified mg.kg <sup>-1</sup>
Al	7,300±500	7,300±500	83,650±930	85,900±2,300	65,500±10,600	66,200±3,200
Cd	0.028±0.005	0.024±0.009	0.25±0.06	0.24±0.01	2.1±0.4	2.11±0.15
Cr	39±8	30±6.8	116±9	105±4	90±15	90.7±4.6
Cu	2.16±0.56	2.29±0.37	34±2	33.9±1.6	306±25	310±12
Fe	2,395±50	2,460±90	42,800±900	43,400±1,100	39,400±2,300	40,900±600
Pb	3.25±0.32	3.13±0.40	22±2	21.1±0.7	170±15	183±8
Ni	2.2±0.3	2.16±0.26	46±3	46.9±2.2	40±6	39.5±2.3
Zn	4.7±0.6	4.94±0.79	152±17	159±8	355±18	364±23

chased from the European Community Bureau of Reference (CRM N° 601) was analyzed for quality control at each extraction step made for certain elements (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn). To extract heavy minerals from Deûle SPM, density separation with a heavy solvent (bromoform,  $d=2.89 \text{ g.cm}^{-3}$ ) was used directly on raw and wet particulate material.

Grain size distribution was determined by laser granulometry (Malvern Master-sizer 2000).

X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on ores, and both on dry raw SPM and dry particulate heavy minerals using a Philips PW 1710 diffractometer at a scan speed of  $1^\circ$  in  $2 \text{ min}^{-1}$  and with a step size of  $0.02^\circ$  using Ni-filtered Cu-K $\alpha$  radiation. The decarbonated fraction of SPM was also analyzed (it was prepared as smears oriented on a glass slide) in order to identify the various clay minerals. The semi-quantitative values for the different clay fractions were deduced from XRD peak heights and surfaces according to the method developed by Holtzapffel (1985).

Morphology studies on individual SPM micro-particles and their elemental analyses were carried out using an environmental scanning electron microscope (ESEM, QUANTA 200, FEI) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS Xflash 3001, QuanTax QX2, ROENTEC). For ESEM observations and EDS microanalyses, SPM samples were dispersed on a carbon coating process. EDS analyses were performed at 20 kV in environmental mode (0.45 Torr). The maximum pulse throughput was 20 kcps. Single specimens were targeted by an electron beam and the analytical volume was  $\sim 1 \mu\text{m}^3$ .

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Characteristics of Deûle Waters

Analytical data obtained by ICP-AES and ICP-MS for filtered waters from Deûle River are presented in Table 3. Dissolved form concentrations of presumably anthropogenic metals in Deûle River (mostly Cd, Cr,

**Table 3** Dissolved elements concentrations measured at stations 1–5 along Deûle River (by using ICP-AES for Ca and ICP-MS for Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn)

Sites	Ca mmol/L	Cd nmol/L	Cr nmol/L	Cu nmol/L	Fe nmol/L	Ni nmol/L	Pb nmol/L	Zn nmol/L
1	2.7±0.2	1.7±0.2	4.2±0.4	26±3	590±30	52±6	25±3	330±30
2	2.7±0.2	2.1±0.2	4.1±0.4	25±3	490±30	56±6	20±2	340±40
3	2.8±0.2	1.8±0.2	3.5±0.4	23±3	480±30	54±6	24±3	330±40
4	2.8±0.2	2.5±0.2	4.2±0.4	130±10	480±30	67±7	230±20	370±40
5	2.8±0.2	2.7±0.2	3.9±0.4	33±0.3	430±30	57±6	40±4	430±40

Cu, Ni, Pb and Zn) were found to be particularly low, suggesting an important role of SPM as “metal scavenger”. Scavenging characteristics of SPM and particulate metal distribution will be discussed below, mostly by applying the BCR sequential extraction scheme to contaminated Deûle particles. It is worth noting that water samples were collected at periods when minimum physical disturbances occurred (i.e., at day periods without barges traffic), because a resuspension of contaminated surface sediments under high water flow conditions should change significantly dissolved phase concentrations. Such phenomena involving high hydrodynamic conditions will be addressed in another paper.

### 3.2 Characteristics and Composition of Suspended Particulate Matter (SPM)

The amount of SPM found in Deûle waters ranged from 14.7 mg.L<sup>-1</sup> to 20.3 mg.L<sup>-1</sup>. Particle-size fractionation indicated that SPM derived from Deûle consists predominantly of silts (~85% with sizes between 2 and 63 µm), followed by sands (~13% for sand particles with 63–125 µm sizes and ~1% for ones with 125–250 µm sizes) and clays (<3% with sizes <4 µm).

*CHNS elemental analysis*—the weight percentage of total carbon, nitrogen and sulphur in SPM was found to be: 12.0±0.6%; 2.1±0.4; and 0.32±0.03%, respectively. After thermal treatment of SPM to eliminate organic carbon, the mass percentage of inorganic carbon was determined by the CHNS analyser. And thereby we could

reach the mass percentage of organic C in SPM from the formulae: org. C % = total C % - inorg. C % = 8.4±0.9.

*Total metal contents*—ICP-AES and ICP-MS analyses were performed on filtered solutions that were recovered after mineralization of Deûle SPM. Data are reported in Table 4. Overall, the contents of some metals (Pb, Zn and Cd) were found to be significantly elevated at all sampling sites studied (sites 1–5; see Fig. 1) in comparison with their geochemical background contents (see below). Nevertheless, there were apparently no relevant accumulations of anthropogenic metals (mostly for Cd, Pb and Zn) in SPM collected at sites very close to the former smelter (i.e. in sites 2–4). To address more precisely this matter, a normalization of metal concentrations with aluminium was necessary by calculating the pollution parameter: SPM-enrichment factor (see below).

*XRD analysis (X-ray diffractograms not shown here)*—only the major crystalline compounds constituting Deûle SPM were detected by this technique. The mineralogy of SPM is dominated by calcite, quartz, feldspars, and clays (mostly kaolinite and probably illite). Note that kaolinite and illite were identified in the decarbonated <2 µm fraction of surface sediments from Deûle river at the following proportions: 15% and 12%, respectively.

*ESEM/EDS analysis*—Most of bulk contaminated suspended particles from Deûle river was present as aggregates with chemical combinations that varied widely in composition when changing the targeted zone. Note, however, that ESEM-EDS

**Table 4** Particulate metal contents found in SPM sampled at different stations along Deûle River by using ICP-AES for Ca and Fe, and ICP-MS for Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn (after a total attack of SPM; for more details, see the experimental section)

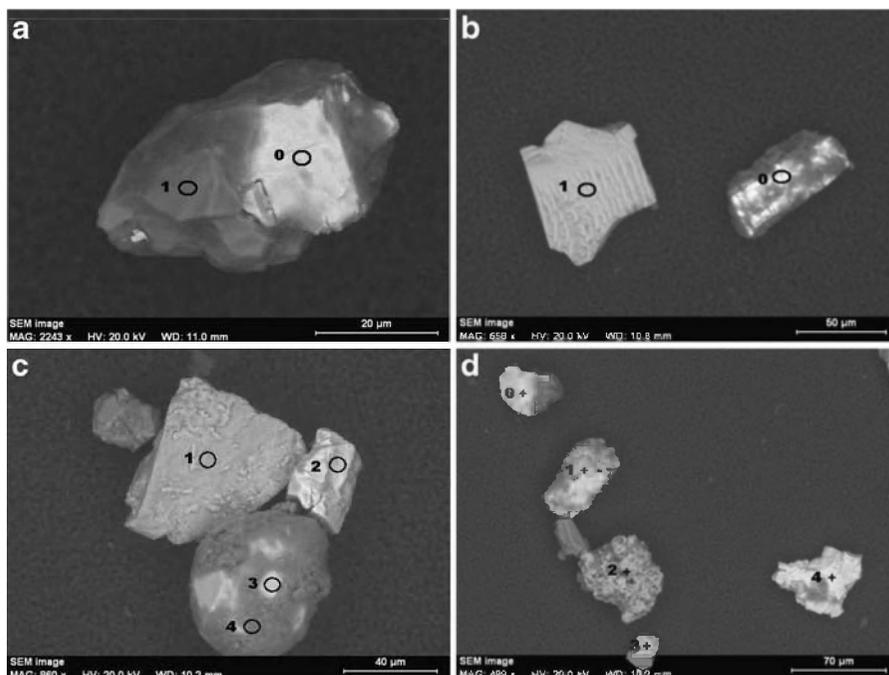
Sites	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Fe (g/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (g/kg)	Zn (g/kg)
1	29±2	88±9	108±8	23±2	38±3	1.2±0.1	2.4±0.2
2	45±3	83±9	104±8	23±2	41±3	0.78±0.03	2.5±0.2
3	73±6	87±9	112±9	24±2	39±4	1.2±0.1	2.5±0.2
4	130±10	80±9	190±20	23±2	40±4	5.3±0.5	3.3±0.2
5	140±10	87±9	119±9	25±2	41±3	1.8±0.1	2.6±0.3
6	158–292	38–84	85–169	15.7–22.1	18–29	1.30–2.38	2.1–3.47
7	~238	~47	~127	16.0–18.9	~36	~1.17	~2.12
8	100–190	28–48	45–100	~17	16–24	0.42–0.77	1.10–2.00
9	31–39	21–35	68–150	14–19	13–23	0.14–0.37	0.79–1.20
10	1.0–2.7	30–45	43–64	9.0–18.2	15–30	0.12–0.26	0.40–0.69

analyses of SPM on the filter showed that aggregates of clay like minerals (with main constituent elements: Al, Na, K, Si and Mg) were the major constituents in addition to calcite crystals and dead diatoms. The ESEM microphotographs (not shown here) further exhibited microorganism debris both of centric diatoms from planktonic origin and pinnate diatoms from benthic origin (Reynolds 1984). In heavy mineral assemblages, microparticles were dominated with elevated contents of lead, zinc and sulphur (see Fig. 2). Detailed ESEM/EDS studies on some isolated specimens had further enabled us to confirm the existence of simple assemblages which were composed mainly of ZnS, PbS, FeS<sub>2</sub>, and Pb oxides (see Fig. 2). It is worth noting that these minerals were often found to be associated with aluminosilicates/clays and iron oxides.

*Evaluation of proportions of some particulate phases*—By applying the BCR sequential extraction scheme, carbonate minerals were presumed to be almost completely dissolved after the first extraction step, releasing calcium in the extraction solution: the Ca content was determined by ICP-AES (particulate Ca concentrations range

from 79 to 104 g.kg<sup>-1</sup> at sites 1–5), and the mass percentages of Ca and CaCO<sub>3</sub> in SPM were afterwards evaluated. For that purpose, since the Ca partitioning in Deûle SPM had pointed out that most of this element was present in the exchangeable-carbonate fraction, the average content of Ca and CaCO<sub>3</sub> in our particles could then be evaluated. We found: for calcium, 9.1% of the total mass of SPM; and for calcium carbonate, 23%. Also, Fe-oxides/hydroxides minerals were attacked during the second extraction step and the recovered solution was analysed by ICP-AES to determine the content of released iron and thereby to assess the proportion of particulate “Fe” and “FeOOH” in Deûle SPM (by assuming that all the particulate iron oxides were in the form of iron oxihydroxides). We found: 0.47% of Fe; and 1.2% of “FeOOH”. Finally, if organic matter can be considered to have the Redfield composition (see for instance Chester 1990), an approximate proportion of particulate organic matter in Deûle river can then be determined from the mass percentage of total organic matter (see above): we found 23±3% of the total SPM mass.

**Fig. 2** Scanning electron micrographs of heavy minerals from Deûle SPM extracted with CHBr<sub>3</sub> by density separation. Elemental composition of targeted points: **a** 0 lead sulphide; 1 iron sulphide; **b** 0 lead sulphide with traces of Pb oxide; 1 ZnS; **c** 1 predominantly Fe oxides + aluminosilicates/clays with traces of ZnS; 2 ZnS; 3 and 4 aluminosilicates/clays; **d** 0 predominantly ZnS with traces of Fe sulphide; 1 mainly Fe and Zn sulphides/oxides; 2 Fe oxides; 3 ZnS + Fe oxides + clays; 4 ZnS with traces of Fe sulphide/oxide



### 3.3 Diagnostic of Metal Contaminations in Deûle SPM

A number of diagnostic parameters was used previously for appraising SPM quality/contamination [see for instance the references: Müller (1981); Ruiz (2001); Sainz and Ruiz (2006); Turner and Millward (2002)]. Thus, to describe the change in the distribution between dissolved and particulate metal contents in the water column, the partition coefficient,  $K_d$ , was calculated in the present work. As a second criterion in the assessment of SPM contamination with metals along the Deûle River, the geoaccumulation index,  $I_{geo}$ , was further tested in this work by referring to the regional sedimentary reference data. And a third criterion in the determination of SPM pollution with metals, the suspended particle enrichment factor (noted SPM-EF in the text), was used. Finally, using BCR sequential extraction procedure (*e.g.*: Baffi et al. 1998; and Rauret et al. 1999) the general distribution of metals in the suspended particles was examined.

*Partition coefficient ( $K_d$ )*—To assess the evolution in the partitioning between dissolved and particulate element concentrations in the water column, the partition coefficient was calculated as follows [*e.g.* for more details about  $K_d$  calculations and applications see: Bhattacharya et al. (2006); Turner and Millward (2002) and Zhang et al. (1994)]. For a metal “Me”,  $K_d$  is defined as the ratio between the metal content in the SPM samples ( $[Me]_{SPM}$  expressed in  $mg.kg^{-1}$ ) and the dissolved metal concentration in the oxic waters from Deûle river ( $[Me]_{diss.}$  expressed in  $mg.L^{-1}$ ), *i.e.*:  $K_d = [Me]_{SPM} / [Me]_{diss.}$  (in  $L.Kg^{-1}$ ).

This approach permits to describe removal of trace elements from solution to SPM by various mechanisms such as complexation, (co)precipitation and/or

adsorption. Thus, a strong affinity between the metal “Me” and the suspended particles can be revealed by a high  $K_d$  value.  $K_d$  measurements were carried out on several waters and SPM samples collected at different stations near and far from the METALEUROP smelter (see Table 5 and Fig. 1). The calculated  $K_d$  values were found to be high for most metals studied in this fluvial zone. The highest values of  $K_d$  which ranged from  $9.2 \times 10^4$  to  $4.8 \times 10^5 L.kg^{-1}$ , were obtained for Cd, Pb and Zn, indicating that these metals were preferentially scavenged by SPM, and particularly bound to the oxide/hydroxide and organic matter/sulphide phases (as confirmed below using chemical sequential extractions).  $K_d$  values attributed to chromium were also found to be high, and its geochemical behaviour in comparison with those of Cd, Pb and Zn was rather related to its substantial association with the residual phase and thereby confirming its lithogenic origins, as pointed out below by chemical sequential extractions. As for copper and nickel,  $K_d$  values varied from  $1.0 \times 10^4$  to  $7.6 \times 10^4 L/kg$ . These slightly lower values of  $K_d$  might be due to the effect of organic matter on the solubility of these metals through complex (bio)geochemical equilibria known to occur in aquatic media.

*Index of geoaccumulation ( $I_{geo}$ )*—To identify trace element contamination in soils, suspended particles and sediments, the index of geoaccumulation,  $I_{geo}$ , was introduced previously (Müller 1981; Ruiz 2001). It provided a classification system for the extent of contamination when compared to the background. In the present work,  $I_{geo}$  had been used as another criteria for the assessment of metal pollution affecting specifically SPM from Deûle river. It is identified as:  $I_{geo} = \log_2 \left\{ [Me]_{SPM} / (1.5 [Me]_{Bg}) \right\}$  where  $[Me]_{SPM}$  denotes the measured concentration of

**Table 5** Partition coefficient ( $K_d$  in  $L.kg^{-1}$ ) measurements performed on several waters and SPM samples collected at sites 1–5 (Fig. 1) along Deûle River

Sites	Cd L/kg	Cr L/kg	Cu L/kg	Ni L/kg	Pb L/kg	Zn L/kg
1	$1.5 \times 10^5$	$4.1 \times 10^5$	$6.5 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$
2	$1.9 \times 10^5$	$3.9 \times 10^5$	$6.6 \times 10^4$	$1.3 \times 10^4$	$1.9 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
3	$3.6 \times 10^5$	$4.8 \times 10^5$	$7.6 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$2.4 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
4	$4.8 \times 10^5$	$3.6 \times 10^5$	$2.2 \times 10^4$	$1.0 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$	$1.4 \times 10^5$
5	$4.6 \times 10^5$	$4.3 \times 10^5$	$5.7 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	$2.2 \times 10^5$	$9.2 \times 10^4$

the examined metal Me in the particulate material and  $[Me]_{Bg}$  is the geochemical background concentration of the “Me” metal [local background contents were previously reported by Sterckeman et al. (2002)]. Note that the factor 1.5 takes in consideration the change of the trace metal in the background soils because of lithogenic influences (Ruiz 2001). According to the Ruiz’ classification (Ruiz 2001; Sainz and Ruiz 2006), our investigations showed that SPM samples collected at stations close to the former smelting factory were: (i) extremely polluted in lead ( $3.47 \leq I_{geo} \leq 6.52$ ), in zinc ( $4.35 \leq I_{geo} \leq 4.90$ ), and in cadmium ( $4.94 \leq I_{geo} \leq 7.78$ ); (ii) moderate to strongly polluted in copper ( $2.01 \leq I_{geo} \leq 2.78$ ); and (iii) unpolluted to moderately or barely polluted in chromium ( $0.11 \leq I_{geo} \leq 0.67$ ) and in nickel ( $0.04 \leq I_{geo} \leq 1.31$ ), see Table 6. These  $I_{geo}$  values were afterwards compared to those found in other sites from Deûle river which were situated far from the industrial zone (sites 6–8; see Fig. 1), and in two sites from another river, “Scarpe” (which passes through the industrial region of Douai city; see sites 9–10; in Fig. 1). Our findings revealed that: (i) Pb and Zn pollution decreased downstream Deûle river, however, SPM still remained strongly polluted in these metals even at a distance of 50 km from the most contaminated zone, see Table 6 (note

that Pb and Zn pollution seemed also to affect Scarpe-river waters with elevated  $I_{geo}$  values reaching up to 2.68 for lead and up to 3.44 for zinc); (ii) SPM samples collected at sites 6–8 (in Deûle river) and at sites 9–10 (in Scarpe river) were extremely polluted in cadmium, see Table 6; (iii) the level of copper pollution still remained moderately important all along the Deûle-river zone studied, and this pollution seemed to affect Scarpe-river waters as well (see Table 6); and conversely (iv) a slight metal contamination was still detected for chromium at sites 6–7 in Deûle river with  $I_{geo}$  values  $\leq 0.63$ , and barely and/or sometimes observed for nickel at sites 6–8 and 9–10 (see Table 6).

However, the  $I_{geo}$  index obtained by comparing metal concentrations in SPM (which represents the fine fraction and therefore should tend to adsorb or incorporate more metals) with metal background concentrations from local soils (which may be diluted by other mineralogical phases) can produce misleading data. To resolve this matter, normalization of metal concentrations with a suitable element such as aluminium has been undertaken in the present work.

*SPM enrichment factors*—Normalization to aluminium content permits to take into consideration the changes in particle grain size. SPM enrichment

**Table 6** Index of geoaccumulation,  $I_{geo}$ , calculated for Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in SPM samples collected at various stations along Deûle river (sites 1–8) and Scarpe River (sites 9–10 in Fig. 1)

		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Deule sites 1–5	(a)	5.53	7.78	0.11	0.36	2.01	2.34	0.04	0.15	3.76	6.52	4.44	4.90
	(b)	4.94	7.19	0.42	0.67	2.45	2.78	1.20	1.31	3.47	6.29	4.35	4.82
Deule site 6	(a)	7.97	8.86	0.19	0.20	1.76	2.75	-1.04	-0.35	4.50	5.91	4.25	4.86
	(b)	7.38	8.27	0.50	0.51	2.20	3.20	0.13	0.81	4.26	5.68	4.17	4.77
Deule site 7	(a)	~8.56		~-0.63		~2.34		-0.04		3.86	4.34	~4.26	
	(b)	~7.98		~-0.32		~2.78		~1.13		-	-	~4.18	
Deule site 8	(a)	7.31	8.24	-1.38	-0.61	0.84	2.00	-1.21	-0.04	2.87	3.74	3.31	4.18
	(b)	6.72	7.65	-1.07	-0.30	1.29	2.44	-0.62	0.54	2.63	3.51	3.23	4.10
Scarpe site 9	(a)	5.62	5.95	-1.80	-1.06	1.44	2.58	-1.51	-0.34	1.28	2.68	2.84	3.44
	(b)	5.03	5.37	-1.49	-0.65	1.88	3.02	-0.69	0.48	1.05	2.45	2.75	3.36
Scarpe site 10	(a)	1.25	2.10	-	-	0.78	1.35	-1.30	-0.14	1.06	2.17	1.85	2.64
	(b)	0.66	1.51	-	-	1.22	1.79	-0.30	0.86	0.82	1.94	1.77	2.56

$I_{geo}$  values referred to Loessic reference soils (a) (Sterckeman et al. 2002) and to Alluvial reference soils (b) (Sterckeman et al. 2002)

factors (SPM-EF) dependent on Al concentration was then used in this work to gain indications on the degree of metal anthropogenic enrichment in

suspended particles from Deûle river. This factor was calculated for a metal “Me” from the formula proposed by Kemp and Thomas (1976):

$$(SPM - EF)_{Me} = \{ [Me]_{SPM} / [Al]_{SPM} - [Me]_{BG} / [Al]_{BG} \} / \{ [Me]_{BG} / [Al]_{BG} \}$$

where  $[Me]_{SPM}$  and  $[Al]_{SPM}$  represent the contents of the metals Me and Al in Deûle SPM; and  $[Me]_{BG}$  and  $[Al]_{BG}$  are the contents of the elements Me and Al found in the world mean river suspended matter [for instance see: Davide et al. (2003)]. It is worth noting that the SPM-EF factor indeed provides better estimates of trace metal contamination compared with simple pollution factors defined as:  $[Me]_{SPM} / [Me]_{BG}$  and  $\{ [Me] / [Al] \}_{SPM} / \{ [Me] / [Al] \}_{BG}$  [see for instance: Davide et al. (2003); Audry et al. (2004)]. Previously several authors (Camusso et al. 2002; Davide et al. 2003) showed, however, that the use of world mean values for determination of sediment and suspended matter enrichment factors may result in erroneous conclusions. For this reason, SPM-EF was calculated in the present work with respect to both world mean SPM metal contents and sedimentary material element concentrations which were recently measured in the deep soil horizons from the “Nord-Pas de Calais” region in northern France (Sterckeman et al. 2006). Overall, SPM enrichment factors estimated from world mean values (see Table 7) were generally lower (except for chromium) than those determined from

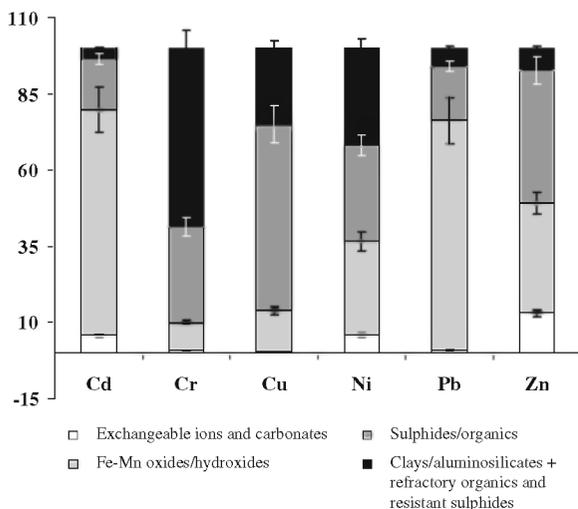
$[Me] / [Al]$  ratios in soils developed in sedimentary materials from northern France (see Table 7). Cd, Pb and Zn showed values much above 2, confirming a very high metal contamination of Deûle river particles. Cadmium showed the heaviest pollution with SPM-EF values—exceeding 80 (and reaching up to 1,782)—that were always much higher than those of lead (21–495) and zinc (27–103). Note that site 4 appears the most polluted one for Cu, Zn, Pb and Cd in order of increasing enrichment. However, our investigations did show that SPM particles from Deûle river were much less polluted in copper (SPM-EF varied from 2 to 24), and barely and/or unpolluted in chromium ( $0.9 \leq SPM-EF \leq 1.7$ ) and nickel ( $0.3 \leq SPM-EF \leq 1.5$ ). These findings agree well with conclusions drawn from  $I_{geo}$  data which were used as well to evaluate the intensity of metal contamination in suspended particles from Deûle river.

