

N° d'ordre 41909

THESE

Présenté à

L'UNIVERSITE LILLE1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

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

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Par

Josselin GORNY

**REGULATION DES REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION
D'ESPECES CHIMIQUES (ARSENIC ET CHROME) DANS
LES SEDIMENTS FLUVIAUX DE LA MARQUE.
DE L'EXPERIMENTATION A LA MODELISATION.**

Soutenue le 02/12/2015 devant la commission d'examen :

Laurent CHARLET	Professeur, Université de Grenoble	Rapporteur
Jörg SCHÄFER	Professeur, Université de Bordeaux 1	Rapporteur
David DUMOULIN	Ingénieur de Recherche, Université Lille 1	Examineur
Ludovic LESVEN	Maître de Conférences, Université Lille 1	Examineur
Catherine NOIRIEL	Maître de Conférences, Université de Toulouse	Examineur
Nicolas PROIX	Chargé de Recherche, INRA	Examineur
Pierre TOULHOAT	Professeur, Université Lyon 1	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université Lille 1	Directeur
Benoît MADÉ	Maître de Recherche, Andra	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un grand nombre de personnes que je vais tâcher de remercier ici, en espérant ne pas oublier trop de monde.

J'adresse ma profonde reconnaissance au Professeur Gabriel Billon pour m'avoir accueilli à l'Université de Lille 1 Sciences et Technologies, au sein de l'équipe Physico-Chimie de l'Environnement du Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR) UMR 8516, et pour m'avoir dirigé au cours de ces trois années de thèse. Ses conseils et son expérience ont toujours été d'une aide précieuse.

Je remercie les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté de juger ce travail avec grand intérêt, le Professeur Laurent Charlet, le Professeur Jörg Schäfer, le Professeur Pierre Toulhoat, le Chargé de recherche Nicolas Proix et le Maître de recherche Benoît Madé. Je tiens également à remercier l'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (Andra), la région Nord-Pas-de-Calais et l'Université de Lille 1 pour leur soutien financier.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire LASIR et de l'UFR de Chimie pour m'avoir permis de réaliser mes travaux dans les meilleures conditions possibles et pour le quotidien fort sympathique de ces dernières années. Dans le désordre, un grand merci à Ludovic Lesven « le maître Yoda des DGT » pour sa disponibilité pour les discussions scientifiques au détriment de son avancement dans son travail personnel ; à David Dumoulin « l'Ingénieur de recherche indispensable » pour l'aide sur le terrain, les analyses, les heures passées à réparer les outils analytiques, la transmission de savoirs techniques, la découverte de la spéléologie et de l'escalade, etc. ; à Abdel Boughriet et à Michel Wartel « les irréductibles chercheurs » pour les discussions scientifiques qui m'ont fait avancer sur la compréhension des interfaces solides – liquides ; à Christine Grare et Véronique Alaimo pour leur disponibilité et leur dynamisme ; et également à Justine Criquet, Jean et Emilie Prygiel, Baghdad et Catherine Ouddanne, Sopheak Net-David, Anastasia Ivanovsky, Tudor Popescu, Oscar Allahdin, Pratima Bhurtun, Romain Descamps, anciens et actuels collègues qui tous ont contribué à cette chaleureuse ambiance.

Je tiens également à remercier Benoit Madé et Catherine Noiriél leur disponibilité, leurs commentaires sur l'avancement de mes travaux, leurs avis sur l'écriture de papiers scientifiques et du manuscrit de thèse, etc.

Enfin, mes attentions se portent vers ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette thèse, le plus souvent à distance faute de l'éloignement, mais qui par ses encouragements a été indispensable au bon déroulement de cette thèse. Merci également à Manon et sa famille !

Régulation des réactions d'oxydo-réduction d'espèces chimiques (arsenic et chrome) dans les sédiments fluviaux de la Marque. De l'expérimentation à la modélisation.

L'acquisition de connaissances sur le devenir des éléments traces sensibles aux variations redox dans les sols et les sédiments est une composante clé pour améliorer la gestion du stockage des déchets radioactifs par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), ainsi que celle des sédiments pollués dans la région Nord-Pas de Calais (NPdC). Pour contribuer à répondre à cette problématique, des sédiments fluviaux ont été choisis comme proxy, notamment en raison de l'existence de gradients redox importants. Des méthodes de spéciation ont été développées : (i) techniques chromatographiques couplées à un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) pour séparer et quantifier les espèces arséniées [As(III), As(V), DMMA^V and MMAA^V] et chromées [Cr(III) and Cr(VI)] ; et (ii) déploiement combiné de sondes DGT (Diffusive Gradient in Thin film) contenant des gels chélatants spécifiques à certaines espèces arséniées [As(III) et As total]. Ces méthodes ont ensuite été appliquées au cours d'un suivi saisonnier sur la Marque, rivière péri-urbanisée, où les sédiments sont faiblement contaminés en As et en Cr. Les résultats obtenus montrent que le chrome est uniquement présent sous forme réduite Cr(III), rendant difficile l'évaluation des paramètres forçant les inter-conversions redox entre Cr(III) et Cr(VI). L'arsenic est présent uniquement sous formes inorganiques dans les eaux interstitielles : As(III), As(V) et espèces thioarséniées (non caractérisées). L'évolution saisonnière de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic dépend essentiellement de la production en S(-II) dissous par les bactéries sulfato-réductrices. Ces avancées montrent l'attention particulière à porter sur le niveau de production en S(-II) dissous dans les environnements de sub-surface puisque la réduction de d'As(V) en As(III) accroît la mobilité et la toxicité de l'arsenic.

Mots clés : arsenic, chrome, spéciation, sédiments fluviaux, diagenèse précoce, potentiel redox, calculs d'équilibre, HPIC-ICP-MS, DGT

Regulation of redox reactions of chemical species (arsenic and chromium) in sediment of Marque river. From experimentation to modeling.

The French national radioactive waste management agency (Andra) and the Nord-Pas de Calais (NPdC) Region aim to better understand the fate of the redox sensitive trace elements in soils and river sediments to ameliorate the management of polluted sediments and of the storage of radioactive wastes. To address this problematic, some river sediments were selected as proxies, as strong redox gradients can be observed. Two methods have been developed to study the speciation of As and Cr: (i) HPIC-ICP-MS (High Performance Ionic Performance – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) coupling in order to separate and quantify As [As(III), As(V), DMMA^V and MMAA^V] and Cr species [Cr(III) and Cr(VI)], and (ii) DGT probes (Diffusive Gradient in Thin Film) containing specific chelating binding gels to quantify As species [As(III) and total As]. These methods have been implemented to monitor the low contaminated porewaters of the Marque river during 9 months. The results demonstrated that chromium is present only under its reduced form Cr(III), which makes difficult to assess the parameters that force redox inter-conversions between Cr(III) and Cr(VI). Arsenic is present only under its inorganic forms: As(III), As(V), and thio-arsenical species. Seasonal changes of As speciation in the dissolved phase depends mainly of S(-II) production by sulfate-reducing bacteria, which makes the amount of dissolved S(-II) an important parameter to follow through time since the As reduction increases its mobility and toxicity.

Keywords : arsenic, chromium, redox speciation, river sediment, early diagenesis, redox potential, equilibrium calculations, HPIC-ICP-MS, DGT

Table des matières

Introduction générale.....	14
Chapitre 1. Influence des conditions redox sur les cycles sédimentaires de l'arsenic et du chrome	18
1. Mécanismes généraux de la diagenèse précoce et processus redox	19
2. Problématique des mesures de potentiel redox	23
2.1. Principe de mesure	23
2.2. Mesure du potentiel redox dans un système anthropisé	27
3. Devenir de l'arsenic dans les sédiments fluviaux sous contraintes redox.....	30
3.1. Preamble.....	31
3.2. General points on As speciation in solution.....	33
3.3. Redox reactions	33
3.3.1. Oxidation of As(III)	35
A. Oxygen.....	35
B. Iron (hydr)-oxides.....	36
C. Manganese (hydr)-oxides	37
D. Bacterial activity.....	38
E. Other oxidants.....	38
3.3.2. Reduction of As(V)	39
A. Sulfides	39
B. Thio-organic components	40
C. Biological activity.....	41
3.3.3. Reduction of As(III)	42
3.3.4. Oxidation of As(-I) and As(II)	43
3.4. Reactions of dissolution/precipitation	43
3.5. Reactions of adsorption	44
3.5.1. Sorption onto mineral surfaces.....	44
3.5.2. Sorption involving organic matter.....	47
3.5.3. Conclusion about the sedimentary dynamics of arsenic	48
4. Devenir du chrome dans les sédiments fluviaux sous contraintes redox	50
4.1. Preamble.....	50
4.2. Chromium speciation in aquatic systems	53

4.3.	Redox reactions	53
4.3.1.	Oxidation of Cr(III) species.	54
A.	Oxidation by dissolved oxygen.	55
B.	Oxidation by manganese (hydr)-oxides.....	55
C.	The role of manganese cycling in surface sediments	58
D.	Bacterial activity.....	59
4.3.2.	Reduction of Cr(VI)	59
A.	Fe(II).....	60
B.	Sulfides	61
C.	Particulate organic matter	62
D.	Bacterial activity.....	62
4.4.	Reaction of dissolution/precipitation	63
4.5.	Reactions of adsorption	64
4.5.1.	Sorption onto mineral surfaces.....	65
4.5.2.	Sorption involving particulate organic matter.....	69
4.6.	Conclusion about the sedimentary dynamics of chromium	69
5.	Conclusion du chapitre 1	71
 Chapitre 2. Prélèvements, matériels et méthodes analytiques		89
1.	Site d'étude et organisation des campagnes de prélèvements.....	90
2.	Stratégie d'échantillonnage	94
2.1.	Prélèvement de l'eau de surface et mesures <i>in situ</i>	94
2.2.	Prélèvement des carottes sédimentaires	94
2.2.1.	Découpage des carottes sédimentaires	95
2.2.2.	Traitement des échantillons sédimentaires.....	96
3.	Échantillonneurs passifs : Diffusive Gradients in Thin film (DGT).....	96
3.1.	Préparation des dispositifs DGT	98
3.2.	Déploiement des sondes DGT	98
3.3.	Traitement et analyse des DGT	99
4.	Protocoles de traitement des particules sédimentaires	101
4.1.	Humidité.....	101
4.2.	Granulométrie.....	101
4.3.	Analyses élémentaires CHNS	101