*Sequential extractions*—Averaged fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in SPM is shown in Fig. 3. The fractionation profiles of these metals in SPM samples collected at sites 1–9 (Fig. 1) were found to be barely dependent on the

**Table 7** SPM enrichment factors (SPM-EF) for some metals in suspended particles collected in Deûle river

Sites	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
World mean values						
1	86	1.6	2.2	0.3	34	28
2	128	1.4	2.0	0.3	21	27
3	228	1.7	2.5	0.4	37	31
4	452	1.7	5.4	0.5	181	44
5	423	1.7	2.4	0.4	54	30
Northern France						
1	342	1.1	12	1.1	94	66
2	504	0.9	11	1.1	59	63
3	902	1.2	13	1.2	102	72
4	1,782	1.2	24	1.5	495	103
5	1,672	1.1	13	1.3	149	71

Enrichment factors were estimated from world mean values reported by Martin and Whitfield (1983); and from the ratio  $[Me] / [Al]$  found in the soil deep horizons from the “Nord-Pas de Calais” region in northern France (Sterckeman et al. 2006)



**Fig. 3** Average partitioning (sites: 1–5, see Fig. 1) of particulate Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the four particulate fractions: exchangeable-carbonate; oxide/hydroxide; organic-sulphide; and residual (by applying the BCR sequential extraction scheme)

sampling places along this riverine region and this explains results were grouped together to reflect the general partitioning of metals in SPM. **Lead**—the average proportions of Pb in the various particulate phases of Deûle SPM were: 10.9% in the exchangeable and carbonate-bound fraction; 75.3% in Fe–Mn oxides/hydroxides; 17.9% in the organic/sulphide fraction; and 5.8% in the residual fraction (see Fig. 3). Lead was found to be predominantly associated with the Fe oxides (as  $PbO_2$ ), in agreement with ESEM/EDS data on heavy minerals extracted from SPM (see Fig. 2). This metal also exists at high percentages in the organic/sulphides phase of Deûle SPM. Detailed ESEM/EDS investigations had proved the existence of [Pb, S] rich specimens in heavy minerals which were extracted from raw SPM by decantation under gravity with  $CHBr_3$ , see Fig. 2.

**Zinc**—the partition scheme of particulate Zn indicated its association with the various phases constituting the SPM material: 13.1% in exchangeable and carbonate-bound fraction; 36.0% in Fe–Mn oxides/hydroxides; 43.6% in the organic/sulphidic fraction; and 7.3% in the residual fraction. (see Fig. 3). The higher percentages of zinc were found in the oxidizable fraction (which is bound to organic matter and sulphides), in

agreement with the ESEM/EDS results showing the predominance of (Zn, S) assemblages in heavy minerals extracted from raw SPM samples (see Fig. 2). Fe–Mn oxides/hydroxides were further found to scavenge easily this metal from oxic Deûle waters, as already observed in previous works [e.g., (Baruah et al. 1996; Jordao and Hickless 1989; Nriagu and Coker 1980; Pardo et al. 1990; Ranu et al. 1993)]. Zn-scavenging properties of oxides were previously observed in surface sediments from Deûle River (Boughriet et al. 2007a). Note that particulate carbonates also constitute an important phase for zinc, suggesting its easily mobility and bioavailability in this aquatic medium.

**Cadmium**—the average proportions of Cd in the different SPM fractions were: 5.9% in the acid-soluble fraction (bound to carbonates); 73.9% in the reducible fraction (bound to Fe–Mn oxides/hydroxides); 16.8% in the oxidizable phase (which is bound to organic matter and sulphides); and 3.4% in the residual phase [which is strongly associated to the crystalline structures of the minerals, *i.e.*: detrital (alumino)silicate minerals, refractory organic and/or resistant sulphides (Jones and Turki 1997; Tessier et al. 1979)], see Fig. 3. This metal exists predominantly in the Fe–Mn oxides/hydroxides phase in the form of Cd oxides, indicating its anthropogenic origin from bed sediments that were previously contaminated by ores known to contain relatively high levels of this metal (Boughriet et al. 2007b). The easy co-precipitation of cadmium with carbonates and its incorporation into calcite lattice [to give solid solutions  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$ , as pointed out previously (Ianni et al. 2000; Korfali and Davies 2004; Nilsson and Sternbeck 1999; Reeder 1996)] should explain the relevant partitioning percentage of Cd in the exchangeable and carbonate-bound fraction.

**Copper**—of the metals studied, Cu was present in Deûle SPM at the highest relative levels in the organic matter/sulphides fraction (61%), followed by the residual fraction (~25%), and the reducible fraction (~13.7%), see Fig. 3. Stable complex formation between copper and SPM organics explained relatively high proportions of organic-Cu compounds in Deûle SPM. This agrees with the results of the other previous

studies which demonstrated that large quantities of this metal in sediments were present in the organic phase (Morillo et al. 2004; Tokalioglu et al. 2000).

**Nickel**—the dominant proportions of Ni were equally found in the reducible, oxidizable and residual fractions (30.7%, 31.5% and 31.8%, respectively) followed by the exchangeable and carbonate-bound phase at a lower level (~6%), see Fig. 3.

**Chromium**—among the metals under study, chromium was extracted in the largest percentage in the residual fraction (58.4%; see Fig. 3), indicating that this particulate Cr with a natural origin can not be remobilized into the aquatic medium under (bio)geochemical conditions normally occurring in nature [e.g. El-Bilali et al. (2002); Izquierdo et al. (1997); Rubio et al. (1991) and Samanidou and Fytianos (1987)]. This metal was substantially associated with the sulphides/organics phase as well (31.7%; see Fig. 3). The remaining percentages of particulate chromium were associated with iron oxides/hydroxides (9.0%; see Fig. 3) and exchangeable ions and carbonates (less than 0.9%). These two fractions are extremely important because they represent the proportion of Cr that can be remobilized by variations in environmental conditions.

#### 4 Conclusion

This work shows that through the combination of particulate and filtered water analyses, sequential extractions and calculations of diagnostic parameters, considerable insight into aquatic environments polluted by metals can be achieved. Overall, elevated SPM metal concentrations found particularly for Cd, Pb and Zn reflected anthropogenic inputs into the water column from bed contaminated sediments. ESEM/EDS studies confirmed that Deûle particles were strongly contaminated by Pb and Zn present in assemblages dominated by ZnS, PbS, FeS<sub>2</sub> and Pb oxides and further that these minerals were often found to be associated with iron oxides and aluminosilicates/clays.

The degree of SPM pollution at different stations along this fluvial zone had been examined by calculating for each metal studied the partition coefficient, the index of geoaccumulation (by refer-

ring to the regional soil reference data and according to the geoaccumulation index classification) and the suspended particle enrichment factor. Our investigations showed that this area had to be considered as strongly polluted in Pb, Zn and Cd (with the following order of metal contamination: Cd>Pb>Zn; with further comparable metal levels in waters and SPM at every station investigated) and as much less polluted in copper and nearly unpolluted in chromium and nickel. Levels of contaminations observed with Pb, Zn and Cd seemed to reveal a certain constant dispersion of metal pollution along this fluvial zone which is fed by bed sediments acting as a reservoir of anthropogenic metals.

Besides the information concerning the extent of metal pollution in Deûle particles, data about the reactivity of particulate minerals had also been of a great interest in our studies to evaluate the risk associated with contaminated SPM. Overall, our investigations showed that: (i) the metals that were associated with the exchangeable and carbonate phase in the largest percentages in Deûle SPM were: Zn, 13%, Ni, 6.1 and Cd, 5.9%, while the metals that were barely detected in this fraction were: Pb, 0.93% Cr, < 0.9% and Cu, 0.33%; (ii) Cd, Pb and Zn with an anthropogenic origin were mainly obtained in the first BCR sequential extraction steps (*i.e.* in the exchangeable-carbonate fraction + in the reducible one) while the metals that were found to be the less extractable from these two fractions were: Cu and Cr; conversely (iii) in the last stage of the chemical sequential extractions, most of chromium was bonded to the lithogenic minerals of SPM (*i.e.* in the residual phase); and (iv) copper was mostly bound to the sulphides/organics phase, indicating the strong affinity of this metal with organic matter by complexation. Such information on the total concentrations of anthropogenic Cd, Pb and Zn and their chemical forms in Deûle SPM would be in the future of great importance in assessing their behaviour in this aquatic environment and their remobilisation potential in case (bio)geochemical modifications in environmental conditions (pH, oxygen...) ought to take place. As a result, the potential risks of bed sediments have to be more considered by regional preventive authorities since metals transfer from sedimentary material into the water column ought to be expected to occur more strongly in a near future as barge traffic is presumed to increase significantly in this fluvial region as a result of

development and increases of human activities. To address this problem, systematic studies on particulate and dissolved metal loads in Deûle waters under high hydrodynamic conditions are now undertaken by our research group in order to gain a better understanding of the mechanisms controlling metal reactivity in the complex system: “SPM-water-bed sediment” occurring along this fluvial zone of Deûle river.

**Acknowledgments** This work was partly founded by the Stardust Program (INTERREG III) and the Region “Nord Pas-de-Calais”. The authors would like to thank Christine Grare and Romain Descamps for the samplings and all the technical support, and Martin Laviale (GEPV Laboratory) for the identification of diatoms species. We are also very grateful to Jean Prygiel (Agence de l’Eau Artois-Picardie) for providing us analytical data obtained for Deûle SPM from the monitoring stations located at sites 6–10 in Fig. 1.

## References

- AFNOR.A. N. (1990) Détermination des matières en suspension: Norme AFNOR NFT 90–105. In *Eaux Méthodes d’Essais* (ed. AFNOR), pp. 266–270.
- Ahn, J. S., Park, Y. S., Kim, J. Y., & Kim, K. W. (2005). Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 147–157. doi:10.1007/s10653-005-0121-8.
- Ajay, S. O., & van-Loon, G. W. (1989). Studies on redistribution during the analytical fractionation of metals in sediments. *The Science of the Total Environment*, 87/88, 171–187. doi:10.1016/0048-9697(89)90233-7.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., & Jouanneau, J. M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132, 413–426. doi:10.1016/j.envpol.2004.05.025.
- Baffi, F., Ianni, C., Soggia, F., & Maggi, E. (1998). Evaluation of the acetate buffer attack of a sequential extraction scheme for marine particulate metal speciation studies by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis. *Analytica Chimica Acta*, 360, 27–34. doi:10.1016/S0003-2670(97)00716-2.
- Baruah, N. K., Kotoky, P., Bhattacharyya, K. G., & Borah, G. C. (1996). Metal speciation in Jhanji river sediments. *The Science of the Total Environment*, 193, 1–12. doi:10.1016/S0048-9697(96)05318-1.
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P., & Mörth, M. (2006). Environmental assessment of advanced mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Applied Geochemistry*, 21, 1760–1780. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.06.011.
- Boughriet, A., Billon, G., Proix, N., Leermakers, M., Fischer, J. C., & Ouddane, B. (2007a). Fractionation of anthropogenic lead and zinc in Deûle river sediments. *Environmental Chemistry*, 4, 114–122. doi:10.1071/EN06044.
- Boughriet, A., Laureyns, J., Recourt, P., Sobanska, S., Billon, G., Ouddane, B., et al. (2004). Raman and SEM/EDX microanalytical studies of an environment-polluting lead ore. *Microscopy and Analysis*, 92, 17–19.
- Boughriet, A., Proix, N., Billon, G., Recourt, P., & Ouddane, B. (2007b). Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical distribution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180, 83–95. doi:10.1007/s11270-006-9252-5.
- Bruce, S. L., Noller, B. N., Grigg, A. H., Mullen, B. F., Mulligan, D. R., Ritchie, P., et al. (2003). A field study conducted at Kidston Gold Mine, to evaluate the impact of arsenic and zinc from mine tailing to grazing cattle. *Toxicology Letters*, 137, 23–34. doi:10.1016/S0378-4274(02)00378-8.
- Camusso, M., Galassi, S., & Vignati, D. (2002). Assessment of river Po sediment quality by micropollutant analysis. *Water Research*, 36, 2491–2504. doi:10.1016/S0043-1354(01)00485-7.
- Chester, R. (1990). *Marine geochemistry*. London: Unwin Hyman.
- Davide, V., Pardos, M., Deserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., & Dominik, J. (2003). Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Research*, 37, 2847–2864. doi:10.1016/S0043-1354(03)00133-7.
- Dushenko, W. T., Bright, D. A., & Reimer, K. J. (1995). Arsenic bioaccumulation and toxicity in aquatic macrophytes exposed to gold-mine effluent: relationships with environmental partitioning, metal uptake and nutrients. *Aquatic Botany*, 50(2), 141–158. doi:10.1016/0304-3770(95)00448-9.
- El-Bilali, L., Rasmussen, P. E., Hall, G. E. M., & Fortin, D. (2002). Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17, 1171–1181. doi:10.1016/S0883-2927(01)00132-9.
- Holtzapffel, T. (1985) *Les Minéraux Argileux: Préparation, Analyse Diffractométrique et Détermination*. Publication N°12, Société Géologique du Nord (France).
- Ianni, C., Magi, E., Rivaro, P., & Ruggieri, N. (2000). Trace metals in Adriatic coastal sediments: distribution and speciation pattern. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 78, 73–92.
- Izquierdo, C., Usero, J., & Gracia, I. (1997). Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2), 123–128. doi:10.1016/S0025-326X(96)00059-8.
- Jones, B., & Turki, A. (1997). Distribution and speciation of heavy metals in superficial sediments from the Tees estuary, North-east England. *Marine Pollution Bulletin*, 34(10), 768–779. doi:10.1016/S0025-326X(97)00047-7.
- Jordao, C. P., & Hickless, G. (1989). Chemical associations of Zn, Cd, Pb and Cu in soils and sediments determined by the sequential extraction technique. *Environmental Technology*, 10, 743–752.
- Kemp, A. L. W., & Thomas, R. L. (1976). ‘Cultural impact on the geochemistry of the sediments of Lake Ontario. *Geoscience Canada*, 3, 191–207.
- Kim, M. J., & Jung, Y. (2004). Vertical distribution and mobility of arsenic and heavy metals in and around mine tailings of

- an abandoned mine. *Journal of Environmental Science and Health*, 39, 203–222. doi:10.1081/ESE-120027379.
- Korfali, S. I., & Davies, B. E. (2004). Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research*, 8, 599–612. doi:10.1016/S1093-0191(03)00033-9.
- Lee, M. R., & Correa, J. A. (2005). Effect of copper mine tailings disposal on littoral meiofaunal assemblages in the Atacama region of northern Chile. *Marine Environmental Research*, 59, 1–18. doi:10.1016/j.marenvres.2004.01.002.
- Martin, J. M., & Whitfield, M. (1983). The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong, C. S., Boyle, E., Bruland, K. W., Burtan, J. D. E., Goldberg, E. D. (Eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. Plenum Press, New York, pp. 265–296
- Morillo, J., Usero, J., & Gracia, I. (2004). Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast Spain. *Chemosphere*, 55, 431–442. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.047.
- Müller, G. (1981). Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chemiker Zeitung*, 105, 157–164.
- Nilsson, O., & Sternbeck, J. (1999). A mechanistic model for calcite growth using surface speciation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 217–255. doi:10.1016/S0016-7037(99)00026-5.
- Nriagu, J. O., & Coker, R. D. (1980). Trace metals in humic and fulvic acids from lake Ontario sediments. *Environmental Science & Technology*, 4, 443–446. doi:10.1021/es60164a001.
- Pardo, R. E., Perez-Barrado, L., & Vega, M. (1990). Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river. *Water Research*, 24(3), 373–379. doi:10.1016/0043-1354(90)90016-Y.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Ure, A., & Muntau, H. (1997). The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure. *CRM 601*, 54. European Commission/BCR information.
- Ranu, G., Tandon, S. N., Mathur, R. P., & Singh, O. V. (1993). Speciation of metals in Yamuna river sediments. *The Science of the Total Environment*, 136, 229–242. doi:10.1016/0048-9697(93)90311-S.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Davison, C., Ure, A., & Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 57–61. doi:10.1039/a807854h.
- Reeder, R. J. (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1543–1552. doi:10.1016/0016-7037(96)00034-8.
- Reynolds, C. S. (1984). *The ecology of freshwater phytoplankton*. Cambridge and New York: Cambridge University Press.
- Roychoudhury, A. N., & Starke, M. F. (2006). Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa. *Applied Geochemistry*, 21, 1044–1063. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.02.024.
- Rubio, R., Lopez-Sanchez, J. F., & Rauret, G. (1991). La especiacion solida de trazas de metales en sedimentos. Aplicacion a sedimentos muy contaminados. *Anales Quimica*, 87, 599–605.
- Ruiz, F. (2001). Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 482–490.
- Sainz, A., & Ruiz, F. (2006). Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: a statistical approach. *Chemosphere*, 62(10), 1612–1622. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.06.045.
- Samanidou, V., & Fytianos, K. (1987). Partitioning of heavy metals into selective fractions in sediments from rivers in northern Greece. *The Science of the Total Environment*, 67, 279–285. doi:10.1016/0048-9697(87)90219-1.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., & Schwartz, C. (2006). Trace elements in soils developed in sedimentary materials from Northern France. *Geoderma*, 136, 912–926. doi:10.1016/j.geoderma.2006.06.010.
- Sterckeman, T., Douay, T., Proix, N., & Fournier, H. (2000). Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution*, 107, 377–389. doi:10.1016/S0269-7491(99)00165-7.
- Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourrier, H., & Perdrix, E. (2002). Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water, Air, and Soil Pollution*, 135, 173–194. doi:10.1023/A:1014758811194.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851. doi:10.1021/ac50043a017.
- Tokalioglu, S., Kartal, S., & Elci, L. (2000). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413, 33–40. doi:10.1016/S0003-2670(00)00726-1.
- Turner, A., & Millward, G. E. (2002). Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55, 857–883. doi:10.1006/ecss.2002.1033.
- Vdovic, N., Billon, G., Gabelle, C., Wartel, M., & Potdevin, J.-L. (2006). Remobilization of metals from slag and polluted sediments (case study: the River Deûle Canal, North of France). *Environmental Pollution*, 141, 359–369. doi:10.1016/j.envpol.2005.08.034.
- Zhang, J., Huang, W. W., & Wang, J. H. (1994). Trace-metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China—examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chemical Geology*, 114, 83–94. doi:10.1016/0009-2541(94)90043-4.

available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)[www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)

## Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns

L. Lesven<sup>a</sup>, Y. Gao<sup>b</sup>, G. Billon<sup>a,\*</sup>, M. Leermakers<sup>b</sup>, B. Ouddane<sup>a</sup>, J.-C. Fischer<sup>a</sup>, W. Baeyens<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Université Lille 1 (USTL), Laboratoire Géosystèmes (UMR-CNRS 8157), France

<sup>b</sup>Vrije Universiteit Brussel, Analytical and Environmental Chemistry Laboratory, Belgium

### ARTICLE DATA

#### Article history:

Received 23 May 2008

Received in revised form 8 August 2008

Accepted 11 August 2008

#### Keywords:

Sediment

Early diagenesis

Trace metals

Sulphides

DET/DGT

Toxicity index

### ABSTRACT

The behaviour of Mn, Fe, Co, Zn, Cd, Pb and Ni has been studied during early diagenesis in three different riverine sediments (Spierre, Lys and Sheldt). For that purpose (1) pore waters were extracted from sediment cores by centrifugation under nitrogen and further analyzed for the determination of total dissolved metal concentrations and (2) DET and DGT probes have been deployed *in situ* for the determination of high resolution profiles of labile and total dissolved metal concentrations. Furthermore, sulfidization processes have been examined; they revealed a production of pyrite near the water-sediment interface at Helkijn and Wervik sampling sites, probably due to a partial re-oxidation of reduced sulphur species. In Spierre sediments, where Eh values are the most negative, pyrite production should be mainly due to strict anaerobic processes. Concentrations of AVS in Spierre sediments are also very high and result in low TI values and low trace metal concentrations in the pore waters. Otherwise, in Wervik sediments, the low pH values combined to a TI value close to 0 results in the highest observed dissolved trace metal levels. DOS remains low at the three sites, since it does not exceed 0.4. In Wervik and Helkijn, the limitation is probably due to low sedimentary inputs of sulphate. In Spierre, sulphate is never exhausted in the pore water, suggesting a limitation of the DOS by a lack of bio-degradable organic matter. Values of Cd, Cu and Pb DGT concentrations remain low in pore waters whatever the site, due to their strong affinity with the reduced sulphur pool. It has also been demonstrated that the labile fractions of Pb and Cd are the lowest and do not exceed 0.5, while Co and Ni are the most available metals.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

A strategy for dealing with pollution of water from chemicals is set out in Article 16 of the Water Framework Directive 2000/60/EC (WFD). As a first step of this strategy, a list of priority substances was adopted (Decision 2455/2001/EC) identifying 33 substances or groups of substances of priority concern in surface waters throughout the European Union due to their

widespread use and their high concentrations in rivers, lakes, transitional, and coastal waters. A number of trace metals are included in that list. Recently, the European Commission adopted a proposal for a new Directive to protect surface water from pollution by chemicals (COM(2006)397 final). The proposed Directive will set limits on concentrations in surface waters of 41 dangerous chemical substances including 33 priority substances and 8 other pollutants that pose a

Abbreviations: AVS, Acid Volatile Sulphides; DET, Diffusive Equilibrium in Thin film; DOS, Degree Of Sulfidization; DGT, Diffusive Gradient in Thin film; TI, Toxicity Index.

\* Corresponding author. Université Lille 1, France / Laboratoire Géosystèmes (UMR-CNRS 8157), Bât. C8, 2ème étage, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. Tel.: +33 320434929; fax: +33 320434822.

E-mail address: [gabriel.billon@univ-lille1.fr](mailto:gabriel.billon@univ-lille1.fr) (G. Billon).

0048-9697/\$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.033

Please cite this article as: Lesven L, et al, Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns, *Sci Total Environ* (2008), doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.033

particular risk to animal and plant life in the aquatic environment and to human health. This proposal aims at ensuring a high level of protection against the risks originating from those 41 substances by setting environmental quality standards (EQSs) at European level.

However, aquatic systems are not isolated, but interact with other compartments like sediments, which are often polluted due to industrial, domestic and agricultural discharges. The metals and persistent organic pollutants that are accumulated in the sediments may, however, be solubilized and diffuse back to the water column. As a consequence, countries that have made strong efforts in meeting the EQSs by reducing all point discharges of toxic substances in surface waters, could be very disappointed in cases where sediments will still release considerable amounts of contaminants.

The recent French–Belgian INTERREG Program STARDUST “Spatial and temporal assessment of high resolution depth profiles, using novel sampling technologies” has been focused on the behaviour of pollutants in the sediments, in relation to early diagenetic processes ([www.vliz.be/projects/stardust/index.html](http://www.vliz.be/projects/stardust/index.html)). Metals, associated with suspended matter in the water column are progressively deposited at the surface of the sediment in small, low flow rivers. Numerous biogeochemical transformations take place at and below the water-sediment interface changing the distribution of trace metals between the solid and liquid phases. The consumption of biodegradable organic matter by bacterial activity is associated with the simultaneous reduction of several oxidants in a well established sequence. Iron and manganese oxide reduction will release trace metals in pore waters, while sulphate reduction (due to the activity of the sulphate-reducing bacteria) removes dissolved trace metals as sulphide precipitates (Chester, 1990; Howarth and Jorgensen, 1984; Salomons and Stigliani, 1995; Stumm and Morgan, 1996).

In addition of the organic matter degradation and simultaneous consumption of oxidants, other processes such as adsorption/desorption reactions, advection, diffusion, bioturbation and erosion–deposition mechanisms make the behaviour of metals in sediments very complex. When all that information is available a reactive transport model (e.g. Meysman et al., 2007) can provide an integrated view of all processes together. Overall, changes in concentration and speciation of numerous elements (Fe, Mn, Cd, Cu, Pb...) occur not only in the pore waters, but also in the solid phases, modifying metal bioavailability and/or toxicity (Lee and Luoma, 1998; Lee et al., 2000; Luoma and Bryan, 1982; Morse, 1994; Tessier et al., 1984).

The aim of this geochemical study is to bring some new insights on the distribution and lability of several metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn) in sediments of the Scheldt drainage basin. For that purpose, three fluvial sampling stations have been selected after a preliminary survey, in three different rivers (Scheldt, Lys and Spierre) exposed to various contaminants of industrial and agricultural origin. Contaminated, muddy sediments are observed at the three selected sites exhibiting differences in hydrodynamic and physico-chemical parameters. In order to avoid biogeochemical variations that may occur all along the year, samplings have been carried out in the same period (November–December 2005).

Early diagenetic processes have been mainly characterized via redox indicators ( $O_2$ , Eh,  $Mn^{2+}$ ...) and detailed sulfidization

patterns have been established through analyses of dissolved sulphides and sulphates, AVS (Acid Volatile Sulphides) and CRS (Chromium Reducible Sulphur). Metal concentrations have been measured both in the solid phase and in pore waters (high resolution profiles) and are compared between the 3 sampling sites. This data set has been extended by the calculation of a toxicity index, which reflects in a general manner the danger that toxic metals in sediments present towards benthic biota. Furthermore, the use of metal DGT probes allowed: (i) to observe some punctual and millimetric spatial fluctuations; and (ii) to establish a lability ranking between the following metals: Cd, Co, Cu, Ni and Pb.

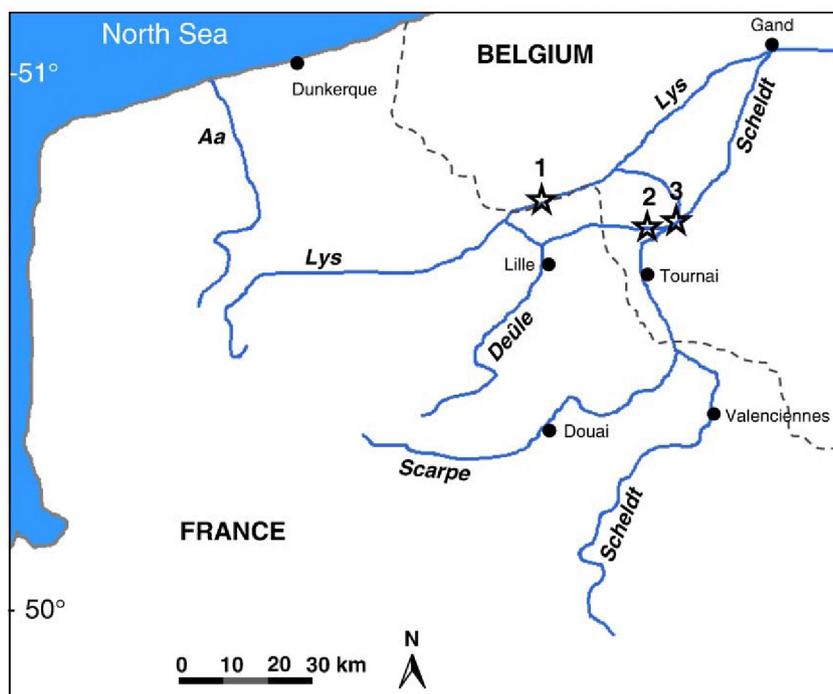
## 2. Materials and methods

### 2.1. Location and sampling

The Lys and Spierre rivers are 2 tributaries of the Scheldt river (see Fig. 1). Sediments from the Lys river were sampled on December 8th 2005 in Wervik, close to the French–Belgian border (station 1; see Fig. 1). In this river stretch no nautical activities take place except during the summer period. Sediments from the Spierre (station 2; see Fig. 1) and Scheldt (station 3; see Fig. 1) rivers were collected on December 1st 2005 and November 24th 2005 respectively. In the Spierre canal, sediments were sampled about 100 m upstream of the confluence with the Scheldt river, in an area that is now closed to any boat traffic. Helkijn, the sampling station in the Scheldt river has been chosen upstream a canal lock, in a relatively protected area outside the main stream.

At each sampling site, three sediment cores were collected, while DET and DGT probes were inserted in the sediments for 24 h. Sediment cores of about 20 cm length and 10 cm diameter were collected by a diver using perex tubes, and immediately treated in the field. Eh and pH values were measured at 1 cm interval in the first core. The second one was introduced in a glove box, previously flushed with nitrogen, and sliced every 2 cm after removal of the overlying water. Each sediment slice was split into 2 parts in the glove box: one part was stored untreated in a plastic bag at  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  and under nitrogen prior to sulphur and metal analysis; the other part was introduced in a centrifugation tube in order to extract interstitial water using an X 340 Prolabo centrifuge (rotation radius: 20 cm) at a rotation speed of 3000 rpm. Overlying water was filtered under nitrogen, on a  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  membrane (Alltech, cellulose acetate). An aliquot of the liquid was acidified with  $HNO_3$  (Merck, suprapur) for metal analysis, while other aliquots were stored for less than 24 h at  $4\text{ }^\circ\text{C}$  for alkalinity and for less than 1 week at  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen and without any treatment for reduced sulphur. Finally, in the third core the oxygen profile at the water-sediment interface was assessed. Afterwards, this core was treated like the second one, allowing us to produce duplicate dissolved iron and manganese concentration profiles. This second data set can be used as a kind of quality assurance control since Fe(II) and to a lesser extent Mn(II) may be quickly oxidized during sediment treatment, if any traces of oxygen were present in the glove box.

At the 3 sampling sites, a DET and a DGT probe were inserted *in situ* and back to back in the sediments by a diver



**Fig. 1** – Map of the three sediment samplings sites. 1: Wervik (Lys river); 2: Spierre (100 m upstream the confluence with the Scheldt river); 3: Helkijn (Scheldt river).

and 24 h later again removed. The preparation of the DET and DGT probes prior and posterior to sampling has been detailed previously (Leermakers et al., 2005; Naylor et al., 2006; Zhang et al., 1995). Briefly, before deployment, the DET and DGT probes were de-oxygenated by immersing them for 24 h in a container with metal free (using Chelex 100) NaCl (0.01 M) solution. After deployment, both probes were rinsed quickly with Milli-Q water and put in a well humidified plastic box. In the laboratory, the DET gels were extracted from the small slits of the probe, while the resin gel was cut into 5-mm intervals using a Plexiglas gel cutter. Each gel slice was then eluted in a 1 M HNO<sub>3</sub> solution and diluted for analysis by ICP-MS.

Finally, in order to take, at least partly, seasonal effects into account, 2 DET and DGT probes have been deployed in summer time (17/06/2004).

## 2.2. Analytical procedures

### 2.2.1. Pore water analyses

Eh and pH measurements were performed using a redox electrode combined with Ag/AgCl, [KCl]=3 mol dm<sup>-3</sup> reference electrode and a pH combined electrode. Further in this paper, all potential values refer to the Ag/AgCl electrode.

Alkalinity, mainly HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in these pore waters, was analysed with a 5.10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> HCl solution using an automatic pH titrator (Metrohm; model Titrino 736 GP).

Dissolved organic carbon (DOC) has been measured with a Skalar apparatus (model Formacs). After centrifugation of the sediment under nitrogen, the supernatant is filtered on a glass microfibre filter (Whatman), previously heated during 24 h at 450 °C in order to remove any trace of organic matter.

Concentrations of anions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) were determined by ion chromatography (Dionex) (Hennequin, 1997).

Reduced S has been analysed by CSSWV (Cathodic Stripping Square Wave Voltammetry), using a  $\mu$ Autolab II potentiostat and a Metrohm stand (IME 663) equipped with a mercury drop working electrode, an Ag/AgCl, [KCl]=3 M reference electrode and a platinum auxiliary electrode. The procedure, which is described in detail in literature (Batina et al., 1992; Billon et al., 2001; Luther et al., 1985), has been slightly modified in this work. Briefly, 1 mL of pore water has been introduced under nitrogen in a voltammetric cell containing 9 mL of a 0.1 mol dm<sup>-3</sup> EDTA solution adjusted at pH=10 with a 1 M ultrapur NaOH solution. The main voltammetric parameters are the following: deposition time: 10–30 s depending on the concentration; equilibration time: 5 s; frequency of the square wave: 50 Hz; step potential: 5 mV; pulse amplitude: 20 mV. Finally the accuracy of S(-II) determinations has been estimated to be better than 10%.

The S(-II) standard solution was prepared under nitrogen atmosphere from Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (Aldrich) and titrated daily by potentiometry with a Cd<sup>2+</sup> standard solution, using a sulphide ion-selective electrode (Orion) and a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reference electrode.

The DET probes preparation was similar to that proposed by Docekalova et al. (2002). Briefly, a gel containing 1.5% agarose was prepared and placed in a boiling water bath. After dissolution, the solution was immediately pipetted into a preheated gel-casting probe and left to cool down to its gelling temperature (the constrained DET probe's material was obtained from DGT Research Ltd). After the gels were set, they were covered with a 0.45  $\mu$ m cellulose acetate filter (Millipore). Finally, the window plate was put on top of the probe and all elements gently pressed together.

DGT probes' preparation was similar to that of Zhang et al. (1995), recently slightly modified by us (Gao et al., 2007, 2006; Leermakers et al., 2005). The DGT probes (DGT Research Ltd)

were 180 mm×40 mm, with a window of 150×18 mm open to the sediment. As for the DET probes, a 0.45 µm cellulose acetate filter (Millipore) separated the gels from the sediment. An agarose-polyacrylamide hydrogel comprising of 15% acrylamide (Merck) and 0.3% agarose derived cross linker (DGT Research Ltd) was used as a diffusive gel. Ion exchange resin (Chelex 100) with a bead size of 200–400 Mesh (Biorad) impregnated in a thin gel (0.4 mm thickness) was used as the binding layer.

Finally, metal concentrations in the pore waters and in the eluted solutions recovered from DET/DGT gel slices have been determined by HR-ICPMS (Thermo Finningan Element II). Note that for DET probes, only Fe and Mn concentrations were considered since the detection limits of the other metals were in the same order of magnitude as the blank values.

### 2.2.2. Sediment analyses

Grain size distribution was determined by laser granulometry (Malvern, Mastersizer 2000) and the fine fraction, including mainly clays and silts, was calculated as the percentage of particles with a diameter lower than 63 µm.

Total carbon and nitrogen were analysed in homogenized and dried sediments with a CHNS elemental analyzer model 932 LECO. Organic carbon was estimated by difference between total and inorganic carbon after heating the sample at 450 °C during 12 h in order to eliminate the organic carbon fraction from the sediment.

Reduced sulphur species (i.e., AVS: Acid Volatile Sulphides and CRS: Chromium Reducible Sulphur) were determined after their conversion into H<sub>2</sub>S gas by the sequential extraction procedures described by Canfield et al. (1986) and Cornwell and Morse (1987). Briefly, AVS compounds have been extracted with a 1 M HCl solution during 24 h. Consecutively, a hot digestion of the sediment residue during 2 h after addition of a Cr(II) solution leads to a significant recovery of sedimentary

pyrite and elemental sulphur. The accuracy of the AVS and CRS results has been estimated at 8% (Billon, 2001).

Concentrations of Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn, that are simultaneously extracted with AVS are called SEM (Simultaneously Extracted Metals) and have been measured with an ICP-AES (Vista Pro, Varian); the relative standard deviation was better than 5% for most of the metals studied. These data provide a proxy for potential metal bio-availability within the environmental community (Cooper and Morse, 1998; DiToro et al., 1990; Simpson et al., 2000). Additionally, by using AVS, CRS and SEM data, DOS (Degree of Sulphidization) and TI (Toxicity Index) (Ankley et al., 1993; Brown et al., 1995) can be calculated, according to the two following relations:

$$TI = \log\left(\frac{[SEM]}{[Fe - AVS]}\right) \quad (1)$$

$$DOS = \frac{[Fe - AVS] + [Fe - CRS]}{[Fe - HCl] + [Fe - CRS]} \quad (2)$$

where: [Fe-AVS], [Fe-CRS], [Fe-HCl] are molar concentrations of iron bound to AVS (assuming that the predominant mineral is FeS), CRS (assuming that the predominant mineral is FeS<sub>2</sub>) and reactive phase, respectively (Gagnon et al., 1995); [SEM] is the sum of Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn concentrations extracted by 1 M HCl solution.

Weighted amounts of dry sediments were treated with concentrated high purity hydrofluoric acid (Prolabo, Normapur) followed by an aqua regia attack. After appropriate dilution, total concentrations of sedimentary metals were analysed using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian, Vista Pro, axial view) for Mn and Fe, and inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS, Thermo Elemental, X7 Series) for Cd, Co, Cu, Pb, Ni and Zn. International standard reference materials (MESS-3, HISS-1

**Table 1 – Minimum, maximum and average total concentrations of Cd, Co, Cu, Ni, Pb, and Zn, and percentages of POC, N and fine particles (< 63 µm) in the sediments at Spierre, Helkijn and Wervik**

		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn	POC	N	Particles fraction <63 µm
		mg kg <sup>-1</sup>								%
Spierre	Minimum	13	9.5	52	22	130	730	2.4	0.24	51
	Maximum	32	14	98	34	230	1600	4.7	0.39	70
	Average	21	12	74	28	180	1200	3.7	0.32	60
	Std dev.	7	1	14	3	29	291	0.39	0.05	6
Helkijn	Minimum	9.4	6.7	37	17	120	340	1.7	0.2	58
	Maximum	12	9.5	60	24	150	460	3.1	0.39	89
	Average	11	8	50	21	130	400	2.5	0.3	76
	Std dev.	3	1	7	2	7	37	0.76	0.05	10
Wervik	Minimum	4.8	7.8	29	18	37	200	1.4	0.17	57
	Maximum	10	12	190	31	76	480	3.8	0.44	90
	Average	7.4	9.6	91	24	57	340	2.3	0.28	78
	Std dev.	2	1	56	3	12	94	0.69	0.08	9
Loessic reference soils	Minimum	0.38	8.3	14	18	33	67	–	–	–
	Maximum	0.46	10	19	33	46	80	–	–	–
	Average	0.42	9.3	17	25	38	74	–	–	–
Alluvial reference soils	Minimum	0.49	4.1	11	8.4	28	59	–	–	–
	Maximum	0.78	8.1	14	16	95	89	–	–	–
	Average	0.63	5.8	12	11	45	78	–	–	–
Water Agency reference	Average	0.5	–	20	–	20	75	–	–	–

Values of local reference sediments (when available) given by the French Water Agency "Artois-Picardie", Loessic reference soils and alluvial reference soils in the vicinity of the sampling sites are also shown (Sterckeman et al., 2002).

and PACS-2) were analysed in each batch of samples for quality control purpose.

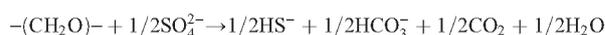
### 3. Results

Sediments are dominated by fine grain particles at each sampling site. Mean values for Spierre, Helkijn and Wervik are:  $60 \pm 6\%$ ,  $76 \pm 10\%$ , and  $78 \pm 10\%$ , respectively (Table 1). While particulate organic nitrogen did not show any relevant evolution versus depth, POC (particulate organic carbon) progressively increase in Spierre and Wervik sediments (from 2% at the surface of the sediment up to about 3.5–4% at –20 cm). C/N ratios vary between 10 and 20, suggesting the presence of relatively old organic matter, most probably humic acids because we are dealing with terrestrial sites (Suffet and MacCarthy, 1987). The redox profiles observed at the three sampling sites unambiguously testify of the diagenetic processes occurring in these sediments. Oxygen concentrations (measured by an  $O_2$  micro-sensor fixed to a micro-manipulator and connected to a pico-ammeter from Unisense) display a steep depletion from the water-sediment interface to become undetectable at about 1–2 mm below the interface (data not shown). Redox potential values decrease also drastically from the surface of the sediments to reach about –200 mV (vs Ag/AgCl) within the first centimetres at Helkijn and Wervik, whereas even more

negative values have been measured in the Spierre sediments, slowly decreasing all along the core down to –400 mV (vs Ag/AgCl) at –20 cm (see Fig. 2). Alkalinity profiles at Helkijn and Wervik are very similar, increasing down to –12 cm as a result of a continuous bacterial activity. In the Spierre sediments, values remain very low and do not exceed 10 mM (see Fig. 2).

A more detailed examination of those general parameters such as Eh and corresponding redox indicators, pH, alkalinity, DOC, AVS and CRS shows clear differences between the 3 stations.

Wervik: the redox potential equals –67 mV at –0.5 cm and becomes between –200 and –275 mV from –4.5 cm on till the bottom of the core. The highest sulphate levels are observed at the top of the core (1.2 mmol/L) decreasing towards very low levels at –13 cm (<0.02 mmol/L), see Fig. 2. Alkalinity increases continuously from 6.5 mmol/L (top of the core) up to 29.3 mmol/L ( $z = -27$  cm). This profile is strongly correlated to that of DOC (Fig. 2,  $r^2 = 0.86$  for a linear regression). Mineralization of organic matter by sulphate reducing bacteria in anoxic conditions decreases the pH in the upper sediment layer (pH=7 at  $z=0$  cm) according to the following reaction (Wallmann et al., 1996):



In more buried sediments, values stabilize at 6.3 from –12 cm depth on. Sulphides are increasing until –9 cm of

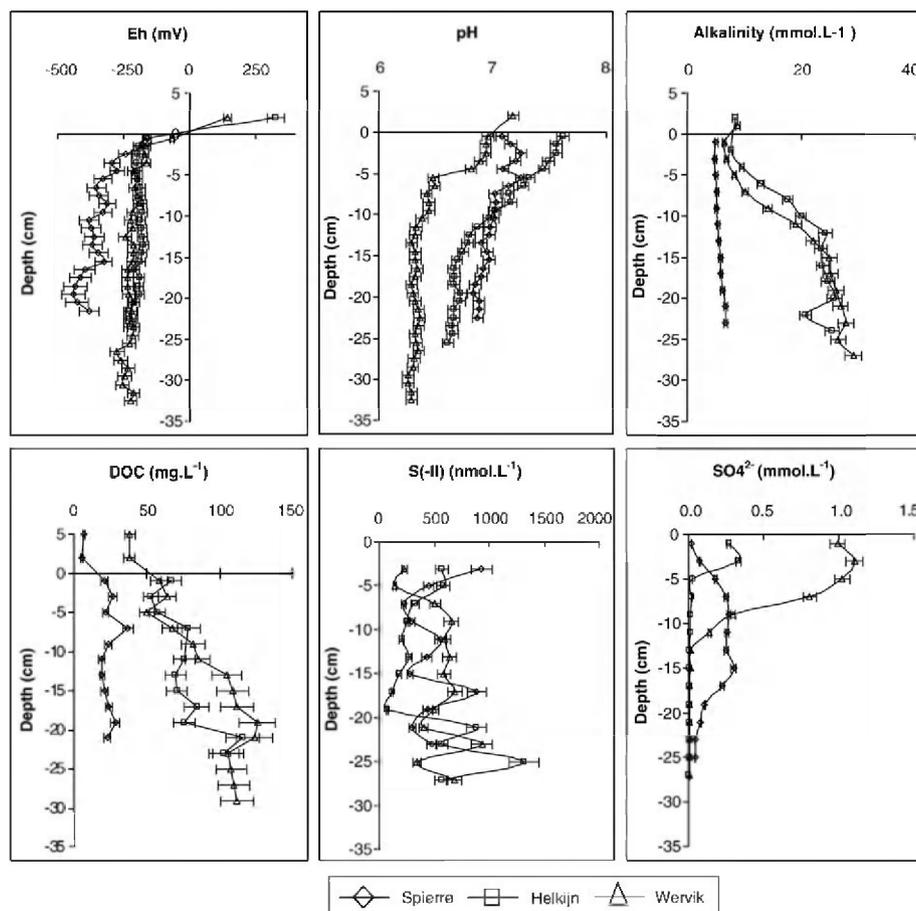


Fig. 2 – Concentration profiles of Eh (mV vs Ag/AgCl, [KCl] = 3 M), pH, alkalinity, DOC, reduced sulphur [S(-II)] and sulphates in the sediment pore waters at Wervik, Spierre and Helkijn.