4.4.	Minéralisation par attaque acide totale pour le dosage des métaux	101
4.5.	Distribution en phase solide d'Al, de Fe et de Mn.....	102
4.6.	Distribution en phase solide du phosphore	103
4.7.	Détermination des phases sulfurées réduites.....	104
4.8.	Distribution en phase solide d'As et de Cr.....	105
5.	Techniques d'analyses des eaux.....	107
5.1.	Mesure du pH et du potentiel d'oxydo-réduction	107
5.2.	Analyse de l'alcalinité dans les eaux.....	107
5.3.	Analyse du carbone organique dissous	108
5.4.	Dosage des anions dans les eaux.....	108
5.5.	Dosage de l'ammonium	109
5.6.	Dosage des éléments majeurs, mineurs et traces dans les eaux	109
6.	Outils de modélisation.....	110
6.1.	Calculs de la spéciation en phase aqueuse	111
6.2.	Calculs des indices de saturation.....	114
7.	Conclusion du chapitre 2.....	114

Chapitre 3. Développement d'outils analytiques de spéciation..... 118

1.	Couplage HPIC-ICP-MS.....	120
1.1.	Cas du chrome	120
1.1.1.	Intérêt de la méthode	120
1.1.2.	Matériel et méthodes	122
A.	Réactifs chimiques.....	122
B.	Instrumentation	122
1.1.3.	Résultats et discussion.....	124
A.	Sélection des conditions chromatographiques.....	124
B.	Optimisations chromatographiques	125
C.	Performances analytiques de la méthode HPIC-ICP-MS.....	127
1.1.4.	Conclusion sur la détermination de la spéciation du chrome	132
1.2.	Cas de l'arsenic	133
1.2.1.	Interest of method	134
1.2.2.	Experimental method	135
D.	Reagents, materials and solutions.....	135

E.	Instrumentation	136
F.	Application of the speciation method to anoxic sediment of Marque River	138
1.2.3.	Results and discussion.....	139
A.	Optimization of the chromatographic separation	139
B.	Analytical performance of the HPIC-ICP-MS method	141
C.	Application of the speciation method to anoxic pore waters in the Marque River .	146
1.2.4.	Conclusion on the determination of As speciation by HPIC-ICP-MS.....	150
2.	Méthodes DGT	151
2.1.	Interest of method.....	152
2.2.	Experimental method	155
G.	Reagents, materials and solutions.....	155
H.	Synthesis and characterization of ZnFe ₂ O ₄ particles.....	155
I.	General DGT procedures.....	156
J.	Laboratory evaluation of the ZnFe ₂ O ₄ -DGT performances	158
2.3.	Results and discussion.....	160
A.	Surface characterization of zinc ferrite particles	160
B.	Mass accumulation over time	160
C.	Diffusion coefficient.....	161
D.	Elution efficiency	163
E.	Sorption capacity	163
F.	Effect of pH and ionic strength.....	164
G.	Effect of competing anions.....	165
H.	Validation of As speciation	169
I.	Application of the speciation method to anoxic sediment of Marque River	170
3.	Conclusion on the determination of As speciation by DGT techniques	172
4.	Conclusion du chapitre 3.....	173

Chapitre 4. Comportement géochimique de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de la Marque..... 180

1.	Étude de la phase particulaire.....	181
1.1.	Analyses de la répartition des phases majeures	181
1.1.1.	Composition globale des particules sédimentaires en fonction de la profondeur	181
1.1.2.	Distribution en phase solide d'éléments majeurs d'intérêt	182

A.	Aluminium, fer et manganèse particulaire	182
B.	Soufre particulaire	186
C.	Azote, carbone et phosphore particulaire	191
1.1.3.	Bilan intermédiaire	194
1.2.	Analyses de la répartition des éléments traces	196
1.2.1.	Niveau de contamination.....	196
1.2.2.	Distribution des éléments traces d'intérêt en phase solide.....	199
A.	Cas de l'arsenic.....	200
B.	Cas du chrome	200
2.	Étude de la phase aqueuse	202
2.1.	Traceurs diagénétiques	202
2.1.1.	Potentiel redox.....	204
2.1.2.	pH.....	206
2.1.3.	Carbone dissous.....	206
2.1.4.	Espèces azotées	207
2.1.5.	Espèces soufrées.....	208
2.1.6.	Phosphates dissous	209
2.1.7.	Espèces ferreuses et manganifères	211
2.1.8.	Aluminosilicates.....	211
2.1.9.	Chlorures et sodium dissous.....	213
2.2.	Bilan intermédiaire	214
2.3.	Analyses de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic et du chrome	215
2.3.1.	Cas de l'arsenic	215
2.3.2.	Cas du chrome	220
2.3.3.	Contraintes de la technique DGT en milieu peu contaminé.....	222
3.	Conclusion du chapitre 4.....	229
	Conclusion générale et perspectives de recherche	235
	Annexes	239