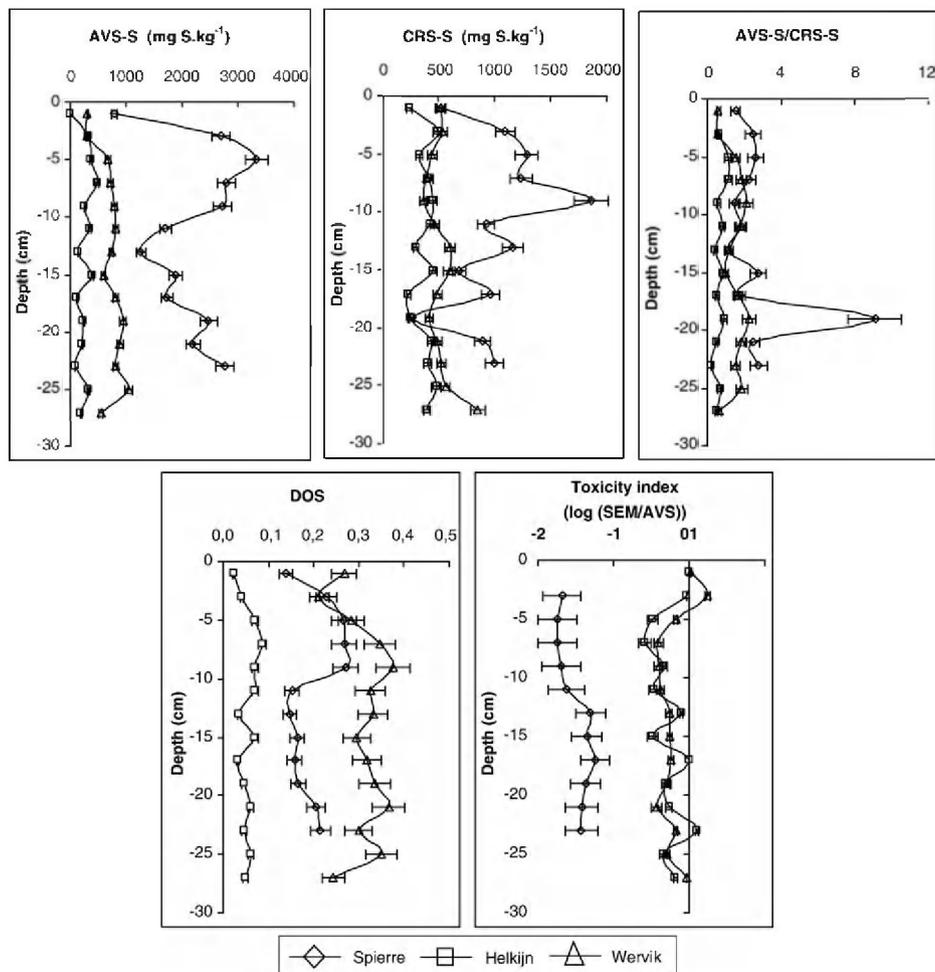
depth, remaining more or less constant (around 600 nM) down to -18 cm, and then they fluctuate around this value till the bottom of the core. AVS increases to a more or less constant value (800 mg/kg) at -5 cm of depth. CRS values are more or less constant (around 500 mg/kg) with depth (see Fig. 3). Finally, AVS-S/CRS-S values range from 0.56 to 2.25 with an average of 1.45 and the lowest values in the surface sediments.

**Helkijn:** this core resembles more the core at Wervik than at Spierre: redox, alkalinity and DOC profiles are almost identical. The pH profile is also decreasing with depth (7.6 at the top of the core) and stabilizing at 6.7 from -15 cm on, thus higher than at Wervik. Sulphate is only significant in the surface sediment layer (around 0.33 mmol/L at -1 and -3 cm), while sulphide decreases from 570 nM at the interface till 70 nM at -19 cm of depth. Further down it resembles the patterns in the 2 other cores. AVS and CRS are both rather low and constant with depth: AVS about 260 mg/kg and CRS about 400 mg/kg (Fig. 3). These data result in the lowest AVS-S/CRS-S values (mean of 0.7) compared to the other sites.

**Spierre:** the lowest redox values are observed in this core but surprisingly only in this core sulphate levels increase with depth (maximum around 0.30 mmol/L at -15 cm of depth) slowly decreasing further downwards to below 0.05 mmol/L at -25 cm. Alkalinity is very low (<6 mmol/L) suggesting a low

bacterial activity. This is confirmed by the pH profile: it shows the most constant values of the 3 cores (6.9-7.2) and from -10 cm depth on also the highest ones. As for alkalinity, DOC profile does not show any significant increase with depth. Simultaneously with the increase in sulphate concentration, the sulphide concentration decreases until -7 cm of depth, but this decrease is more than two times larger than the sulphate increase. At -17 cm of depth the sulphide concentration reaches a maximum of almost 900 nM. AVS and CRS show by far the highest concentrations in this core: a maximum of 3,300 mg/kg at -5 cm for AVS and of 1,900 mg/kg at -9 cm for CRS (Fig. 3). Highest values of the AVS-S/CRS-S ratio have been measured in these sediments. Values range indeed from 1.5 to 2.8, with a mean of 2.7 and a surprising high value at -19 cm depth (AVS-S/CRS-S=9.0) related to a low CRS concentration.

Results obtained from DET and DGT probes give, amongst others, useful information on metal behaviour at a millimetric scale. However, since the results are relative to a small volume of pore water, they might be poorly representative of the area studied. For that reason and in order to validate DET and DGT techniques, intra and inter laboratory comparisons were carried out in previously published studies (Gao et al., 2006; Leermakers et al., 2005). Most of the results indicate that (i) DET and DGT profiles were very similar in magnitude and



**Fig. 3** – Concentration profiles of AVS and CRS (expressed in mg-S/kg), DOS and log (SEM/AVS) in the sediments at the three sampling sites: Wervik, Spierre and Helkijn.

shape and; (ii) the agreement between the two laboratories was fairly good. In this study, replicates have been carried out at the Helkijn site in different periods of the year (see Fig. 4), Concentration profiles of the replicates agree very well except at some specific, punctual depths, probably due to the micro-heterogeneity of the sediment.

In addition, particular attention has been paid to dissolved iron(II) and manganese(II) determinations because of their high re-oxidation rates (especially for iron) as soon as the sediment is exposed to traces of oxygen. For that purpose, results observed on centrifugation extracts from sediment slices and on DET and DGT (Fig. 5) probes were compared. However, the spatial resolution that can be achieved with the centrifugation procedure is much lower than with the DET and DGT probes. The Fe and Mn DET profiles at the 3 stations present following characteristics:

Wervik: Mn and Fe DET profiles are very similar but the Fe subsurface maximum is located slightly lower. The maximum for Mn equals 1400  $\mu\text{g/L}$  (at  $-2.5$  cm) and for Fe 25,000  $\mu\text{g/L}$  (at  $-3$  cm). Between  $-6$  and  $-12$  cm of depth the profiles are almost constant (slowly increasing) with a Mn level of 700  $\mu\text{g/L}$  and a Fe level of 10,000  $\mu\text{g/L}$ .

Helkijn: Mn and Fe DET profiles are also very similar and characterized by a very large gradient at the interface (0 to

$-1$  cm of depth). The Mn concentration increases from 600 to 1600  $\mu\text{g/L}$ , the Fe concentration from 6000 to 32,000  $\mu\text{g/L}$ . Further downwards the concentrations remain high with values around 1200  $\mu\text{g/L}$  for Mn and 30,000  $\mu\text{g/L}$  for Fe.

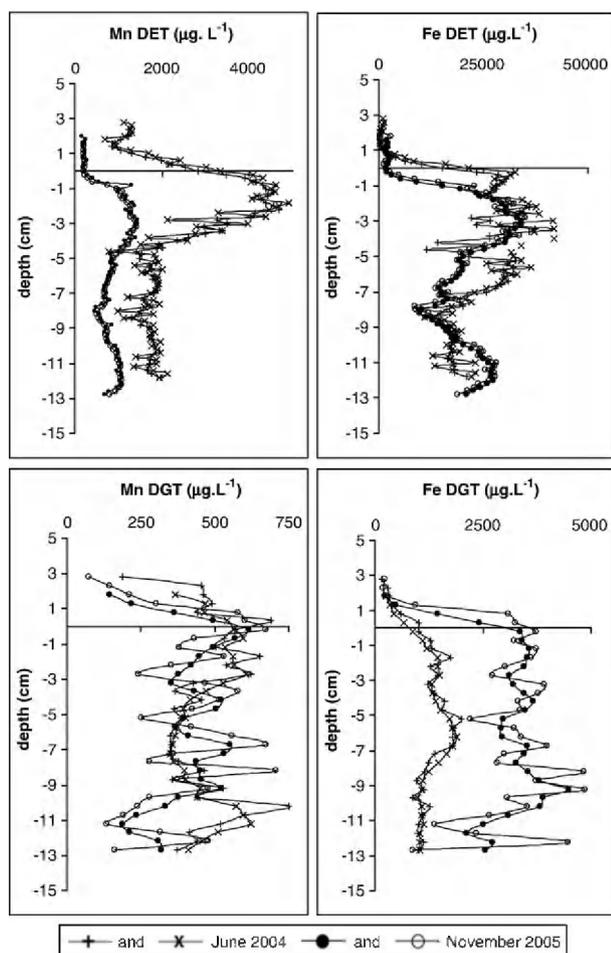
Spiere: both Mn and Fe concentrations issued from DET probes are low and constant till  $-5$  cm of depth (Mn around 130  $\mu\text{g/L}$  and Fe around 200  $\mu\text{g/L}$ ). Further down there is a small increase up to 500  $\mu\text{g/L}$  for Mn and 1500  $\mu\text{g/L}$  for Fe.

Mn and Fe concentration profiles resulting from centrifugation extracts do not show any steep variations with depth, as observed for the DET values (see Fig. 5). Concentration values are more or less constant in Spiere while they slightly increase in Wervik and Helkijn. In addition, a good agreement between centrifugation extracts in 2 different cores is observed, confirming the glove box offered a good protection against oxygen intrusion.

Trace metals, especially Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn, which are easily bound to sulphides have been measured using both the classical pore water extraction method (Fig. 6) as well as the DGT probes (Fig. 7). Metal concentrations derived from the DGT techniques indicate higher concentrations of Co, and Ni in Wervik than in Helkijn and Spiere. In addition, for these metals, maximum concentrations are observed close to the sediment interface at Wervik, whereas more or less constant profiles have been observed in Spiere sediments. Cu, Cd and Pb concentrations are rather low and constant at each sampling site with several high punctual fluctuations, due to the heterogeneity of the sediment or local microniches. Finally, Zn contamination during the DGT preparation and/or treatment has not allowed us to display DGT Zn profiles.

In general, total dissolved metal concentrations in pore waters (Fig. 6) are higher than those obtained with DGT probes. As for DGT data, Co and Ni concentrations in Spiere pore waters were the lowest. For Pb, Cd, Cu and to a lesser extent Zn, concentration profiles are similar, whatever the site, displaying no relevant trends with depth, except for Cu and Pb where maximum concentrations are observed near the water-sediment interface. The latter is also the case for Ni, but after a few centimetres depth the concentrations drop drastically. Only cobalt concentrations increase significantly with depth at Helkijn and Wervik.

Finally, though the seasonal effect was not the main purpose of this paper, several DET and DGT profiles of Mn and Fe have been assessed at various periods in the year in Helkijn sediments (Fig. 4). When comparing June 2004 and November 2005, the shapes of the curves are comparable for Mn-DGT and Fe-DET, while the Mn-DET profile in November, and the Fe-DGT profile in June have a more pronounced gradient at the water-sediment interface.



**Fig. 4**–Dissolved Fe and Mn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) concentration profiles in Helkijn sediments obtained with DET and DGT probes in June 2004 and November 2005.

## 4. Discussion

### 4.1. Metal contamination

According to the granulometry, clay and carbonate fractions, and X-ray diffractograms observed on crude sediments (data not shown here), the three sampling sites show comparable geochemical features. They have also been sampled in the same region and at the same period. Total metallic contamination of the sediments has been assessed (see Table 1) and

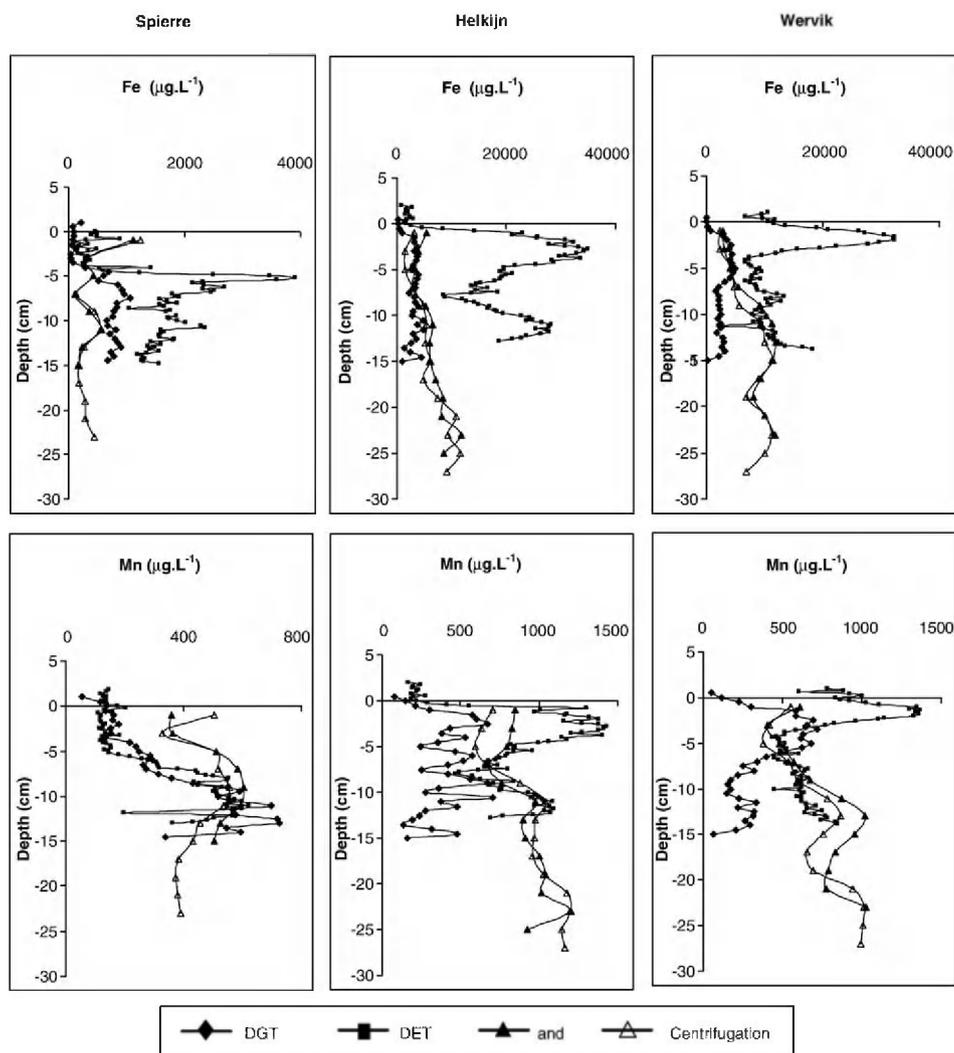


Fig. 5– Dissolved Fe and Mn concentration profiles at Wervik, Spierre and Helkijn using following techniques: pore water extraction via centrifugation, DET and DGT probes.

results are in general much higher than regional background levels (except for Co and Ni) due to intensive industrial activities (Sterckeman et al., 2002). Spierre sediments are the most polluted in Cd, Co, Ni, Pb and Zn (average values) while concentrations of copper are the highest in Wervik sediments.

A number of diagnostic parameters were previously used for judging SPM quality/contamination (Müller, 1981; Ruiz, 2001; Sainz and Ruiz, 2006; Turner and Millward, 2002). In this work we opted for the geoaccumulation index, Igeo, comparing the sediment contamination levels to regional reference data. The Igeo index is calculated as follows:  $I_{geo} = \log_2 \{ [Me]_{SPM} / (1.5 [Me]_{Bg}) \}$  where  $[Me]_{Sed}$  equals the measured metal Me concentration in the particulate material and  $[Me]_{Bg}$  equals the geochemical background concentration of that metal. The factor 1.5 takes into account the metal concentration change in the background soils because of lithogenic influences (Ruiz, 2001). According to Ruiz' classification (Ruiz, 2001; Sainz and Ruiz, 2006), our investigations showed that sediment samples collected at the three sites were: unpolluted in Co and Ni, low polluted in Pb, and Cu, low to highly polluted in Zn and highly to very highly polluted in Cd (see Table 2).

#### 4.2. Sulfidization process in the sediments

Redox potential values in Helkijn and Wervik sediments correspond to reduced conditions over the whole core depth, whereas sediments from Spierre are strongly reduced from about -5 cm on, according to the redox scale proposed by Burton et al. (2005) (Fig. 2). The Eh-AVS relationship is thus not really consistent with Bartlett (1999), who reports that bacterial reduction of  $SO_4^{2-}$  to  $HS^-$  occurs theoretically at Eh values less than 120 mV. However, the potential measured by the electrode is not a thermodynamic pE, hence it may not have any theoretical significance. The redox profiles show that low values in Spierre sediments result in higher reduced S contents especially AVS (Fig. 3), that are not stable near the water-sediment interface, as proposed previously (see for instance Burton et al., 2005 and Billon et al., 2007).

Sulphate consumption takes place within the first 4, respectively first 12 cm for the sites of Helkijn, respectively Wervik (Fig. 2). This reduction is related to a production of AVS in the upper part of the core with higher concentrations in Wervik than in Helkijn, probably because of higher sulphate

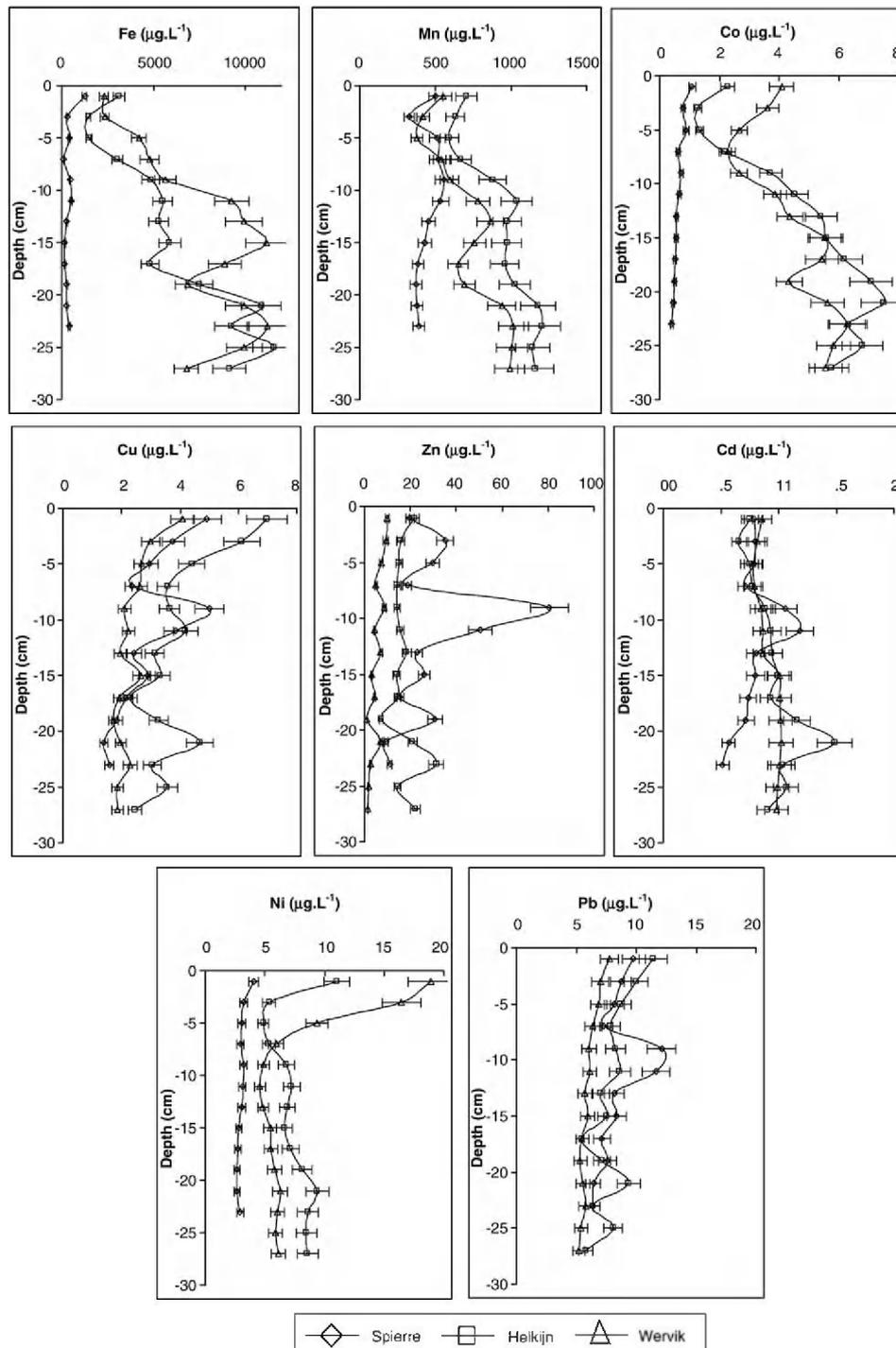


Fig. 6–Dissolved Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) concentration profiles obtained with pore water extraction via centrifugation.

inputs (Figs. 2 and 3). Sulphate contents in Spierre pore waters increase in the first 8 cm, decreasing again from -16 cm to -28 cm. This means that recycling of reduced S probably takes place in these sediments. Abiotic production of sulphate may be due to the oxidation of  $\text{FeS}$  and  $\text{FeS}_2$  by manganese oxides (Schippers and Jorgensen, 2001). That explains, at least partly, why highest manganese concentrations are located at about 10–15 cm depth and not just below the water-sediment interface (Fig. 5). Biotic activities of obligate or facultative

chemoautotrophs using reduced S as an energy source may also be considered (Küsel et al., 2001). In all cases, production of sulphates tends to acidify the system and that agrees well with the low alkalinity values measured in the Spierre pore waters compared to the two other sites (Fig. 2).