Liste des figures

Figure I-1 : Séquence des réactions diagénétiques oxydant la matière organique particulaire avec les valeurs d'enthalpie libre standard de réaction correspondantes selon des expressions de réactions simplifiées et plus réalistes.....	21
Figure I-2 : Principales réactions secondaires impliquant les produits de réactions de minéralisation de la matière organique sédimentaire.....	22
Figure I-3 : Courbes intensité-potential représentant différents types systèmes au niveau de l'interface solution/électrode de mesure.....	26
Figure I-4: Redox scale of environmentally relevant redox couples.....	35
Figure I-5: Hypothetical scheme of bacterial methylation, where enzymatic species are not included in the reactions.....	42
Figure I-6: Schematic representation of As (III and V) configurations on metal (hydr)-oxide surfaces: (a, b) mononuclear monodentate inner-sphere complexation; (c, d) mononuclear bidentate inner-sphere complexation; (e, f) binuclear bidentate inner-sphere complexation.....	45
Figure I-7: Evolution of the surface charge of common minerals found in sediments as a function of pH.....	46
Figure I-8: Summary of arsenic reactions in surface sediment during early diagenetic processes.....	49
Figure I-9: Redox scale of environmentally relevant redox couples.....	54
Figure I-10: Reduction of Cr(VI) by soil fulvic acids (open symbols) and humic acids (closed symbols) at pH = 2, 4, and 6.....	63
Figure I-11: Schematic representation of Cr(III) and Cr(VI) configurations onto the surface of solids present in surface sediments: (a, b) outer-sphere surface complexation; (c, d) mononuclear monodentate inner-sphere surface complexation; (d, e) mononuclear bidentate inner-sphere surface complexation; (g, h) binuclear bidentate inner-sphere surface complexation.....	65
Figure I-12: Evolution of pH_{PZC} of frequent mineral phases present in sediments, including the predominance diagram of Cr speciation.....	68
Figure I-13: Adsorption of Cr(VI) by various mineral phases for a fixed adsorption site concentration.....	68
Figure I-14: Summary of chromium reactions in surface sediments during early diagenetic processes.....	70
Figure II-1 : Localisation des sites sélectionnés pour les campagnes prospectives de 2012 (carte réalisée à partir de Google earth).....	91

Figure II-2 : Occupation du sol du bassin hydrographique de La Marque en 2006 (AEAP, 2006), incluant également la localisation du site d'étude.....	93
Figure II-3 : Schéma de la table à découper.....	95
Figure II-4 : Schéma récapitulatif du traitement des eaux interstitielles et des particules sédimentaires.....	97
Figure II-5 : Étapes de préparation du gel diffusif et des résines pour la fabrication des sondes DGT.....	99
Figure II-6 : Étapes de traitement des différentes résines après le déploiement des dispositifs DGT.....	100
Figure II-7 : Schématisation des protocoles d'extraction séquentielle pour la détermination de la distribution en phase solide de l'arsenic et du chrome.....	106
Figure III-1 : Schéma du couplage entre la chaîne chromatographique Dionex ICS-5000+ et l'ICP-MS Thermo Elemental X-series.....	123
Figure III-2 : Influence de la composition des phases mobiles sur les temps de rétention (A) et les hauteurs de pics au rapport m/z 52 (B) en utilisant les colonnes IonPac™ AG7-AS7 ($[Cr(III)] = [Cr(VI)] = 20 \mu g L^{-1}$).....	126
Figure III-3 : Test de stabilité de la méthode HPIC-ICP-MS optimisée au cours du temps pour les espèces chromées étudiées.....	129
Figure III-4 : Chromatogrammes aux rapports m/z 52 et 53 de solutions contenant $20 \mu g L^{-1}$ de Cr(III) et de Cr(VI) en présence (A) de chlorures, (B) de sulfates ou (C) de carbonates à différentes concentrations.....	131
Figure III-5: Influence of the mobile phase concentration and pH on the retention time (A) and peak height (B) using the IonPac® AG7-AS7 columns ($[As(III)] = [As(V)] = [DMAA^V] = [MMAA^V] = 10 \mu g L^{-1}$).....	140
Figure III-6: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a solution containing $20 \mu g L^{-1}$ of As(III), As(V), $DMMA^V$ and $MMAA^V$ after optimization of separation onto the AG7-AS7 columns. The optimized gradient of HNO_3 concentration is also presented as a function of time.....	141
Figure III-7: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a solution containing $10 \mu g L^{-1}$ of each inorganic As species and in presence of chlorides at different concentrations.....	143
Figure III-8: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a filtered (at $0.45 \mu m$) sample of seawater from North Sea (France).....	143
Figure III-9: Stability test of the optimized HPIC-ICP-MS procedure over the time for the studied As species.....	144
Figure III-10: Concentration profiles of As speciation, pH, potential redox (Eh), total element contents (As, Fe and Mn), chlorides, phosphates and sulfides (only free and/or labile fraction) in pore waters from a sediment core sampled in the Marque River in February 2014.....	148
Figure III-11: HPIC-ICP-MS chromatograms: (A) in a standard solution containing $1 \mu g L^{-1}$ of each As species; (B) in a pore water sample from the Marque river sediment at 11 cm depth (ICP-MS signal $\times 5$); and (C) in a model solution containing a mixture of inorganic As(III), inorganic As(V) and HS^- , showing the generation of thioarsenical species as a function of the time.....	149

Figure III-12: Zeta potential of ZnFe ₂ O ₄ vs pH.....	162
Figure III-13: Mass of As accumulated on ZnFe ₂ O ₄ binding gel vs time. The linear regression coefficients and equation are plotted for the set of points.....	162
Figure III-14: Comparison of the diffusion coefficient values obtained by calculation (Eqn III-11) and experimentally.....	163
Figure III-15: Results of capacity experiment showing mass of inorganic As species accumulated by ZnFe ₂ O ₄ binding gel as a function of time.....	164
Figure III-16: Influence of pH (4-9) on the performance of (A) ferrihydrite, (B) Metsorb®, (C) ZnFe ₂ O ₄ and (D) 3MP binding gels in standard solutions.....	167
Figure III-17: Influence of ionic strength on the performance of ZnFe ₂ O ₄ -binding gel.....	168
Figure III-18: Effects of competing anions for the determination of (A) As(V) and (B) As(III) using ferrihydrite, Metsorb® and ZnFe ₂ O ₄	168
Figure IV-1 : Profils des teneurs élémentaires dans les sédiments et distribution granulométrique des particules sédimentaires (résultats de la campagne de février 2014).....	184
Figure IV-2 : Profils de spéciation en phase solide des éléments majeurs (Al, Fe, Mn, C, P et S). Les mesures de spéciation du carbone ont été réalisées à l'aide d'une carotte prélevée en février 2014, pour l'aluminium, le fer et le manganèse d'une carotte prélevée en juillet 2014, pour le soufre d'une carotte prélevée en octobre 2014.....	185
Figure IV-3 : Évolution verticale des teneurs en AVS et en CRS, mais également des indices exprimant l'étendue de la sulfuration et de la pyritisation dans les sédiments de la Marque.....	189
Figure IV-4 : Gamme de variation des ratios molaire COP / NOP de matériaux organiques présents dans les sols et les sédiments.....	193
Figure IV-5 : Schéma conceptuel des phases particulières des sédiments de la Marque, et de leurs possibles interactions avec les espèces arséniées et chromées.....	194
Figure IV-6 : Types d'évolution des apports de contaminants métalliques en fonction de la profondeur et du temps (enfouissement sédimentaire).....	198
Figure IV-7 : Profils des facteurs d'enrichissement en As et en Cr, normalisés par rapport à Al et aux valeurs du fond géochimique régional.....	198
Figure IV-8 : Profils de spéciation en phase solide de l'arsenic et du chrome.....	201
Figure IV-9 : Profils de potentiel redox (Eh), de pH d'alcalinité et de concentration dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque au cours de l'année 2014.....	203
Figure IV-10 : Couples redox susceptibles (excepté le couple As(V)/As(III)) d'imposer les valeurs du couple le potentiel redox mesurées avec l'électrode de platine dans les sédiments de la Marque en fonction de la saison.....	205

Figure IV-11 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux carbonatés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014.....	207
Figure IV-12 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux sulfurés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour les mois de février, avril et juillet 2014.....	209
Figure IV-13 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux phosphatés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014.....	210
Figure IV-14 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour le quartz dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014.....	213
Figure IV-15 : Schéma conceptuel des mécanismes diagénétiques pouvant se produire dans les sédiments de la Marque.....	214
Figure IV-16 : Spéciation en phase aqueuse de l'arsenic obtenue par les méthodes HPIC-ICP-MS et DGT.....	217
Figure IV-17 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour l'orpiment dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour l'ensemble des campagnes de 2014.....	218
Figure IV-18 : Profils de concentration de Cr total et Cr(III) libre et/ou cinétiquement labile.....	221
Figure IV-19 : Profil de spéciation redox du chrome déterminé par HPIC-ICP-MS en février 2014.....	221
Figure IV-20 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour des minéraux chromés dans les eaux interstitielles dans les sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014.....	222
Figure IV-21 : Représentation schématique du gradient de concentration dans une sonde DGT en contact avec des eaux interstitielles où la concentration est maintenue à sa valeur initiale [relargage rapide, cas (1)], partiellement maintenue [relargage lent, cas (2)] et non maintenue [relargage inexistant, cas 3].....	223
Figure IV-22 : Cinétique d'accumulation des sondes DGT pour les espèces arséniées ou chromées.....	224
Figure IV-23 : Comparaison graphique de données sur As(III) : (A) les mesures DGT en fonction des mesures HPIC-ICP-MS ; (B) les mesures DGT en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques ; et (C) les mesures HPIC-ICP-MS en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques.....	226
Figure IV-24 : Comparaison graphique de données sur les thiocomposés issus de la modélisation et des mesures effectuées avec le couplage HPIC-ICP-MS.....	227
Figure IV-25 : Comparaison graphique de données sur As(V) : (A) les mesures DGT en fonction des mesures HPIC-ICP-MS ; (B) les mesures DGT en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques ; et (C) les mesures HPIC-ICP-MS en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques.....	228