Three main mechanisms have previously been proposed for the formation of authigenic pyrite: (1) a reaction under strictly anoxic conditions:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}^+$  (Berner, 1970; Schoonen and Barnes, 1991); (2) a reaction implicating intermediate

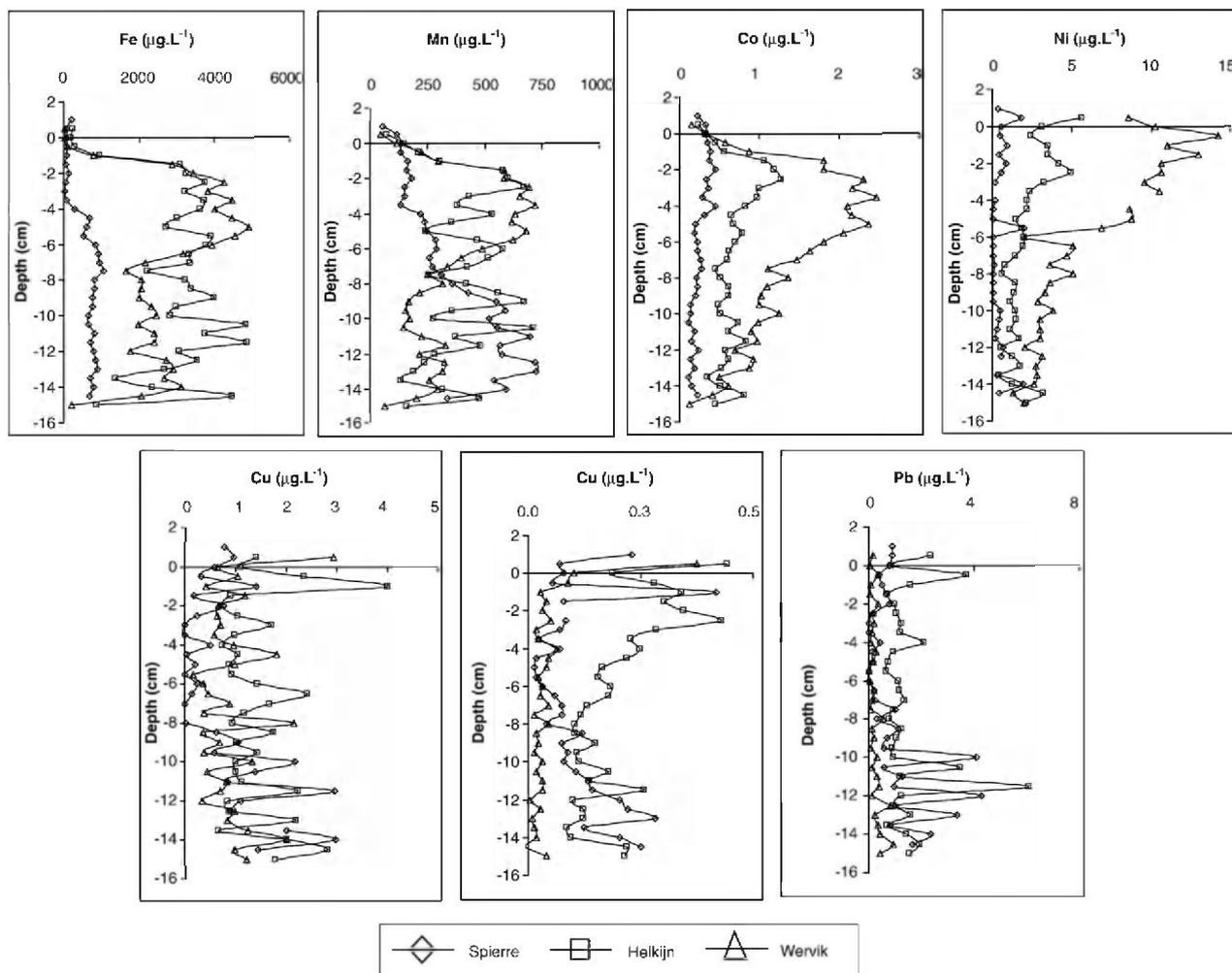


Fig. 7 – Dissolved Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) concentration profiles obtained with DGT probes.

reduced sulphur or polysulfur  $\text{FeS} + 1/8 \text{S}_8 \rightarrow \text{FeS}_2$  (Berner, 1970; Middelburg, 1991); (3) a direct precipitation of dissolved sulphides with iron oxides  $\text{FeOOH} + 3/2\text{HS}^- + 1/16\text{S}_8 + 3/2\text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Lord and Church, 1983; Rickard, 1975). CRS in Helkijn and Wervik sediments are only produced at the water-sediment interface, where partial reoxidation processes

take place, promoting the reaction (2). This assumption is strengthened by a recent study of Burton et al. (2006), who has indeed pointed out the main role played by  $\text{S}^0$  on the recycling of AVS. In Spierre, part of the CRS is also produced at the same time as AVS, suggesting another production scheme in strictly anoxic conditions, between 4 and 15 cm depth. However, the total sulphidization process in the sediment is far from being achieved. Calculations have shown that the DOS values are lower than 0.1 in Helkijn, about 0.2 in Spierre and up to 0.4 in Wervik. Available Fe(III) hydroxydes, that is soluble iron in 1 M HCl solution, is thus not the limiting factor. In Helkijn and Wervik, the increase of sulphidization agrees quite well with the consumption of sulphate in the pore water and the formation of AVS (Fig. 3). In Spierre, the limiting factor should probably be the labile organic matter since sulphate remains present almost over the whole sediment core.

AVS to CRS ratio has been used for a number of years by several groups to estimate the conversion efficiency of AVS to pyrite. A summary of values found in various sites have been published by Gagnon et al. (1995) and extended by Rickard and Morse (2005). Compared to the values found in the literature, ours are relatively high and fit well with those found for instance in anoxic basins (Gagnon et al., 1995), indicating a slow conversion of AVS to CRS. S-AVS/S-CRS values are found to be

Table 2 – Minimum, maximum and average geoaccumulation index for Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in the sediment cores at Spierre, Helkijn and Wervik

		Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Spierre	Minimum	4.0	-0.3	1.3	-0.2	1.0	2.7
	Maximum	5.3	0.3	2.2	0.3	1.9	3.9
	Average	4.6	0.0	1.7	0.1	1.5	3.3
	Std dev.	0.5	0.1	0.3	0.2	0.2	0.4
Helkijn	Minimum	0.0	-0.8	0.8	-0.6	1.0	1.6
	Maximum	3.9	-0.2	1.4	-0.2	1.2	2.0
	Average	3.4	-0.5	1.2	-0.3	1.1	1.8
	Std dev.	1.0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Wervik	Minimum	0.5	-0.5	0.4	-0.6	-0.8	0.8
	Maximum	3.7	0.0	3.1	0.2	0.3	2.1
	Average	3.0	-0.2	1.8	-0.2	-0.2	1.5
	Std dev.	0.8	0.2	0.9	0.2	0.3	0.4

much higher in Spierre sediments, partly because of low redox potential values. Otherwise, the low values found in Helkijn sediments may be due to several processes: high reoxidation rate at the sediment surface (by bioturbation, resuspension of the sediments...), possibly coupled to a low sedimentation rate.

#### 4.3. Trace metal behaviour

According to the principle of the DET technique, the agarose gel should contain the same concentration of metals as in the pore water, as long as: (i) the size of the metal complexes is smaller than the pores of the gel; and (ii) the equilibrium between the pore water and the gel is achieved. However, when DET and centrifugation Fe and Mn profiles are compared, generally higher values are found with the DET probes, especially near the water-sediment interface. The reduction of iron and manganese oxides liberate dissolved Fe(II) and Mn(II), which diffuse through the gel. However, in the surface sediments, bioturbation and resuspension of sediments tend to trap also oxidants like oxygen and nitrates. A fraction of these species are able to diffuse through the agarose gel, and will oxidize Fe(II) and Mn(II) already present. As bacteria are too big to diffuse through the acetate cellulose membrane, the precipitated oxides will not be easily reduced again. This results probably in an accumulation of Mn and Fe in the agarose gel since the equilibrium of dissolved Fe and Mn species between pore water and gel is shifted towards the latter. We remark that for the Spierre sediments this behaviour is less pronounced, probably due to a low river flow, the absence of boat traffic and the very negative redox potential, decreasing the amount of oxidants in the surface sediments.

Mn and Fe DGT data representing the labile fractions of these metals are also shown in Fig. 5. The DET and DGT profiles compare rather well in shape but can differ quite strongly in concentrations. As explained previously, the strong maxima observed at the water-sediment interface at Wervik and Helkijn with the DET probes do not fit very well with the DGT profiles. The average DGT/DET ratios observed are following: at Wervik 1/2 for Mn and 1/6 for Fe; at Helkijn 1/3 for Mn and 1/10 for Fe; at Spierre 1/1 for Mn and 1/2.5 for Fe. At Spierre, DET and DGT profiles are thus most close to each other. The comparison between DGT and centrifugation extract results is more difficult since the latter are averaged values over slices of 2 cm thickness.

An estimation of the labile metal fractions has been performed (as for Mn and Fe, see above and Table 3). In general, Cd and Pb are the less labile trace metals whatever the site. For Co and Cu, labile fractions range from 0.30 to 0.40, even if higher fractions are sporadically observed (up to

0.80 for Co and 0.70 for Cu). Finally, the highest Ni labile fraction is observed in Wervik sediments, with a value of 0.60.

It is of common use for geochemists to calculate the SEM/AVS ratio to estimate sediment toxicity towards metals (Ankley et al., 1991; Casas and Crecelius, 1994; DiToro et al., 1990). In Spierre sediments, where high AVS concentrations have been measured, TI values are lower than -1, whatever the depth. That means that Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn are efficiently scavenged in acid volatile sulphides. In Helkijn and Wervik sediments, TI values are rather negative but overall close to zero. The metals are thus mostly trapped in the reduced sulphur pool but a fraction that is associated with other more soluble phases, such as carbonates, can not be excluded. This result is partly confirmed when comparing the DGT profiles (Fig. 7): in the Spierre sediments, Co, Cd, Pb, Cu and Ni concentrations are always very low, whereas at the two other sites, higher concentrations of Co and Ni have been detected, especially in the first centimetres (Fig. 7). In addition, highest concentrations of Co and Ni are observed in Wervik pore waters where pH values indicate a slight acidic medium, compared to the other sites: concentrations of Co and Ni are indeed twice higher in Wervik than in Helkijn for comparable AVS values (Fig. 7). As pointed out recently by Canavan and coworkers (2007), the release of Co and Ni in pore waters is probably coupled to that of Mn. Cd, Cu and Pb pore water concentrations remain low at each of the sampling sites, with no significant evolution with depth; this means that no net dissolution occurs for these three metals. Cd and Pb are indeed known to have faster water exchange reaction kinetics than Fe<sup>2+</sup>, resulting in MeS phases precipitating prior to FeS formation, whereas, Co and Ni, which have slower kinetics than Fe<sup>2+</sup> are incorporated into pyrite (Canavan et al., 2007; Morse and Luther, 1999). The high AVS-S/CRS-S values compared to those found in the literature (Rickard and Morse, 2005) indicate a good stability of the AVS compounds and a slow conversion into CRS: this results probably in high scavenging of Cd and Pb as metal monosulphides. Otherwise, pyritization of Co and Ni may be more efficient in Helkijn and to a lesser extent in Wervik, resulting in lower toxicity of these two metals in the sediments. However, reaction kinetics and partial pyrite re-oxidation could also explain higher concentrations of Co and Ni in Wervik and Helkijn than in Spierre pore waters. Copper behaviour towards the sulphide pool is more complex as reported by Morse and Luther (1999) due to its two oxidation states and its wide variety of dissolved species and solid sulphide phases. Thermodynamic calculations carried out by Huerta-Diaz et al. (1998) also revealed supersaturation with respect to chalcocite and covellite, as a consequence of high affinities between Cu(II), Cu(I) and S(-II), resulting in very stable solid compounds in anoxic media. (Huerta-Diaz et al., 1998).

**Table 3 – Minimum, maximum and average labile fractions of Co, Ni, Cu, Cd and Pb calculated in pore waters of Spierre, Helkijn and Wervik sediments**

	Co			Ni			Cu			Cd			Pb		
	Min	Max	Average	Min	Max	Average	Min	Max	Average	Min	Max	Average	Min	Max	Average
Spierre	0.3	0.5	0.3	0.02	0.3	0.2	0.04	0.7	0.3	0.04	0.5	0.2	0.02	0.3	0.1
Helkijn	0.1	0.8	0.3	0.2	0.6	0.3	0.2	0.7	0.4	0.1	0.5	0.2	0.1	0.3	0.2
Wervik	0.1	0.8	0.4	0.4	0.8	0.6	0.2	0.6	0.4	0.02	0.07	0.04	0.02	0.1	0.04

Finally, TI values in Helkijn and Wervik sediments are higher (and several times close to 0) than in Spierre sediments. Thus, at least one of the trace metals that have been used for the calculation of the TI values should be present in more labile fractions than the sulphides (for example carbonates or even present in the pore waters). This assumption is at least partially checked since Ni and Co labile and total concentrations in Wervik and Helkijn pore waters are much higher than those in Spierre (Figs. 6 and 7). Otherwise, dissolved Cu, Zn, Cd and Pb behaviour does not exhibit any relevant difference between the sites, suggesting an efficient scavenging of these metals by the reduced solid sulphur pool. Additionally, dissolved DGT Pb and Cd levels are generally low, especially in Wervik sediments (Table 3), while at several depths the labile fractions of Co, Ni and Cu are higher than 0.7, especially near the water-sediment interface for Co (Table 3).

## 5. Conclusion

Influence of sulphide compounds on trace metal mobility in river sediments has been examined at three different sampling sites (Helkijn, Wervik and Spierre) showing similar geochemical features and contamination levels. In the Spierre sediments, very negative Eh values together with high concentrations of AVS and CRS were observed, though concentrations of dissolved sulphides were not higher than at the other sites, and dissolved sulphates were present at all depths. However, the sulfidization process remains low (about 0.2), suggesting a limitation by the low input of bio-degradable organic compounds. The high concentrations of AVS in the sediments result also in an efficient scavenging of trace metals, both in pore waters and solid phases, as confirmed by calculated toxicity index values:  $\log(\text{SEM}/\text{AVS})$ . Otherwise, at the two other sites (Helkijn and Wervik), higher Eh profiles do not contribute to the stability of AVS compounds, especially near the water-sediment interface, where partial re-oxidation of sulphides and production of CRS occurs. This results in significant higher concentrations of iron, cobalt and nickel in the pore waters and in higher  $\log(\text{SEM}/\text{AVS})$  values, exceeding several times the critical value of 0. These results were in good agreement with the results from the DGT probes that showed higher lability for Co and Ni in Helkijn and Wervik pore waters. Finally, by comparing total pore water concentrations and DGT results, it has been possible to rank the metals according to their lability: labile fractions decrease as follows:  $\text{Cu} \sim \text{Co} \sim \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Pb}$ . For the future it is our intention to calculate the trace metal speciation in pore waters and based on our data set to predict the possible presence of specific solid phases in the sediment.

Our results also pointed out the difficulties one encounters to describe and compare sediment quality between different sites. It emphasizes unambiguously that total metal levels in sediments are a first basic approach to provide a pollution classification assuming that we can establish reference values, but it has no meaning towards bioavailability and toxicity. In our study, the Spierre sediments are the most contaminated especially in Cd, Pb and Zn but TI calculations indicated that there is a low availability of the six metals studied (Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn). The DGT technique,

providing information of true labile dissolved fraction at a millimetric scale, allows to better identify the critical depth where metal pollutants are either remobilized or scavenged by solid phases. Strong associations of cadmium, copper and lead with sulphides proved in this study that they are efficiently trapped in anoxic environment whereas cobalt and nickel are more available near the water-sediment interface. The toxicity index (TI), which is now commonly used to compare AVS amounts and SEM concentrations is also one of the tools to classify the possible toxicity of sediments, but it is not selective for one specific compound.

Finally, a joint project with the French Water Agency "Artois-Picardie" will include a biotic compartment in order to verify our chemical predictions on the quality level and the toxicity of the selected sediments.

## Acknowledgements

This work was supported by the Region Nord Pas-de-Calais [PRC "Polluted soils and sites" and INTERREG III "Stardust"], the French Water Agency "Artois-Picardie" and the European Community (FEDER). Many thanks to Christine Grare and Romain Descamps for their technical help before, during and after sampling.

## REFERENCES

- Ankley GT, Phipps GL, Leonard EN, Benoit DA, Mattson VR, Kosian PA, et al. Acid volatile sulfide as a factor mediating Cd and Ni bioavailability in contaminated sediments. *Environ Toxicol Chem* 1991;10:1299-307.
- Ankley GT, Mattson VR, Leonard EN, West CW, Bennett JL. Predicting the acute toxicity of Cu in freshwater sediments: evaluation of the role of acid volatile sulfide. *Environ Toxicol Chem* 1993;12:315-20.
- Bartlett RJ. Characterising soil redox potential. In: Sparks DL, editor. *Soil Physical Chemistry*. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1999. p. 371-89.
- Batina N, Ciglenecki I, Cosovic B. Determination of elemental sulphur, sulfide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry. *Anal Chim Acta* 1992;267:157-64.
- Berner R. Sedimentary pyrite formation. *Am J Sci* 1970;268:1-23.
- Billon G. Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. Chemistry Department. USTL, Lille, 2001, pp. 200.
- Billon G, Ouddane B, Boughriet A. Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta* 2001;53:971-81.
- Billon G, Thoumelin G, Barthe J-F, Fischer JC. Variations of fatty acids during the sulphidization process in the Authie bay. *J Soil Sed* 2007;7:17-24.
- Brown RH, Baker DJ, Wilson WS. *The Utility of AVS/eqP in hazardous waste site evaluations*. Seattle, Washington: NOAA (National Oceanic and atmospheric administration); 1995. p. 101.
- Burton ED, Phillips IR, Hawker DW. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Mar Pollut Bull* 2005;50:583-608.
- Burton ED, Bush RT, Sullivan LA. Elemental sulfur in drain sediments associated with acid sulfate soils. *Appl Geochem* 2006;21:1240-7.

- Canavan RW, Van-Cappellen P, Zwolsman JJC, Van-den-Berg GA, Slomp CP. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: field results and diagenetic modeling. *Sci Total Environ* 2007;381:263-79.
- Canfield DE, Raiswell R, Westrich JT, Reaves CM, Berner RA. The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chem Geol* 1986;54:149-55.
- Casas AM, Crecelius EA. Relationship between AVS and the toxicity of zinc, lead, and copper in marine sediments. *Environ Toxicol Chem* 1994;13:529-36.
- Chester R. *Marine Geochemistry*. London: Unwin Hyman Ltd; 1990.
- Cooper DC, Morse JW. Extractibility of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environ Sci Technol* 1998;32:1076-8.
- Cornwell JC, Morse JW. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Mar Chem* 1987;22:193-206.
- DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, et al. Toxicity of Cd in sediments: the role of AVS. *Environ Toxicol Chem* 1990;9:1487-502.
- Docekalova H, Clarisse O, Salomon S, Wartel M. Use of constrained DET probe for high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment porewater. *Talanta* 2002;57:145-55.
- Gagnon C, Mucci A, Pelletier E. Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59:2663-75.
- Gao Y, Leermakers M, Gabelle C, Divis P, Billon G, Ouddane B, et al. High-resolution profiles of trace metals in the porewaters of riverine sediment assessed by Det and DGT. *Sci Total Environ* 2006;362:366-277.
- Gao Y, Leermakers M, Elskens M, Billon G, Ouddane B, Fischer J-C, et al. High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *Sci Total Environ* 2007;373:526-33.
- Hennequin M. Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions. In: AFNOR, editor. *Water Quality*. 3, Paris, 1997, pp. 151-170.
- Howarth RW, Jorgensen BB. Formation of  $^{35}\text{S}$ -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term  $^{35}\text{SO}_4^{2-}$  reduction measurements. *Geochim Cosmochim Acta* 1984;48:1807-18.
- Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl Geochem* 1998;13:213-33.
- Küsel K, Roth U, Trinkwalter T, Peiffer S. Effect of pH on the anaerobic microbial cycling of sulfur in mining-impacted freshwater lake sediments. *Environ Exp Bot* 2001;46:213-23.
- Lee BG, Luoma SN. Influence of microalgal biomass on absorption efficiency of Cd, Cr and Zn by two bivalves from San Francisco Bay. *Limnol Oceanogr* 1998;43:1455-66.
- Lee JS, Lee BG, Luoma SN, Choi HJ, Koh CH, Brown CL. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. *Environ Sci Technol* 2000;34:4511-6.
- Leermakers M, Gao Y, Gabelle C, Lojen S, Ouddane B, Wartel M, et al. Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) techniques. *Water Air Soil Pollut* 2005;166:265-86.
- Lord CJI, Church TM. The geochemistry of salt marshes; sedimentary iron diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochim Cosmochim Acta* 1983;47:1381-91.
- Luoma SN, Bryan GW. A statistical study of environmental factors controlling concentrations of heavy metals in the burrowing bivalve *Scrobicularia plana* and the polychaete *Nereis diversicolor*. *Estuar Coast Shelf Sci* 1982;15:95-108.
- Luther III GW, Giblin AE, Varsolona R. Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters. *Limnol Oceanogr* 1985;30:727-36.
- Meysman FJR, Galaktionov OS, Cook PML, Janssen F, Huettel M, Middelburg JJ. Quantifying biologically and physically induced flow and tracer dynamics in permeable sediments. *Biogeosciences* 2007;4:627-46.
- Middelburg JJ. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim Cosmochim Acta* 1991;55:815-28.
- Morse JW. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar Chem* 1994;43:1-6.
- Morse JW, Luther III GW. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63:3373-8.
- Müller G. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Nebenflüsse: eine Bestandsaufnahme. *Chem.-Ztg* 1981;105:157-64.
- Naylor C, Davison W, Motelica-Heino M, van-den-Berg GA, van-der-Heijden LM. Potential kinetic availability of metals in sulphidic freshwater sediments. *Sci Total Environ* 2006;357:208-20.
- Rickard D. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperature. *Am J Sci* 1975;275:636-52.
- Rickard D, Morse JW. Acid volatile sulfide (AVS). *Mar Chem* 2005;97:141-97.
- Ruiz F. Trace metals in estuarine sediments from the southwestern Spanish Coast. *Mar Pollut Bull* 2001;42:482-90.
- Sainz A, Ruiz F. Influence of the very polluted inputs of the Tinto-Odiel system on the adjacent littoral sediments of southwestern Spain: a statistical approach. *Chemosphere* 2006;62:1612-22.
- Salomons W, Stigliani WM. *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Berlin: Springer; 1995.
- Schippers A, Jorgensen BB. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 2001;65:915-22.
- Schoonen MAA, Barnes HL. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of  $\text{FeS}_2$  below 100 °C. *Geochim Cosmochim Acta* 1991;55:1495-505.
- Simpson SL, Apte SC, Batley GE. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environ Sci Technol* 2000;34:4533-7.
- Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H, Perdrix E. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air Soil Pollut* 2002;135:173-94.
- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic Chemistry*, 3rd edition. New York: Wiley-Interscience Publication; 1996.
- Suffet IH, MacCarthy P. *Aquatic humic substances*. Vol 219. Washington, DC: American Chemical Society; 1987.
- Tessier A, Campbell PGC, Auclair JC, Bisson M. Relationships between the partitioning of trace metals in sediments and their accumulation in the tissues of the freshwater mollusc *Elliptio complanata* in a mining area. *Can J Fish Aquat Sci* 1984;41:1463-72.
- Turner A, Millward GE. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuar Coast Shelf Sci* 2002;55:857-83.
- Wallmann K, Petersen W, Reinert C, Gramm H. Trace element diagenesis in polluted sediments of the River Elbe Estuary. In: Calmano W, Forstner U, editors. *Sediments and Toxic Substance*. Berlin: Springer-Verlag; 1996. p. 197-213.
- Zhang H, Davison W, Miller S, Tych W. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochim Cosmochim Acta* 1995;59:4181-92.