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Exemples de valeurs de potentiels d'électrodes de référence à 25°C.....	24
Table I-2: Summary of the total As concentration and speciation in water column and surface sediments.....	34
Table I-3: Summary of relevant studies dedicated to Cr behavior in surface sediments. Solid speciation of Cr is determined by the Bureau Community of Reference (BCR) sequential extraction.....	52
Table I-4: Sorption mechanisms between inorganic chromium species and some solid phases.....	66
Tableau II-1 : Caractéristiques des sites échantillonnés lors des campagnes prospectives de 2012.....	91
Tableau II-2 : Lignes de codes ajoutées dans les bases de donnée genericha08.nic et genericafa.nic.....	111
Tableau III-1 : Conditions chromatographiques testées pour déterminer la spéciation du chrome.....	125
Tableau III-2 : Performances de la séparation et de la détection par ICP-MS de Cr(III) et de Cr(VI).....	128
Tableau III-3 : Interférences spectrales pour les différents isotopes de Cr.....	130
Table III-4: Optimized ICP-MS and HPIC settings.....	137
Table III-5: Figures of merit for the separation and the detection by ICP-MS [in normal mode and with the Collision Cell Technology (CCT)] of As(III), As(V), MMAA ^V and DMAA ^V using IonPac® AG7-AS7 columns.....	142
Table III-6: Accuracy assessment of the HPIC-ICP-MS procedure (normal mode) by using water reference materials.....	146
Table III-7: Selected examples of DGT binding gels used for determining As speciation.....	154
Table III-8: Comparison for the measurement of As speciation [considering inorganic As(III) and As(V) species] between DGT technique and HPIC-ICP-MS.....	169
Table III-9: Values of Eh (vs SHE), pH, and concentrations of As(III) and As(V) determined by the combination of 3MP with either zinc ferrite, ferrihydrite or Metsorb® in overlying water and pore waters of the Marque River.....	171
Tableau IV-1 : Gamme de variation de rapports AVS/CRS, DOS et DOP pour des rivières traversant le bassin Artois-Picardie.....	191
Tableau IV-2 : Comparaison de la répartition de P dans la phase solide de sédiments fluviaux du bassin Artois-Picardie.....	192
Tableau IV-3 : Récapitulatif des données acquises sur les composants majeurs de la phase particulaire.....	195
Tableau IV-4 : Classes de pollution en fonction du facteur d'enrichissement.....	197
Tableau IV-5 : Evaluation de la contamination métallique à partir d'Igéo.....	199

Introduction générale

Introduction générale

Les systèmes géochimiques dans les environnements de sub-surface sont souvent reconnus pour leur complexité du fait des nombreux mécanismes à la fois physiques, chimiques voire biologiques qui y règnent. Le plus important des mécanismes primaires est la minéralisation de la matière organique par l'activité bactérienne qui réduit successivement les oxydants suivants : oxygène, nitrates, (hydr)-oxydes de manganèse (III, IV), (hydr)-oxydes de fer (III), et sulfates. La minéralisation peut ensuite se poursuivre par des processus de fermentation. Les transformations redox des éléments majeurs (*i.e.*, C, Fe, Mn, N et S), catalysées par les micro-organismes, engendrent de nombreuses perturbations entre les phases liquide et solide de l'environnement de subsurface : dissolution partielle ou totale, recristallisation, précipitation, etc. Ceci peut entraîner une redistribution des polluants inorganiques (sensibles ou non aux variations redox) entre les différentes phases.

La loi de programme n°2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et des déchets radioactifs (PNGMDR) et l'article 7 du décret n°2008-357 du 16 avril 2008 confie à l'Andra la recherche de solutions de stockage à faible profondeur des déchets dits FAVL (Faible Activité et Vie Longue) (ASN, 2013). Ces solutions relativement pratiques à mettre en œuvre nécessitent néanmoins d'être validées, notamment par rapport au devenir des toxiques chimiques et/ou des radionucléides contenus dans les déchets. Comme le stockage est prévu pour durer des centaines d'années, les fûts et alvéoles ne peuvent pas être considérés comme totalement isolés du milieu environnant et le devenir des polluants métalliques dans les sols doit donc être finement appréhendé.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le projet **RE**gulation des réactions d'**O**xydo-réduction dans les sols et les **SED**iments (**REOS**ED). Le travail de recherche initial avait pour objectif de progresser sur la compréhension du comportement de l'arsenic, du chrome et de l'uranium sous contrainte redox dans des sols d'intérêt pour l'Andra et des sédiments de rivière. Le choix initial de la matrice sédiment était particulièrement intéressant dans le sens où les gradients redox sont importants sur quelques centimètres et la quantité d'eau interstitielle présente permet de réaliser des analyses en phase aqueuse sur de nombreuses espèces. Deux aspects n'ont cependant pas pu être réellement abordés par manque de temps : (i) à partir de l'étude bibliographique réalisée sur l'uranium et l'absence de sites contaminés en Nord-Pas de Calais vis-à-vis de cet élément, il est apparu qu'U était complexe à étudier et devrait être traité dans une étude séparée ; et (ii)

les nombreux développements analytiques couplées à l'approche naturaliste des transformations redox dans les sédiments de la Marque ne nous ont pas permis de travailler sur des expériences en colonne avec des sols d'intérêt pour l'Andra. Ici encore, cette thématique aurait nécessité une étude à part entière.

Cette thèse, financée par l'Andra, la Région Nord-Pas de Calais et l'Université Lille 1 a été rythmée par deux comités de pilotage en fin d'années 1 et 2 (accompagnés de rapports d'avancement), ainsi que des notes de synthèse au milieu de chaque année, le tout étant mis à disposition de l'Andra et de la Région NPDC. Le manuscrit de la thèse se présente comme une synthèse finale du projet REOSSED. Il s'organise autour de quatre chapitres, avec des insertions de publications en anglais, en prenant soin de garder une cohérence d'ensemble.

Le **Chapitre 1** introduit la problématique du redox dans les sédiments, avec une attention particulière portée à la signification des mesures de potentiel redox sur électrode de platine. Il se poursuit par la présentation des principaux mécanismes qui gouvernent la diagenèse précoce dans les sédiments fluviaux, et leurs impacts sur la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome. Ces deux éléments sont traités séparément au travers de deux reviews (l'une publiée en 2015 dans *Science of Total Environment* pour l'arsenic et la seconde prochainement resoumise dans un autre journal pour le chrome). L'accent est mis sur trois types de réactions chimiques : oxydo-réduction, précipitation / dissolution et adsorption / désorption. Le rôle de la matière organique et des réactions biologiques sur le devenir de l'arsenic et du chrome est également abordé.

Le **Chapitre 2** détaille l'approche expérimentale mise en œuvre pour caractériser l'évolution verticale des paramètres physico-chimiques de la phase solide et liquide des sédiments de la Marque dont le suivi naturaliste a eu lieu en 2014 avec quatre campagnes de prélèvement. Ce chapitre comportera un descriptif détaillé de la présentation du site, le prélèvement de carottes sédimentaires, le traitement des échantillons, ainsi que les outils analytiques et de modélisation employés. L'étude de la composition chimique des sédiments, couplée aux outils de modélisation, permettra d'appréhender l'état d'avancement des processus diagénétiques et la dynamique sédimentaire de nombreux éléments chimiques, en particulier l'arsenic et le chrome.

Le **Chapitre 3** est dédié aux développements analytiques mis en œuvre au cours de la thèse pour aboutir à de nouveaux outils de spéciation de l'arsenic et du chrome. Le développement de méthodes chromatographiques pour séparer les espèces arséniées et chromées par le biais d'un couplage entre un système de Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC : High

Performance Ionic Chromatography) et un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) est détaillé. Celui ayant trait à l'arsenic est particulièrement robuste et a fait l'objet d'une publication dans *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* en 2015, présentée en l'état. Dans un second temps, les méthodes ont testées sur les eaux interstitielles une fois extraites de sédiments fluviaux sous atmosphère inerte et filtrées. Enfin, la spéciation d'As est évaluée sans passer par l'étape d'extraction des eaux interstitielles en employant la technique de diffusion sur gel (DGT : Diffusive Gradient in Thin film), et est comparée aux résultats de spéciation obtenus par couplage HPIC-ICP-MS dans des milieux simples. Ce travail conséquent sur les DGT a également permis de le présenter sous forme d'un article dans le journal *Talanta* en 2015.

Le **Chapitre 4** a pour objet l'étude de la spéciation de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de la Marque sous contraintes redox imposées par les processus diagénétiques, et l'identification des paramètres physico-chimiques affectant leur devenir. En particulier, l'état de contamination de la phase solide et la répartition d'As et de Cr dans les particules sédimentaires ainsi que la caractérisation des signatures redox des eaux interstitielles seront abordés. L'interprétation des résultats s'appuiera sur des calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel Visual Minteq 3.0 pour mettre en évidence et/ou confirmer certaines caractéristiques de notre système.