## Full Paper

# Determination of Manganese in Natural Media by Anodic Stripping Voltammetry Using a Rotating Solid Silver Amalgam Electrode

Ludovic Lesven,<sup>a</sup> Silje M. Skogvold,<sup>b</sup> Øyvind Mikkelsen,<sup>b\*</sup> Gabriel Billon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Lille 1 (USTL), Laboratory Geosystems (UMR-CNRS 8157), BP59655, Villeneuve d'Ascq, France

<sup>b</sup> Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemistry, N-7491 Trondheim, Norway

\*e-mail: oyvind.mikkelsen@chem.ntnu.no

Received: July 11, 2008

Accepted: August 25, 2008

## Abstract

Detection of Mn(II) using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) on solid silver amalgam electrode is introduced. A well-defined peak for the oxidation of Mn(0) to Mn(II) was observed around  $-1.45$  V in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.05 M) solution. Concentrations down to  $1 \mu\text{g/L}$  were measured in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.05 M) with 900 s deposition time at  $-1.70$  V, and good linearity was observed ( $r_{\text{avg}}^2 = 0.993$ ) for standard additions in different concentration ranges ( $1-3 \mu\text{g/L}$ ,  $10 \mu\text{g/L}-60 \mu\text{g/L}$ , and  $50 \mu\text{g/L}-250 \mu\text{g/L}$ ). For all measurements relative standard deviation was within 5% ( $n = 9$ ). Interactions between Mn and Cd, Ni, Cu, Pb and Zn were examined, and it was found that lead and nickel significantly interfere, while zinc, cadmium, copper, and mercury did not interfere within reasonable concentration ranges. The method was demonstrated for online detection of manganese in a contaminated river where the Mn(II) concentration varied between 3 and  $15 \mu\text{g/L}$ . The relation between the Mn(II) concentration in the river water and the vessel traffic was observed due to the presence of high concentrations of Mn(II) in anoxic pore waters.

**Keywords:** Manganese, Differential pulse stripping voltammetry, Real samples, Field measurements

DOI: 10.1002/elan.200804377

## 1. Introduction

Manganese is one of the most abundant natural metals after iron in the continental Earth's crust and is recognized as one of ten elements essential to life. It takes part largely in enzymatic activity, in particular relating to the metabolism of lipids and glucose, and it plays a major part in photosynthesis and antioxidant actions [1]. However, manganese can also be very toxic in high concentrations and contribute for example to the development of Parkinson's symptoms [2]. Manganese, along with iron, also creates serious problems in many public water supplies [3].

Aquatic sediments are the ultimate sink of trace elements in the marine environment. However, sediment-incorporated trace elements do not stay fixed in the solid phase but can be partly remobilized in pore-water by physical, chemical and biological processes. Degradation of organic matter is the driving force for early diagenesis in sediment compartment. The bacterially mediated oxidation of organic matter is reflected in a well-established depth sequence of redox reactions in which oxygen is reduced near the sediment-water interface, followed by the reduction of nitrate, manganese- and reactive iron-oxides, sulfate, and finally carbon dioxide. A strong vertical gradient of dissolved manganese in pore waters is thus observed. The transformation of oxidized manganese to reduced forms (and vice versa) is directly or indirectly controlled by the supply of oxygen, which is strongly

coupled to the oxidation of organic matter in sediments [4, 5].

In the natural environment manganese occurs in several oxidation states (+II, +III and +IV) and in soluble and insoluble forms as a function of pH and oxidoreduction potential [6]. Despite the high abundance of manganese in the Earth's crust (0.0716%), dissolved manganese in rivers and oceans is present at very low levels of nanomoles per liter or less, due to its low solubility in oxygenated water. Mn(II) concentration levels are normally about  $0.01 \mu\text{g/L}$  in ocean water, and about  $4 \mu\text{g/L}$  in rivers [7, 8]. The manganese concentrations in surface waters can also increase temporarily but drastically when sediment pore waters are mixed with overlaying water during intensive fluvial traffic.

Various techniques are used for manganese analysis, of which atomic emission and absorption spectrometry are the most common methods [9]. These techniques necessitate sampling, pre-treatment and analyses in the laboratory [10]. For these reasons, electroanalytical methods are interesting alternatives due to the sensitivity and the selectivity for trace metal detection without requiring any significant sample pretreatment. Anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury drop or mercury film electrodes is the most common electroanalytical method used for determination of trace metals [11], and has also been used for determination of manganese [12-16], in addition to adsorptive stripping voltammetry [17, 18]. The solubility of manganese

These are not the final page numbers!

in liquid mercury is however low, and a overpotential is needed for deposition Mn(II) on mercury drop or film electrodes. The voltammetric peak for  $Mn \rightleftharpoons Mn(II)$  therefore occurs at  $-1.7$  V (towards Ag/AgCl, KCl sat) at the mercury drop electrode, and the signal is significantly influenced and overlapped by the hydrogen evolution wave [12], which greatly reduces the sensitivity. There are also problems with formations of intermetallic compounds [12]. Further, the liquid mercury drop electrode is difficult to install in field apparatus due to toxicity and practical reasons [19].

Liquid mercury has in many areas been replaced by solid electrodes which represent more environmental friendly alternatives. However, solid electrodes in general lack the overpotential towards hydrogen evolution reaction (HER) necessary for determination of manganese by ASV and the most common techniques for measuring manganese with solid electrodes are therefore cathodic stripping voltammetry (CSV) or adsorptive stripping voltammetry [20–22].

Several solid electrodes, like graphite or modified graphite [23, 24], glassy carbon [25–27], platinum [28], boron doped diamond [29] and different wall jet electrodes [14] have been used for determination of Mn(II) by CSV by oxidization of Mn(II) to  $MnO_2$ . However, the chemical process of depositing  $MnO_2$  are complicated and double peaks and formation of irreversible products have been observed [30]. Further, carbon based electrodes are not optimal working electrodes for use in automated voltammetric field apparatus due to the need of special pretreatment procedures, an unstable base line and problematic cleaning procedures [31]. In field apparatus, the used of anodic stripping voltammetry is also preferred over cathodic or adsorptive voltammetry due to a more easy procedure for cleaning the electrode surface and less additions of chemicals.

Some years ago it was observed that mixing a metal with low overvoltage towards HER with only small amounts of a metal having high overvoltage towards HER results in a significant increase in the overall overvoltage towards HER for the mixed metal compound [32]. Bare solid amalgam electrodes and modified film amalgam electrodes have been reported as successful alternatives to liquid mercury drop electrode with a wide range of applications [33–36]. An overview of the different types of electrodes in this group has been reviewed in [37]. Of specific interest are electrodes containing silver doped with one or more metals (e.g. mercury, bismuth, copper) which have shown a significant increase in overvoltage towards the hydrogen evolution reaction compared to bare silver [38–41]. The dental amalgam electrode consisting of bare solid silver amalgam [42] is of particular interests due to the high overvoltage towards HER, which should make this electrode useful for manganese detection. An additional property observed with amalgam and mixed electrodes is an increased long time stability which in combination with the fact that they are environmental friendly makes them suitable for continuous monitoring in field equipment [43, 44].

The purpose of this work was to develop a voltammetric routine for the on-line and on-site determination of electro-

labile manganese in river water, using a rotating solid silver amalgam electrode. This solid electrode has already been used for the determination of several metals, like zinc, cadmium, lead, iron, cobalt nickel, thallium, chromium, bismuth, and copper, and have a wide potential window from around  $-1.85$  V to 0 V versus Ag/AgCl–KCl reference electrode [39, 44] in e.g. ammonium buffer solutions (pH 6.4). It is an environmental challenge to observe the contamination of manganese on-line and on-site during different natural phenomenon or human perturbation.

## 2. Experimental

All voltammetric measurements in the laboratory were performed using a Palm Sens Electrochemical Sensor Interface coupled to a rotating electrode system (Model 636) from EG&G Princeton Applied Research (using 5000 rpm as rotating speed) and an iPaq Pocket PC (COMPAQ). All the scans were controlled by the PalmScan (1.5.1) software.

An Ag/AgCl, KCl (3 M) electrode and a platinum rod were used as the reference and the auxiliary electrode, respectively. The working electrode was a solid silver amalgam electrode. Details of the preparation of the silver amalgam electrode, characterization and verification have been given in [33, 38]. The diameter of the electrode was 3 mm. The electrode was polished once before the experiments using fine soft sandpaper (3 Micron/4000 Grit), and washed in water purified by Millipore Elix and Millipore Milli-Q Gradient system (Millipore Corporation, SA 67120 Molsheim, France). Prior to each measurement the electrode was cleaned electrolytically by applying a potential of  $-100$  mV for 20 s.

All potential values in this paper are given versus the Ag/AgCl, KCl (3 M) reference electrode. A Teflon PFA cell (Metrohm) was used to minimize sample contaminations. Trace metal analyses were carried out using differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and performed in  $NH_4Cl$  (0.05 M). Oxygen was not removed from any of the samples.

In the field, voltammetric measurements were carried out with a voltammetric analyzer comprising an AutolabII coupled to a VA663 stand (EcoChemie, Metrohm) controlled by the GPES 4.9 software. A rotation speed of 3000 rpm was used. The electrochemical system was placed in a car parked along the Deûle river bank. The unfiltered water was sampled by a non metal containing pump (CO/TECH) immersed in the river at a depth of 2 meters. A combined microelectrode (Radiometer) linked to a pH meter (PHM210, Meterlab, Unisense) was used to analyze the pH in each sample.

Standard solutions (1, 10 and 100 mg  $L^{-1}$  of Cu, Cd, Mn, Pb, Ni and Zn) were prepared by dilution of 1000 mg  $L^{-1}$  metal solutions (CertiPur, Merck) in Milli-Q water (Milli-Q Plus apparatus, Millipore, resistivity 18.2  $M\Omega$  cm). All other reagents were of analytical grade only.

### 3. Results and Discussion

Both real samples and samples prepared in the laboratory were analyzed. Initially the voltammetric response and sensitivity of Mn(II) were tested in ammonium chloride (0.05 M) only. Ammonium chloride was used for simplicity. However an ammonium buffer or another buffer in the range of pH 6–8 would be preferable for general use, especially for experiments using long deposition time at high negative potentials in water samples with low buffer capacity, since the pH near the electrode surface under such conditions might change significantly due to the HER process. In the present measurements a rotating electrode was specifically selected to get favorable hydrodynamic conditions to minimize local pH change near the electrode surface.

Figure 1A–D shows the successive additions of Mn(II) in ammonium chloride (0.05 M) solution. Figure 1A and B show the raw signal and the baseline corrected signal respectively for the detection of low concentrations of Mn(II) in the range of 1 µg/L to 3 µg/L. Figure 1C shows subtractive DPASV detection of 10, 20, 30, 40, 50 and 60 µg/L Mn(II) under the same conditions as for the lower concentrations, but with a deposition time of 600 seconds. Finally in Figure 1D, determination of 50, 100, 150, 200 and 250 µg/L Mn(II) is shown, also with the same conditions as for the low concentrations, but with a deposition time of 120 seconds. Relative standard deviation was within 5% ( $n = 9$ ) for all experiments.

The standard oxidation potential for the Mn(II)/Mn(0) redox couple is  $-1.18$  V [45], and the manganese peak should therefore be expected to occur at approximately  $-1.4$  V against the Ag/AgCl, KCl (3 M) reference electrode, which fits well with the observed peak for small Mn(II) concentrations. However, on the liquid mercury electrode, the reduction of Mn(II) to Mn occurs at  $-1.7$  V due to the low solubility of manganese in mercury [12].

The observed shift for the involved redox process is explained by the fact that the manganese detection involves deposition and stripping of elemental manganese deposited on a solid electrode surface ( $\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) without the formation of a liquid amalgam. This process is favorable for the solid amalgam electrode compared to the mercury drop electrode since the peak potential for manganese is shifted away from the hydrogen evolution wave. However, the observed peaks is still close to the area where hydrogen gas formation occurs, and since the overpotential towards HER is somewhat less on solid amalgam electrodes compared to the mercury drop electrode itself, it was found that using a rotating electrode significantly reduced any influence from hydrogen bubbles formed on the electrode surface.

#### 3.1. Metal Interactions

Some common metals found in natural water were added simultaneously with manganese to examine any possible interferences as formations of intermetallic compounds and

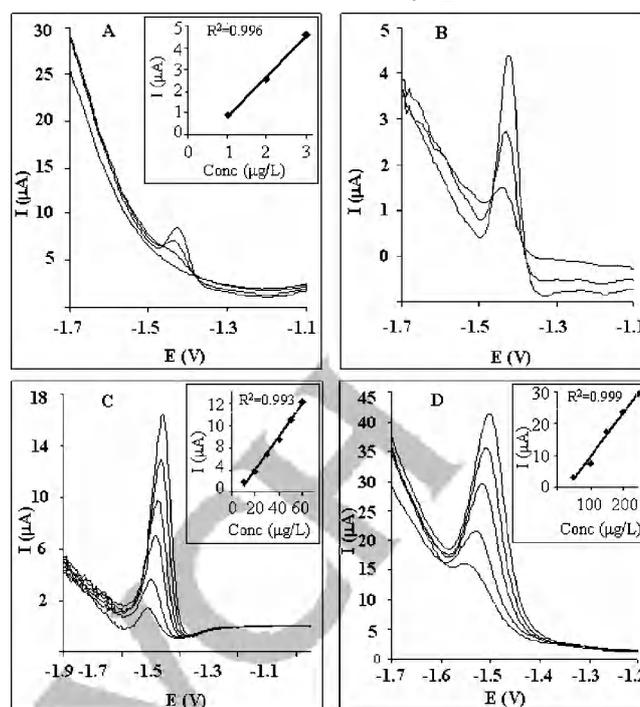


Fig. 1. Determination of manganese in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.05 M) by DPASV using a rotating solid silver amalgam electrode. The rotation speed was 3000 rpm. A) Successive addition of 1, 2, and 3 µg/L Mn(II). The deposition time was 900 s at  $-1.7$  V, the scan rate was 15 mV/s. B) Same as A, but the base line is subtracted. C) 10, 20, 30, 40, 50, and 60 µg/L Mn(II) were added and measured by DPASV. The deposition time was 600 s at  $-1.85$  V and the scan rate was 17 mV/s. D) 50, 100, 150, 200, and 250 µg/L Mn(II) added. The deposition time was 120 s at  $-1.7$  V, the scan rate was 15 mV/s. Inset: linearity for A, C, and D; ( $RSD \approx 5\%$ ,  $n = 9$ ).

overlapping peaks. Metals which could interfere in anodic stripping voltammetry are expected to be those having an oxidation potential close to the metal in question and those having an oxidation potential more positive compared to the metal in question. Under proper conditions using an optimal deposition potential, metals oxidizing at significant more negative potentials are of less interest since they will not deposit during the preconcentration step in anodic stripping voltammetry. Based on this, interferences was studied for Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), and Hg(II).

For voltammetric determinations of metals in the low µg/L range, when bulk deposition is not involved, formations of intermetallic compounds are normally not observed [46, 47], and was neither observed in the present work. However, for higher concentrations, when bulk deposition occurs, intermetallic compounds might easily form on solid electrodes. For the measurements presented in this contribution, a concentration of 30 µg/L manganese was used with a proper deposition time.

Possible interfering metals were added in the range of 10 µg/L to 100 µg/L, as this was within the linear range of those metals and any saturation of surface by the selected metals was avoided. Relative standard deviation for 10 measurements of 30 µg/L Mn(II) was found to be 4.6%, and

These are not the final page numbers!

two times this standard deviation was used as indication of significant influence on the manganese response. For Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Hg(II) no indication of influence was observed under the given condition. For lead no influence was observed up to 30 µg/L, however addition of 40 µg/L and 80 µg/L gave a 10% and a 30% reduction respectively in manganese response. Nickel was found to influence significantly, and addition of 5 µg/L nickel completely removed the manganese peak.

### 3.2. Stability

Stability over time was tested by repetitive measurement in NH<sub>4</sub>Cl (0.02 M) solution over a three days period in a 30 µg/L Mn(II) solution. The first day 6 frequently measurements were carried out, followed by one measurement on both of the following days. As seen in Figure 2, no decrease was observed in the manganese response during the period. Average response was found to be 18.5 µA, and relative standard deviation was 5.5%.

### 3.3. Environmental Application

The practical application of the method was demonstrated for use in river water derived from the polluted Deûle River near Métaleurop, a former lead and zinc smelting plant. The manganese(II) concentration in the river was monitored during one day (7 hours) and correlated with the number of vessels passing the site. The concentration of Mn(II) was

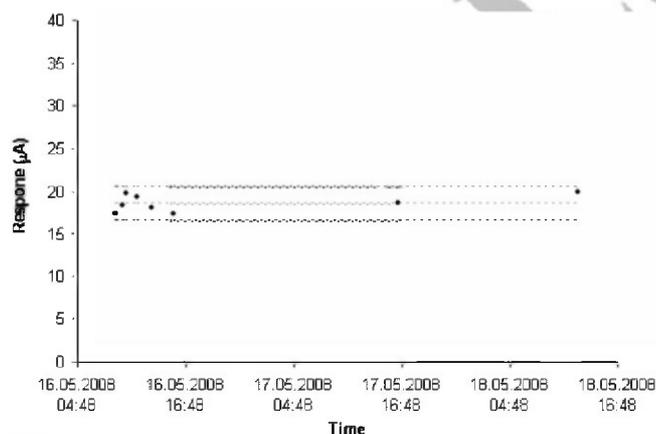


Fig. 2. Stability test of manganese (50 µg/L) measurements carried out in NH<sub>4</sub>Cl (0.02 M) solution by DPASV. Peak heights for manganese are plotted as a function of time. Repetitive measurements were carried out in the same stock solution for which a new sample was introduced in the cell before every new experiment. Experiments was carried out over a three days period using DPSV with a deposition time of 180 s at -1.7 V (using 5000 rpm as rotating speed during deposition time, and 1000 rpm during the scanning), a scan rate of 15 mV/s and a modulation pulse of 50 mV. Dotted light grey line indicates average response value in (18.5 µA) while black dotted lines shows 2 times standard deviation.

found by standard addition, and a typical voltammogram and the linearity of three successive additions to a real sample is shown in Figure 3. A clear relationship between detected Mn(II) concentration and number of boats passing ( $r^2 = 0.933$ ) was observed as seen in Figure 4.

A total of 15 boats was passing between 12:00 and 15:00, and the average Mn(II) concentration was found to be 11.6 µg/L in the period. The average concentration was found to be 7.3 µg/L between 9:00 and 12:00 when 6 boats was passing. The lowest concentration was found between 10:30 and 11:00 and 15:30 to 16:00 when no boats were passing at all. In these two periods the Mn(II) concentration was found to be 3 µg/L and 4.2 µg/L respectively. These results show how the manganese concentration actually may change in natural water due to perturbation. It is assumed that boats create a resuspension of anoxic sediments, which can results in a momentary presence of Mn(II) in the oxic overlaying water [48]. This hypothesis is strongly supported by high concentrations of Mn(II) found in sediment pore waters, that can reach ppm levels in the first centimeter depth. In addition, conversely to iron(II) reoxidation behavior, the oxidation rate of Mn(II) in oxic water is slower. The oxidation rate of Fe(II) is rapid enough that iron concentrations are immeasurable by spectrophotometric methods in oxygen containing waters [49]. By contrast, measurable concentration of Mn(II) coexist with oxygen. Emerson et al. showed that the mean life of manganese with respect to oxidation was on the order of days.

To further examine if the Mn(II) released was linked to suspended particulate matter from sediment resuspension or if the origin was from anoxic pore water where the concentrations are high, addition of acetic acid (10% of 0.11 M) to a final pH of 3 was carried out just after the first measurement. Original pH in the river water was close to 8. Addition of acid did not resulted in any increase in the

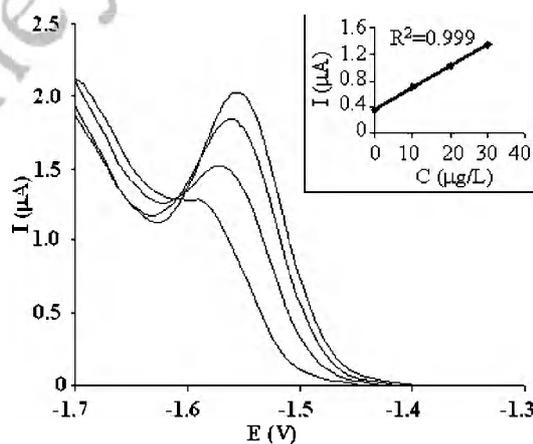


Fig. 3. Typical response for determination of Mn(II) by DPASV using rotating solid silver amalgam electrode in sample from the Deûle river added NH<sub>4</sub>Cl (0.05 M). Lowest curve showing sample, and then successive addition of 10, 20, and 30 µg/L Mn(II). Inserted graph in upper right corner shows the linearity of the standard addition to the real sample having a initially signal of approximately 0.39 µA corresponding to a calculated concentration of 10.4 µg/L.

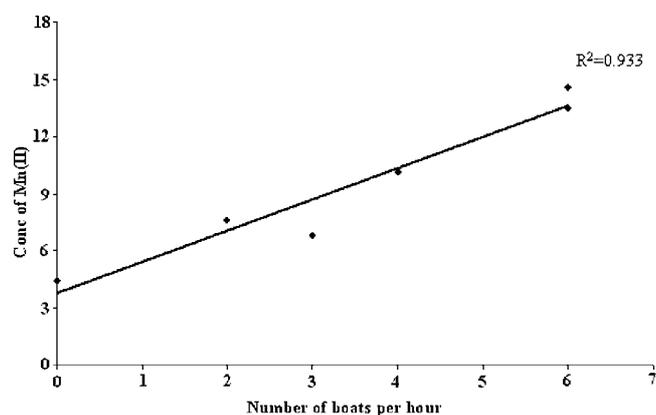


Fig. 4. Correlation between monitored manganese concentrations found in Deûle River by DPASV and numbers of boats passing per hour.

measured Mn(II) concentration, supporting that the increase in Mn(II) was originated from the sediment pore water, and not from suspended particles. Similar experiments for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) showed a 3 fold increase in measured concentration, indicating suspended particles as the significant source. It is important to mention that released Mn(II) after some short time is expected to oxidize and form nonelectrolabile colloidal manganese (IV) hydrous oxides, which normally constitutes the main fraction of manganese in oxic waters. To have a more complete knowledge about the speciation of manganese in such a system reaching equilibrium, a combination of the presented technique with e.g. voltammetric analyses of the solid phase as reported in [50, 51] could be interesting.

#### 4. Conclusions

The results presented show that the rotating solid silver amalgam electrode has a unique sensitivity for bivalent manganese. Manganese was detected down to 1 µg/L for 900 s predeposition time at  $-1.75$  V. The reduction from Mn(II) to Mn(0) has a high over-potential at the traditional mercury drop electrode, a phenomenon well-known for metals that are insoluble in mercury resulting in their oxidation peak to coincide with the hydrogen wave giving a low sensitivity for those metals. However, on the solid silver amalgam electrode, the stripping peak for manganese occurs at  $-1.4$  V against the Ag-AgCl, KCl 3 M, which is an advantage regarding sensitivity. Under the given conditions, addition of up to 100 µg/L of Zn, Cd, Cu, and Hg was not found to interfere with the manganese response, using two times standard deviation as indication of significant influence. For lead no influence was observed up to 30 µg/L, however, for 40 µg/L and 80 µg/L a 10% and a 30% reduction was observed, respectively, compared to an average manganese response at 30 µg/L. For nickel significant influence was observed, and addition of 5 µg/L nickel completely removed the Mn peak. The practical value of the presented method was demonstrated by successful use in

polluted river water for detection of manganese in the range from 3 µg/L to 15 µg/L with only a minimum of sample treatment.

#### 5. References

- [1] U. Schafer, M. Anke, M. Seifert, A. B. Fischer, *Trace Element Electrolysis* **2004**, *21*, 68.
- [2] I. Mena, O. Marin, Fuenzali.S, G. C. Cotzias, *Neurology* **1967**, *17*, 128.
- [3] C. N. Sawyer, P. L. McCarty, G. F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering*, McGraw-Hill, New York **1994**.
- [4] P. N. Froelich, G. P. Klinkhammer, M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman, V. Maynard, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, *43*, 1075.
- [5] S. V. Pakhomova, P. O. J. Hall, M. Y. Kononets, A. G. Rozanov, A. Tengberg, A. V. Vershinin, *Mar. Chem.* **2007**, *107*, 319.
- [6] B. Chiswell, M. B. Mokhtar, *Talanta* **1986**, *33*, 669.
- [7] J. T. M. de Jong, M. Boyé, M. D. Gelado-Caballero, K. R. Timmermans, M. J. W. Veldhuis, R. F. Nolting, C. M. G. van den Berg, H. J. W. de Baar, *Mar. Chem.* **2007**, *107*, 120.
- [8] K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 1217.
- [9] C. Sarzanini, O. Abollino, E. Mentasti, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *435*, 343.
- [10] J. A. Resing, M. J. Mottl, *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 2682.
- [11] T. M. Florence, *Analyst* **1986**, *111*, 489.
- [12] G. van Dijk, F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta* **1971**, *54*, 475.
- [13] R. J. O'Halloran, *Anal. Chim. Acta* **1982**, *140*, 51.
- [14] C. M. A. Brett, M. M. P. M. Neto, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 345.
- [15] M. P. Colombini, R. Fuoco, *Talanta* **1983**, *30*, 901.
- [16] Kalavská, Dagmar, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1991**, *45*, 159.
- [17] J. Wang, J. S. Mahmoud, *Anal. Chim. Acta* **1986**, *182*, 147.
- [18] J. Wang, J. Lu, *Talanta* **1995**, *42*, 331.
- [19] H. Duwensee, M. Adamovski, G.-U. Flechsig, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 498.
- [20] N. A. El-Maali, D. A. El-Hady, *Anal. Chim. Acta* **1998**, *370*, 239.
- [21] Q. Cai, W. Shi, A. Li, X. Luo, M. Wu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1992**, *13*, 42.
- [22] J. An, X. Chen, Y. Yang, *Fenxi Huaxue* **1990**, *18*, 1162.
- [23] J.-Y. Jin, F. Xu, T. Miwa, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 610.
- [24] J. Labuda, M. Vanickova, E. Beinrohr, *Microchim. Acta* **1989**, *1*, 113.
- [25] J. Di, F. Zhang, *Talanta* **2003**, *60*, 31.
- [26] J. S. Roitz, K. W. Bruland, *Anal. Chim. Acta* **1997**, *344*, 175.
- [27] K. Brainina, *Zh. Analitich. Khimii* **1964**, *19*, 810.
- [28] E. Kostihova, P. Beran, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1982**, *47*, 1216.
- [29] J. Lee, Y. Einaga, A. Fujishima, S. M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, E265.
- [30] A. Manivel, N. Ilayaraja, D. Velayutham, A. Noel, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7841.
- [31] J. P. Surmann, G. Wenders, *Fresenius' J. Anal. Chem* **1996**, *354*, 296.
- [32] Ø. Mikkelsen, K. H. Schroder, *Analyst* **2000**, *125*, 2163.
- [33] Ø. Mikkelsen, K. Schroder, *Anal. Lett.* **2000**, *33*, 3253.
- [34] J. Barek, J. Fischer, T. Navratil, K. Peckova, B. Yosypchuk, J. Zima, *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2003.
- [35] B. Yosypchuk, L. Novotný, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2002**, *32*, 141.
- [36] B. Yosypchuk, L. Novotný, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1733.

⚡⚡ These are not the final page numbers!

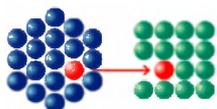
- 1 [37] Ø. Mikkelsen, K. H. Schroder, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 679. 1  
 2 [38] Ø. Mikkelsen, K. H. Schroder, T. A. Aarhaug, *Collect.* 2  
 3 *Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 465. 3  
 4 [39] Ø. Mikkelsen, S. M. Skogvold, K. H. Schroder, M. I. Gjerde, 4  
 5 T. A. Aarhaug, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 322. 5  
 6 [40] S. M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. 6  
 7 Lesven, J. F. Barthe, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 1567. 7  
 8 [41] S. M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, K. H. Schroder, *Electroanal-* 8  
 9 *ysis* **2005**, *17*, 1938. 9  
 10 [42] Ø. Mikkelsen, K. H. Schroder, *International Patent, WO/* 10  
 11 *2001/080328 (2000, PCT/NO00/00124).* 11  
 12 [43] Ø. Mikkelsen, S. M. Skogvold, K. H. Schroder, *Electroanal-* 12  
 13 *ysis* **2005**, *17*, 431. 13  
 14 [44] Ø. Mikkelsen, K. Strasunskiene, S. Skogvold, K. H. Schrøder, 14  
 15 C. C. Johnsen, M. Rydningen, P. Jonsson, A. Jonsson, 15  
 16 *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2085. 16  
 17 [45] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in* 17  
 18 *Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York **1985**. 18  
 19 [46] Y. Bonfil, M. Brand., E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta* 19  
 20 **2002**, *464*, 99. 20  
 21 [47] Y. Bonfil, E. Kirowa-Eisner, *Anal. Chim. Acta* **2002**, *457*, 285. 21  
 22 [48] M. Dassenakis, A. Degaita and M. Scoullou, *Sci. Total* 22  
 23 *Environ.* **1995**, *168-1*, 19. 23  
 24 [49] S. Emerson, R. E. Cranston, P. S. Liss. *Deep Sea Res.* **1979**, 24  
 25 *26A*, 859. 25  
 26 [50] I. Ciglencečki, E. Bura-Nakić, G. Inzelt, *Electroanalysis* **2007**, 26  
 27 *19*, 1437. 27  
 28 [51] Š. Komorsky-Lovrić, *Croat. Chem. Acta* **1998**, *71*, 263. 28  
 29 29  
 30 30  
 31 31  
 32 32  
 33 33  
 34 34  
 35 35  
 36 36  
 37 37  
 38 38  
 39 39  
 40 40  
 41 41  
 42 42  
 43 43  
 44 44  
 45 45  
 46 46  
 47 47  
 48 48  
 49 49  
 50 50  
 51 51  
 52 52  
 53 53  
 54 54  
 55 55  
 56 56  
 57 57  
 58 58



WILEY-VCH  
Galley Proofs

## **Annexe 8**

### **Nouveau Chapitre de la thèse**



Association Bernard Gregory  
[www.abg.asso.fr](http://www.abg.asso.fr)



*Valorisation des compétences des docteurs  
«Un nouveau chapitre de la thèse ®»*

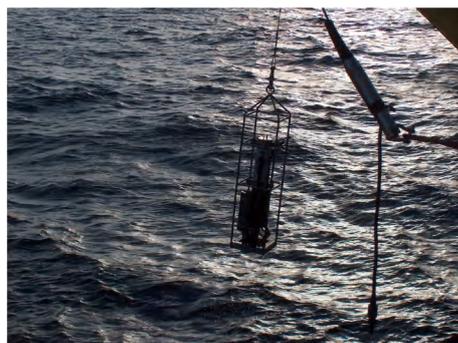
**Ludovic LESVEN**

*Ecole doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement*

*Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère*

*Université des Sciences et Technologies de Lille 1*

## **Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique**



*Mentor : Mme Sylvie LOTS*

*Directeurs de thèse : Pr. Jean-Claude FISCHER et Dr. Gabriel BILLON*

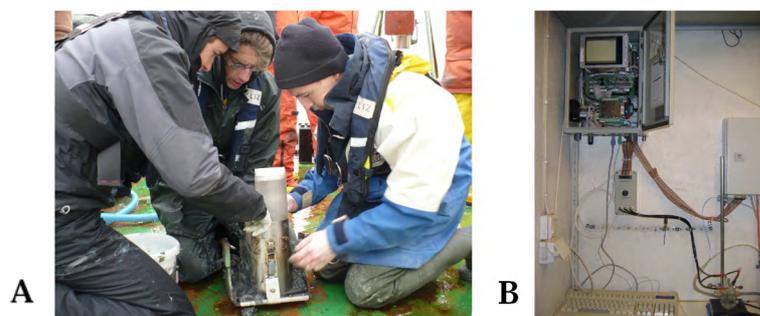
*Date probable de soutenance du NCT : 8 juillet 2008*

Le choix d'effectuer un doctorat en chimie analytique et environnementale s'est construit sur un parcours logique tout au long de mon cursus universitaire. La découverte de la chimie dans le sens noble du terme s'est effectuée après mon entrée en Licence de Chimie où j'ai pu découvrir toutes les finalités que pouvait offrir un tel domaine. J'y ai choisi une option révélatrice de ma passion pour le milieu aquatique, la chimie marine que j'ai repris en Maîtrise de chimie. Durant cette année de maîtrise, j'ai réalisé mon premier stage au laboratoire d'analyse et d'expertise chimique de la Marine Nationale où j'ai appliqué pour la première fois mes connaissances théoriques dans une application réelle : la mise au point d'une méthode d'analyse des hydrocarbures dans une eau. Suite à cette formation, je me suis dirigé vers un Master Recherche intitulé Sciences Chimiques de l'Environnement Marin à Brest, une année décisive (pour le classement) et passionnante (interdisciplinarité). Cette formation s'est terminée par un stage de 6 mois au laboratoire Géosystèmes de l'université de Lille 1 dans l'équipe de Chimie Analytique et Marine. Ce laboratoire, en plus de confirmer mon goût pour la recherche, m'a ouvert la porte d'entrée pour un doctorat grâce à l'obtention d'une bourse ministérielle pour 3 ans. Désireux de poursuivre dans le monde de la recherche appliqué au milieu aquatique, ce document présente la démarche que j'ai suivie pour identifier dans son ensemble l'expérience que j'ai pu acquérir au cours de mon projet de thèse. En outre, après une présentation succincte du sujet et des enjeux de ma thèse, il sera présenté la manière dont a été géré le projet en termes de temps et de coûts. Par la suite, une description de mes compétences, révélées durant le doctorat, sera effectuée. Enfin, j'identifierai l'impact de cette thèse ainsi que mon projet professionnel.

## I. Cadre général et enjeux de la thèse

### I. 1 Présentation du sujet de recherche

Les activités d'origine anthropique (habitations, agriculture, industries, activités nautiques...) ont depuis des décennies progressivement contaminé les milieux aquatiques en divers éléments métalliques (zinc, cuivre, plomb, cadmium...) plus ou moins toxiques. De façon générale, les métaux transitent en premier lieu dans la colonne d'eau (via des particules solides, la faune et la flore aquatique) avant de s'accumuler finalement dans la matrice sédimentaire. Les nombreuses réactions biogéochimiques dans ce compartiment et en particulier l'activité bactérienne, jouent un rôle primordial dans la modification de la forme chimique (plus ou moins toxique) des métaux. On en vient à se poser la question suivante : quel est le devenir de ces métaux dans le sédiment, dans l'eau surnageante et à l'interface entre ces deux compartiments ? Sont-ils disponibles chimiquement pour la chaîne trophique ? C'est dans ces problématiques et à ce titre que j'ai orienté mes recherches au cours de ces 3 ans de thèse. Dans un premier temps, il a été important d'**analyser** les teneurs en métaux et autres éléments dans le sédiment afin de se rendre compte de l'ampleur de la pollution et ainsi **comprendre** l'environnement dans lequel se trouvent ces espèces métalliques pour **évaluer** la toxicité de ces polluants vis-à-vis du biotope (Figure 1). En parallèle, je me suis penché sur le **suivi** de cette pollution par le développement de nouveaux outils analytiques permettant une analyse de ces métaux directement sur le terrain. Enfin, une station automatique d'analyse en continu des métaux a été développée. Le but final de ce système serait de **prévenir** une possible pollution accidentelle aux abords d'une industrie métallurgique proche d'une voie maritime.



**Figure 1** : Echantillonnage d'un sédiment (A) et station automatique de mesure des métaux (B)

## I. 2 Contexte de l'étude

Cette thèse s'inscrit dans une des thématiques du laboratoire Géosystèmes de Lille 1 au sein de l'équipe de chimie analytique et marine : l'évaluation du devenir des contaminants métalliques et organiques (pesticides, hydrocarbures...) à l'interface entre l'eau et le sédiment. Ce laboratoire bénéficie de nombreuses collaborations internationales avec notamment la Norvège, la Belgique, la République Tchèque, la Croatie, etc., qui sont impliquées dans les mêmes domaines de recherche.

Cette thématique ayant un fort intérêt environnemental, de nombreux programmes européens, nationaux et régionaux sont mis en place pour financer les coûts de recherche. De plus, un des principaux objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (directive 2000/60/CE, parlement européen) est de lutter contre la pollution par les substances toxiques tels que les métaux. L'intérêt de cette thèse intervient donc ici en amont de cette directive puisqu'une évaluation du comportement et du devenir des métaux dans l'écosystème aquatique y est nécessaire. Enfin, cette étude peut également apporter des éléments de réponse pour les problèmes de gestion des sédiments réalisés par les voies navigables de France. En effet, les nombreux problèmes de navigation engendrés par l'accumulation des sédiments dans les cours d'eau ont pour solution un curage ou un dragage. Puisqu'une majorité des sédiments sont pollués dans les bassins du Nord-Pas-de-Calais, la question est de savoir comment les manipuler (pour éviter de disperser la pollution) et où les stoker.

### 1. 3 Enjeux de cette thèse

Que se soit au niveau national ou international, les enjeux de ce travail de recherche étaient de contribuer à l'élargissement de la connaissance sur le domaine de la chimie à l'interface eau-sédiment. De plus, le laboratoire travaillant dans le domaine appliqué à l'environnement, un des objectifs de cette thèse était aussi de développer des outils analytiques permettant de réaliser des mesures métalliques directement sur le terrain sans passer par l'analyse classique qui nécessite de nombreuses étapes et induit de potentielles erreurs sur la réalité de résultats.

## II. Déroulement, gestion et coût du projet

### II. 1 Préparation et cadrage du projet

Ce projet de thèse est dans la continuité d'une des thématiques du laboratoire à savoir l'étude des contaminants métalliques à l'interface eau sédiment. Le cadrage de la thèse s'est donc fait tout naturellement et a été défini par la direction du laboratoire lors de la demande de financement (bourse ministérielle). De plus, le laboratoire vivant financièrement des programmes de recherche, ces derniers ont permis de définir une trame claire pour mon projet de recherche avec des échéances et la création de différents axes d'étude (développement analytique, évaluation de la toxicité de certains sédiments...).

## II. 2 Conduite et déroulement du projet

Ce travail de recherche s'est principalement axé sur trois programmes de recherche internationaux à savoir Interreg III (Projet Stardust 2), Micromet et Aurora auxquels se sont greffés quelques sous projets rejoignant les thématiques abordées dans les programmes.

Le **projet franco-belge Interreg III – Stardust 2** (Spatial and Temporal Assessment of High Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies) est un programme de recherche européen réalisé en collaboration avec le laboratoire de Chimie Analytique Environnementale de l'université de Bruxelles (VUB) et le Centre pour la Mer (VLIZ) d'Ostende **entre septembre 2005 et décembre 2008**. Les objectifs visés étaient de comprendre et d'évaluer l'influence de la contamination des sédiments sur la qualité des eaux fluviales et estuariennes. Par ailleurs, le développement de nouvelles technologies a été réalisé.

Financé par le gouvernement fédéral belge, la première phase du **programme Micromet** (Microbial Diversity and Metal Fluxes in Contaminated North Sea Sediments) s'établit **entre le 15 décembre 2006 et le 31 janvier 2009**. Outre mon laboratoire, les autres partenaires concernés étaient l'ULB (Laboratoire de Biologie Marine), le VUB (Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale) et l'Université de Gent. Le but de ce programme est de comprendre les interactions complexes qui existent entre les polluants métalliques et la communauté microbienne vivant dans les sédiments marins en Mer du Nord.

**Aurora** est un projet de recherche établi conjointement entre la France et la Norvège. Ce programme, financé par les fonds européens EGIDE a permis de tisser un partenariat entre mon laboratoire et l'université NTNU de Trondheim en Norvège. Le but de ce projet a notamment donné la possibilité de débiter **entre 2006 et 2007** le développement d'une station de mesure autonome pour le suivi des systèmes aquatiques pollués en éléments métalliques.

Chaque projet a nécessité une planification rigoureuse afin d'obtenir un cadrage précis en terme de temps, de lieu et de moyens humains. Néanmoins, chaque projet a suivi plus ou moins le même type de grandes étapes à savoir : la définition du projet, la bibliographie sur la thématique étudiée, les campagnes de prospection, les campagnes de prélèvement, l'analyse des échantillons, le traitement des données, l'intégration des données et enfin les rapports de fin de programme.

La **définition du projet** et de ses limites a été réalisée avec les différents partenaires lors de réunions ou de séminaires. Selon les savoir-faire de chaque laboratoire, chaque sous thème de recherche a été réparti. A partir de là, chaque équipe a réparti au sein de son laboratoire les rôles à jouer pour le bon déroulement du projet. Ainsi, j'ai débuté une étape de **bibliographie** afin d'être au point sur le sujet d'étude qui m'a été confié pour chaque programme. Pour le projet Stardust 2, une **campagne de prospection** a été réalisée afin de choisir les sites d'études correspondant à nos attentes. Cela s'est traduit par un ensemble de mesures succinctes. Suite à cela, des **campagnes de prélèvement** ont été programmées sur les sites d'étude choisis (15 pour Stardust 2, 10 pour Aurora et 8 pour Micromet). Cela représente une étape importante pour chaque programme tant dans l'organisation de la campagne qui nécessite une lourde préparation du matériel que dans son déroulement qui demande beaucoup de temps (échantillonnage d'eau, carottages de sédiment, premières mesures...). L'étape suivante concerne **l'analyse des échantillons** prélevés et demande donc un grand soin dans le traitement et la manipulation des différents appareils analytiques concernés. Les résultats obtenus, j'ai pu **traiter** ces données par divers calculs, mises en forme afin d'y mettre en valeur différents phénomènes ou observations (en adéquation, ou non avec la littérature) intéressants pour la communauté scientifique. Au cours de chaque programme et tous les six mois, des séminaires (5 pour Stardust 2, 4 pour Micromet, 2 pour Aurora) ont permis de prendre bien note de l'avancée des recherches, de discuter avec les différents partenaires et financeurs. Outre le **rapport d'avancement** réalisé, j'ai également pris part à la présentation de mes résultats au

cours de chaque séminaire. En parallèle à ces programmes, des projets de développements analytiques ont été réalisés au cours de ma thèse. Cela s'est traduit par des phases de réalisation de l'outil analytique (microélectrodes, gel DGT...) ainsi que par différents tests en laboratoire puis sur le terrain.

Mes résultats ont finalement été publiés dans des revues internationales ou présentés lors de congrès internationaux via des posters ou des communications orales. Ces activités de recherche ont été soutenues par l'aide de stagiaires de Master. La formation, le suivi du stagiaire ainsi que la correction du rapport de stage a nécessité de mettre en place un autre planning pour un encadrement optimal.

### II. 3 Gestion des difficultés rencontrées

Les différents programmes ayant nécessité beaucoup d'étapes d'échantillonnages et d'analyses à divers moment de la thèse, il a souvent été difficile de trouver du temps pour interpréter avec rigueur les résultats obtenus. J'ai eu parfois l'impression de toujours courir après le temps. Néanmoins, mon expérience du terrain ainsi que la connaissance des appareils analytiques m'ont permis de gérer mon temps avec plus de sérénité.

La réalisation de posters ou de communications orales m'a souvent accaparé trop de temps au début de ma thèse du fait de mon envie de perfectionnisme. Cette « perte de temps » m'a finalement évité par exemple de réitérer la réalisation de figures déjà mises au point pour d'autres communications.

Enfin, mon anglais n'étant pas des meilleurs au début de ma thèse, j'ai eu l'impression de passer beaucoup de temps et d'énergie durant la lecture de publications. Les nombreux chercheurs étrangers invités dans mon laboratoire ainsi que mes deux séjours de deux mois en Norvège ont permis de parfaire mon anglais et de me sentir plus à l'aise lors de la rédaction des rapports et publications ou lors des échanges avec d'autres chercheurs au cours des congrès internationaux.

### II. 4 Evaluation du coût du projet et identification des sources de financement

Le coût du projet de thèse a été subdivisé en deux grandes parties représentant d'une part les ressources humaines et d'autre part les moyens techniques. Le montant total du projet atteint environ la somme de 190000 sur trois années de recherche.

Nature	Durée	Salaire	Source de financement	Montant (€)
Salaire doctorant	36 mois	2080	Etat	74880
Salaire vacataire USTL	16 heures	700	Etat	700
Salaire vacataire La Catho	16 heures	700	Etat	700
Directeur de thèse	1 mois	4400	Etat	4400
Co-encadrant	4 mois	3600	Etat	14400
Technicien	2 mois	2028	Etat	4056
Adjoint-technique	2 semaines	2200	Etat	1100
Adjoint administrative	2 semaines	1900	Etat	950
Stagiaires	4 mois			
<b>TOTAL</b>				<b>101186</b>

**Tableau 1** : Evaluation des moyens humains mis en jeu au cours du projet de la thèse

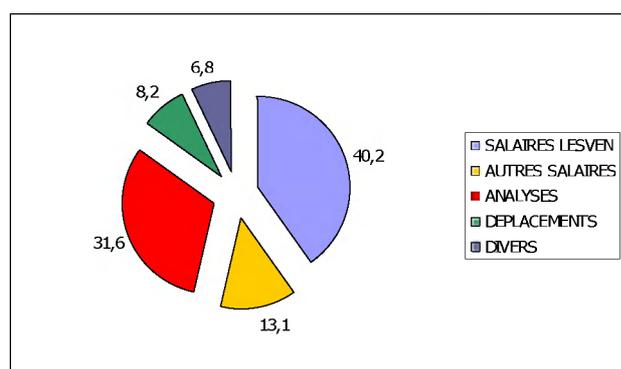
Le tableau 1 décrit la part des ressources humaines déployées au cours de ma thèse. Cette part s'élève à environ à 50% du budget total et montre, outre mon salaire (40% du budget total, figure 2), qu'une thèse dans ce domaine ne se réalise pas seul mais en équipe. Chaque personne a contribué de près ou de loin à la bonne marche de ce projet, que se soit au niveau du cadrage du projet (directeur de thèse et co-encadrant), du soutien dans l'analyse chimique (technicien, stagiaires et adjoint-technique) et dans le domaine administratif.

Le tableau 2 rassemble l'autre grande majorité des dépenses encourues tout au long de ce travail de recherche. Les analyses chimiques représentent bien sûr plus du

tiers du budget total ce qui est en logique accord avec le thème de ma thèse. Chaque programme a nécessité un nombre conséquent d'analyses multi paramètres sur des appareils précis mais coûteux. Le parc analytique de mon laboratoire étant assez dense et varié, la part des analyses extérieures est très faible. Je pense que si j'avais été obligé de sous-traiter toutes mes analyses par des laboratoires extérieurs, le budget total de la thèse s'en serait trouvé fort affecté. Dans une autre rubrique, on retrouve tout ce que j'ai réuni sous le terme de déplacement et qui représente environ 7% du total (figure 2). Ces déplacements reflètent bien l'activité de ma thèse puisque l'ensemble des campagnes de prélèvement (frais d'amortissement de la camionnette, essence, repas), les séminaires, les congrès, et les voyages en Norvège ont rythmé le quotidien de ma thèse. Tous ces frais ont grandement été payés par les financements des divers programmes contenus dans le budget du laboratoire. Lorsque cela a été nécessaire, d'autres instances ont été sollicitées afin d'alléger le coût d'un projet : Financements Erasmus et EGIDE pour la Norvège ou l'école doctorale pour le règlement de 50% du coût d'un congrès.

Nature	Source de financement	Montant (€)
<b>Analyses chimiques</b> Parc analytique Fluide et gaz Consommables et produits chimiques Analyses extérieures	Budget du laboratoire	50000
		2500
		6000
		1500
<b>Infrastructures</b>	USTL	10000
<b>Matériel divers</b>	Budget du laboratoire	3000
<b>Déplacements</b> Campagnes de prélèvements Réunions	Budget du laboratoire	6650
		600
<b>Congrès</b>	Budget du laboratoire + école doctorale	4000
<b>Séjours en Norvège</b>	Budget du laboratoire + financement EGIDE + Erasmus	4400
<b>TOTAL</b>		<b>88650</b>

**Tableau 2** : Evaluation des moyens techniques mis en jeu au cours du projet de la thèse



**Figure 2** : Répartition du budget total du projet de thèse

### III. Compétences acquises et développées, qualités professionnelles et personnelles

Cette thèse aura été une véritable expérience professionnelle de 3 ans. Ce bilan des compétences m'aura permis de révéler des savoirs, des savoir-faire et des savoir-être me permettant d'envisager des perspectives d'emploi plus sereinement et avec plus de conviction.

#### III. 1 Domaine d'expertises scientifiques et techniques

De part sa thématique très appliquée, la thèse m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances sur différents aspects scientifiques développés au cours de mon projet. En outre, je me suis fortement spécialisé dans la **chimie de l'environnement aquatique et sédimentaire** (cycles des métaux, du soufre, du carbone...) en interconnexion avec la **biologie aquatique et la sédimentologie**. Toutes ces connaissances ont été acquises lors de mes longues séances de bibliographie (publications, ouvrages spécialisés, cours d'université...) et au cours des nombreuses discussions avec tous les chercheurs que j'ai pu rencontrer de près ou de loin.

L'autre domaine d'expertise qui a construit mon profil d'aujourd'hui est l'aspect technique. Ma thèse ayant nécessité un grand nombre d'analyses de tous types, j'ai pu approfondir mes connaissances dans le domaine de l'**analyse des contaminants métalliques** dans les eaux et dans le sédiment. Ainsi, l'utilisation de chaque appareil analytique (ICP-MS, ICP-AES, Chromatographies, Polarographies...) exige un savoir théorique pour comprendre les résultats obtenus. De plus, ma thèse s'étant axée pour une partie sur le **développement analytique**, il a fallu accroître mes connaissances sur les principes de chaque outil développé (gel de diffusion (DGT), microélectrodes, station de mesure autonome...).

#### III. 2 Compétences analytiques

Au-delà de la connaissance théorique qu'il faut posséder pour effectuer des analyses précises, il y a tout le **savoir-faire lié au fonctionnement de chaque appareil**. J'ai appris à les utiliser en routine et de manière autonome (allumage, logiciel, optimisation des paramètres de mesure, maintenance...) comme le parc polarographique, les ICP-MS et ICP-AES ainsi que la chromatographie ionique pour les différentes analyses de métaux, d'anions et de divers éléments.

J'ai également construit certains de mes outils analytiques (microélectrodes, gel diffusif DGT-AgI) en laboratoire. Cette fabrication est un réel savoir-faire puisqu'il a fallu **concevoir chaque outil de A à Z** puis tester leurs viabilités en laboratoire et sur le terrain. Ce développement m'a permis de désacraliser l'électrochimie et d'avoir une toute autre vue de ce domaine complexe.

#### III. 3 Compétences expérimentales et de terrain

Les nombreuses campagnes de prélèvement que j'ai pu effectuer tout au long de ma thèse m'ont permis d'établir une **méthodologie rigoureuse et adaptable à tout type de terrain**. J'ai, par exemple, effectué le même type d'analyse sur des rivières, des estuaires ou en pleine mer. La préparation du matériel et l'**analyse des besoins** ont accentué mon goût pour les choses bien organisées (étiquetage logique des flacons, organisation optimale des tâches). J'ai aussi eu l'expérience du **travail en milieu instable** à savoir sur un navire océanographique où il faut gérer outre les analyses classiques, la stabilité du matériel et de son propre corps. Enfin, puisque j'ai beaucoup travaillé avec des carottes sédimentaires, il a fallu s'adapter au **milieu anoxique** en réalisant de nombreuses expériences sous atmosphère inerte (dans un sac à gant).

### III. 4 Compétences en gestion du temps, de l'organisation et de l'administratif du projet

La planification du projet couplée à la gestion des contraintes temporelles m'a conduit à développer un autre savoir-faire, celui de la **gestion de projet**. Tout au long de ma thèse, il a fallu apprendre à organiser toutes les campagnes de prélèvement, les analyses, les rapports d'avancement de programmes, les enseignements, les congrès, etc., et tout cela dans des délais respectant chaque contrainte. Bien sûr, cette compétence n'était pas innée au début de ma thèse mais tous ces projets ont nécessité une rigueur organisationnelle sans faille pour être crédible face à chaque interlocuteur (organisateur de congrès, étudiants, financeurs des programmes...). Finalement, cette compétence m'a permis d'avoir une vision d'ensemble de mon projet indispensable pour avoir du recul sur ce qui avait été fait et ce qu'il restait à faire.

Un autre savoir-faire acquis au cours de ces 3 années est la réalisation de certaines **tâches administratives** propre à mes recherches. Ainsi, la commande de certains réactifs spécifiques, de matériel m'a été confiée. En conséquence, j'ai pu me rendre compte du coût de certaines analyses et gérer mes stocks. Cette même compétence s'est appliquée à la **recherche de financement** (Erasmus, école doctorale...) pour mes séjours en Norvège. Enfin, lorsque j'ai participé à des congrès internationaux, j'ai réalisé toute la logistique relative à ces événements : paiement du congrès, réservation de l'hôtel et des transports...

### III. 5 La communication, un savoir-faire majeur en thèse de doctorat

Comme j'ai pu le mentionner auparavant, mon projet de recherche a été rythmé par des réunions, des séminaires, des colloques qui m'ont permis d'accroître mes **compétences en communication orale**. J'ai ainsi dû présenter à de nombreuses reprises l'état d'avancement de mes recherches face à différents interlocuteurs qu'ils soient financeurs de programmes (Follow-up committee for Micromet Programme, Brussels, 2007), spécialistes d'électrochimie (12<sup>th</sup> International Conference on Electroanalysis, Prague, 2008) ou étudiants. Cette compétence a été couplée à ma capacité à **communiquer en anglais** que j'ai réellement développée lors de mes séjours en Norvège, lors des discussions avec les chercheurs étrangers dans mon laboratoire et dans les colloques. Les nombreuses présentations orales effectuées en français ou en anglais ont été améliorées par la **maîtrise de certains logiciels de communication** comme PowerPoint ou Photoshop. Toutes ces présentations, et en particulier lors des enseignements, ont fait appel à un savoir-être indissociable aux autres types de communication : le **sens pédagogique**. Ainsi, un bon schéma, des exemples précis et concrets, une présentation PowerPoint agréable ont permis de valoriser mes dires et de captiver mes interlocuteurs.

La présentation de mes recherches sous forme de rapports, de publications, de posters a naturellement intensifié mon **savoir-faire rédactionnel en français et en anglais**. Il a fallu par la même occasion développer d'autres savoirs comme la capacité de synthèse, la présentation des résultats sous forme de graphiques, de tableaux, etc... Cette compétence m'a été indispensable pour être crédible face à mes différents interlocuteurs pour mettre en valeur mes recherches et ainsi valoriser l'image de mon laboratoire au sein de la communauté scientifique (posters et publications dans les revues internationales). De la même manière, j'ai rédigé des protocoles expérimentaux simples et adaptés au public concerné (techniciens, stagiaires...).

### III. 5 L'enseignement

J'ai enseigné en licence (3<sup>ème</sup> année) de chimie durant mon doctorat. Cette expérience m'a donné des premiers savoir-faire en termes de préparation d'exercices, d'examens adaptés au niveau des étudiants, d'explications de théories mais aussi en termes de pédagogie. Cette compétence est fortement liée à mes yeux à la maîtrise de la communication orale.

### III. 6 Les savoir-être : des compétences personnelles révélées lors du doctorat

Les savoir-être que je possédais avant ma thèse ou que j'ai développés au cours de mon travail de recherche sont nombreux et souvent connectés à d'autres compétences. Dans cette rubrique, j'ai listé tous ces savoirs qui n'ont pas forcément de liens directs entre eux :

- **Le perfectionnisme** (pour les rapports, les présentations orales, les analyses...)
- **La capacité d'adaptation** (au terrain, au laboratoire, à la langue, aux méthodes de travail, à l'auditoire...)
- **Le sens pédagogique** (développé auparavant)
- **Le travail en équipe** (très bon relationnel dans une équipe quelque soit le niveau hiérarchique) : développé en association, accentué pendant la thèse.
- **La curiosité** (culture générale, pluridisciplinarité)
- **L'esprit critique** (vis-à-vis de mes résultats et de ceux de mon équipe)
- **Analyse et synthèse** (mettre en valeur ce qui peut être publié, réalisation d'un rapport cohérent)
- **La persévérance** (pour améliorer et optimiser mes résultats, pour résoudre un problème expérimental)
- **La créativité** (création de nouveaux outils analytiques, création d'objets simples simplifiant les prélèvements)
- **L'attrait pour** les expériences nouvelles (congrès internationaux, séjours en Norvège...)
- **La disponibilité** (pour la réalisation de manipulations longues dans le temps)

## III. Impacts de la thèse et perspectives professionnelles

### III. 1 Impacts de la thèse

Un important échange scientifique a été favorisé par le biais des programmes nationaux et internationaux auxquels j'ai participé. Cela a notamment permis de réaliser des collaborations avec la Norvège pour intensifier les recherches sur les stations de mesures automatiques. De plus, outre le financement reçu, ces programmes ont permis de valoriser le laboratoire via les communications lors de congrès internationaux (5 par orales et 14 par posters) ainsi que les publications (5) dans des journaux internationaux. Pour la région Nord-Pas-de-Calais, ce travail de recherche a eu pour intérêt de cartographier la pollution métallique dans certains cours d'eau du Nord de la France et ainsi d'évaluer les risques de perturbation des sédiments contaminés. La communauté scientifique bénéficie directement des enjeux de cette thèse par les publications réalisées. Notamment, les nouvelles techniques d'analyses des métaux (microélectrodes et DGT) dans le milieu naturel, développées au cours de ma thèse, proposent une autre alternative aux scientifiques étudiant la contamination métallique.

Pour ma part, cette thèse aura été une réelle expérience professionnelle au cours de laquelle j'ai développé tout un panel de compétences (résumé ci-dessus) applicable à la chimie des sédiments mais aussi à divers autres domaines comme l'analyse chimique, l'océanographie... De plus, de part les programmes nationaux ou européens et les congrès, j'ai considérablement élargi mon réseau de contacts professionnels. Ainsi, dans le domaine de l'électrochimie, j'ai participé à deux congrès internationaux (11<sup>th</sup> et 12<sup>th</sup> International Conference on Electroanalysis) à Bordeaux et à Prague ce qui m'a permis de présenter mes recherches face à des recruteurs potentiels. Pour l'expertise chimique, j'ai également participé à deux colloques internationaux (Euroanalysis XVI à Anvers et EMEC 7 à Brno) où j'ai pu rencontrer certains chercheurs et professeurs très intéressés par mon profil. Dans un autre contexte, mes deux séjours de deux mois à Trondheim (Norvège) ont tissé un lien fort avec les acteurs de cette collaboration scientifique

(directeur du laboratoire, doctorants). Je rencontre régulièrement ces partenaires qui pourraient être de possibles collaborateurs dans ma future activité professionnelle. Tous les autres scientifiques étrangers rencontrés régulièrement lors des programmes qu'ils soient chimistes ou biologistes sont d'autres branches de mon réseau (les chercheurs du Center for Marine and Environmental Research à Zagreb en Croatie, les chercheurs du VLIZ à Ostende, du laboratoire ANCH à Bruxelles, du laboratoire de Biologie Marine à Bruxelles...). Beaucoup de contacts nationaux ont été développés dans le même cadre et concernent des chercheurs de Lille, de Brest, de Nantes et de Bordeaux dans les mêmes thématiques que moi. Enfin, nous avons travaillé avec différents acteurs de l'agence de l'eau Artois Picardie. Bien entendu, ce nouveau réseau est dans la continuité de celui déjà débuté lors de mes premières expériences professionnelles mais aussi au cours de mon cursus universitaire à Brest (chercheurs, doctorants...).

### III. 1 Pistes professionnelles

L'ensemble de ce bilan de compétences est un tremplin pour la recherche de nouvelles pistes professionnelles. Mes objectifs de carrière me semblent plus clairs et précis. Néanmoins, le marché de l'emploi étant très difficile à l'heure actuelle, il serait impensable de n'avoir qu'une seule perspective de carrière. J'ai ainsi participé au NCT pour éclaircir toutes les possibilités qui pouvaient s'offrir à moi après mon doctorat.

Mon plus grand souhait est de devenir Chercheur géochimie de l'environnement dans le secteur de l'océanographie chimique. Mon centre de recherche de prédilection serait IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer) qui a pour but d'améliorer entre autres les méthodes de surveillance et les prévisions d'évolution du milieu marin et côtier. Mes compétences acquises au cours de cette thèse me semblent en parfaite adéquation avec le type de recherche réalisé dans ce centre. J'ai par exemple déjà réalisé plusieurs campagnes océanographiques où j'ai pu apprendre les conditions de travail particulières à ce type de mission. Mon thème de recherche, le comportement des métaux à l'interface eau-sédiment s'inscrit dans une de leurs thématiques environnementales. L'opportunité d'être recruté dans ce centre de recherche pourrait venir aussi des outils d'analyse (électrodes, DGT) que j'ai développés et qui pourraient les intéresser pour le suivi de certaines pollutions métalliques. Néanmoins, cette possibilité d'emploi est très sélective et nécessite donc d'élargir mes choix professionnels. Le CNRS offre une alternative, celle de devenir chargé de recherche. Il faut pour cela soit répondre à un poste déjà défini soit proposer un projet de recherche dans le cadre d'un appel d'offre. Cette éventualité offre ainsi une autre possibilité pour faire des recherches dans le milieu marin. Un autre poste qui pourrait m'intéresser serait de devenir ingénieur de recherche en chimie pour la recherche en milieu océanographique soit dans le secteur public par voie de concours soit dans le secteur privé via les offres d'emplois.

Très récemment, j'ai obtenu un poste d'ATER (Attaché Temporaire à l'Enseignement et la Recherche) dans mon laboratoire pour une durée de 1 an. Ce poste est l'occasion pour moi d'évaluer une autre perspective d'emploi sérieuse, celle de devenir enseignant chercheur à l'université dans un laboratoire de chimie de l'environnement.

Mes perspectives de carrière ne s'arrêtent pas là. Mes compétences m'offrent d'autres possibilités comme celle de travailler dans le domaine de l'expertise en chimie environnementale. Ainsi, gérer, analyser et résoudre des problèmes liés à l'environnement aquatique au niveau chimique pourraient vivement m'intéresser. Ce type d'emploi, nommé sous le titre d'ingénieur expert en pollution, peut être une alternative d'emploi que se soit dans les collectivités locales (agences de l'eau), ou les entreprises du secteur public ou privé.

L'analyse chimique des eaux est une de mes spécialités qui m'offre de nombreuses possibilités d'emplois. Le développement de nouvelles méthodes d'analyse et de nouveaux outils analytiques pourrait être pour moi l'occasion de poursuivre certains des enjeux de ma thèse. Beaucoup de laboratoires privés pourraient proposer ce type

d'emploi (ingénieur de recherche en analyse chimique) comme par exemple VEOLIA, SUEZ Environnement...

Mon réseau de contact, les différents sites d'emploi, les candidatures spontanées ainsi que les différents concours seront autant de possibilités pour décrocher mon premier emploi après ma thèse. Mon bilan de compétence, la clarté de mon projet professionnel ainsi que la finalisation de mon CV effectués au cours du NCT vont me permettre d'aborder cette recherche d'emploi avec une meilleure stratégie.

## **Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique**

La contamination de l'environnement aquatique par les éléments traces métalliques (ETM) est un des problèmes majeurs auxquels est confrontée la société actuelle. Ces métaux transitent dans la colonne d'eau avant de s'accumuler dans les sédiments où ils sont impliqués dans de nombreuses réactions biogéochimiques susceptibles de modifier plus ou moins fortement leur spéciation et donc leur (bio)disponibilité pour l'ensemble du réseau trophique. C'est au sein de ces problématiques centrées sur le devenir des ETM dans l'environnement aquatique que s'oriente ce travail de recherche. Inscrites dans le programme européen INTERREG-III Stardust, nos recherches ont été menées principalement dans trois sites d'études transfrontaliers franco-belge : l'Escaut, la Lys et l'Espierre. La distribution des ETM dans les sédiments des 3 sites a mis en évidence une forte contamination par le cadmium. Cependant, ces sédiments sont caractérisés par un bon piégeage des ETM par les sulfures (principalement Cd, Cu, Pb et Zn) et dans une moindre mesure Ni et Co, plus labiles. Différents indices de qualité des sédiments et des eaux interstitielles ont ici été utilisés et ont montré que les sédiments de l'Espierre paraissent peu toxiques en raison des fortes teneurs en AVS alors que les eaux interstitielles l'étaient davantage à cause d'une dureté relativement faible.

D'autre part, la technique DGT-AgI pour la mesure des sulfures a été mise en application et a permis de mettre en évidence l'effet saisonnier sur la production de sulfures dans les sédiments de la Mer du Nord. Parallèlement à ces recherches, le développement de microélectrodes d'or a permis de suivre, en continu dans la colonne d'eau, la concentration en Zn et Pb à des concentrations de l'ordre du ppb et des essais ont été réalisés directement dans le sédiment. Finalement, une méthode de détermination du manganèse dans la colonne d'eau à l'aide d'une électrode à amalgame d'argent a été mise au point et des concentrations de l'ordre du ppb ont été détectées in situ et en continu, suite à des perturbations du compartiment sédimentaire liées au trafic fluvial.

**Mots-clés :** sédiment, métaux, sulfures, diagenèse précoce, qualité des sédiments, DET, DGT, voltamétrie, microélectrodes.

## **Trace metals behaviour in the sediment, a key compartment of aquatic environment**

The pollution of aquatic ecosystems by trace metals (TM) is one of the major problems to which is faced our present society. These metals pass in transit through the water column and are finally trapped in sediments. From then on, they are involved in several biogeochemical reactions that likely modify more or less significantly their speciation and therefore their (bio)availability for the whole trophic chain. My researches are involved in this environmental topic and take part in the European Program INTERREG-III, Stardust. Three cross-border sites between France and Belgium have mainly been considered for this thesis: Scheldt, Lys and Spierre rivers. Trace metal analysis in the three sites sediments have pointed out high contamination by cadmium. However the metals (mainly Cd, Cu, Pb and Zn) are mostly trapped in the reduced sulphur pool in these sediments. Conversely, Co and Ni are less trapped in these sediments due to their higher availability. Several sediment and porewater quality indexes have been used and shown that Spierre sediments seem to have a low toxicity according to the high AVS concentrations whereas interstitial waters are more polluted because of the low water hardness.

Furthermore, the DGT-AgI technique used for the determination of dissolved sulphides has been deployed successfully in the North Sea sediment cores to emphasize the seasonal effect on the sulphides production. In the same way, our work on gold microelectrodes results in the monitoring on line of Zn and Pb concentration in Deûle river, and some preliminary measurements directly in the Deûle sediments. Finally, the development of a new method for the determination of manganese in the water column by using a silver amalgam electrode has been undertaken. The monitoring on line and on site of Mn behaviour in water column after sediment resuspension processes has proved the efficiency of this new analytical procedure.

**Keywords:** sediment, trace metals, sulphides, early diagenetic processes, sediment quality, DET, DGT, voltammetry, microelectrodes.