Chapitre 1. Influence des conditions redox sur les cycles sédimentaires de l'arsenic et du chrome

Chapitre 1. Influence des conditions redox sur les cycles sédimentaires de l'arsenic et du chrome

Introduction

Ce chapitre permet de définir les objectifs du projet REOSED portant sur l'influence des conditions redox sur la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome dans les sédiments fluviaux. La première partie présentera brièvement les principales caractéristiques du compartiment sédimentaire ainsi que les équilibres biogéochimiques liés aux processus diagénétiques qui se déroulent dans les sédiments de surface. La seconde partie est consacrée à la description du principe et de la signification des mesures de potentiel redox réalisées *in situ* à l'aide d'une électrode de platine. Les troisième et quatrième parties regroupent les principaux mécanismes diagénétiques affectant la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome en mettant l'accent sur trois types de réactions chimiques : oxydo-réduction, précipitation / dissolution et adsorption / désorption. Ce travail bibliographique apporte une source exhaustive d'informations pour mieux appréhender les changements de spéciation redox de l'arsenic et du chrome dans les sédiments fluviaux.

1. Mécanismes généraux de la diagenèse précoce et processus redox

La diagenèse précoce constitue l'ensemble des processus biogéochimiques qui transforment progressivement le sédiment sur de courtes échelles géologiques (quelques dizaine d'années), processus qui précèdent la formation des roches sédimentaires. Ces transformations résultent principalement de la minéralisation bactérienne de la matière organique sédimentaire (Berner, 1980). Des micro-organismes hétérotrophes (*i.e.*, bactéries et champignons) minéralisent la matière organique sédimentaire par différents processus métaboliques dont les bilans peuvent être représentés par des réactions redox où la matière organique sert de réducteur (ou donneur d'électrons). Ce processus oxydatif nécessite des transferts d'électron impliquant des oxydants (ou accepteurs d'électrons) selon la séquence suivante (d'un point de vue énergétique) : O_2 , NO_3^- , $Mn(IV)$, $Fe(III)$, SO_4^{2-} et *in fine* la matière organique $[(C^{IV}H_2O)_n]$ elle-même (réaction de fermentation) (Figure I-1). Cependant, dans les sédiments de surface, de larges zones de recouvrements de réduction des différents oxydants sont fréquemment observées (Shaw *et al.*, 1990). Les zones de réduction des éléments sensibles au redox sont intrinsèquement liées à la composition des sédiments (*i.e.*, porosité, taux d'enfouissement, quantité de matière organique

biodégradable et d'oxydants biodisponibles) (Schulz and Zabel, 2006), mais également à l'activité de la méiofaune (*i.e.*, bioturbation, digestion de la matière organique particulaire et stimulation bactérienne) (Aller, 1994) ainsi qu'à la communauté bactérienne (*i.e.*, conditions optimales de vie différentes, souches bactériennes présentes) (Deming and Baross, 1993).

Ces différentes réactions diagénétiques engendrent de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire qui induisent des flux diffusifs d'espèces dissoutes formées ou consommées et des réactions secondaires influençant la mobilité des éléments chimiques (Figure I-2) (Froelich *et al.*, 1979). Les éléments sensibles aux conditions redox sont évidemment fortement affectés. Les espèces réductrices produites peuvent potentiellement se ré-oxyder lorsqu'elles diffusent vers des zones plus oxydantes : par exemple l'ammonium libéré dans la phase aqueuse lors de l'ammonification des nitrates (processus bactérien) peut diffuser vers la zone oxiqne où il est ré-oxydé ; la précipitation oxydative de Fe(II) et Mn(II) en hydroxydes de fer et de manganèse peut se produire en cas de diffusion de ces espèces réduites vers la zone oxiqne ou de remise en suspension des sédiments (Hyacinthe *et al.*, 2001).

Les caractéristiques sédimentaires peuvent être également modifiées par les réactions redox. La production de diverses espèces dissoutes [H^+ , $C^{IV}O_3^{2-}$, Fe(II), Mn(II), $P^VO_4^{3-}$, S(-II), etc.] peut faire varier les processus de sorption (Bradl, 2004), mais également les conditions de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis des phases minérales occasionnant la dissolution ou la précipitation de certains minéraux carbonatés, hydroxylés, phosphatés et sulfurés (Figure I-2) (Billon *et al.*, 2001; Billon *et al.*, 2002; House, 2003). Ces minéraux néoformés peuvent évoluer au cours du temps, passant de l'état amorphe à l'état cristallisé, modifiant leur réactivité chimique à l'égard des constituants présents dans les eaux interstitielles (Anderson and Benjamin, 1985; Kim and Moon, 1998; Smičiklas *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2007).

Les cycles biogéochimiques des éléments majeurs (*i.e.*, C, Fe, Mn, N, O, P et S) sont donc contrôlés en grande partie par des processus d'oxydo-réduction dans les milieux aquatiques. De surcroît, les transformations redox des éléments majeurs vont impacter le devenir des éléments traces métalliques/métalloïdes (ETM) sensibles ou non aux variations redox en modifiant éventuellement leur degré d'oxydation, ainsi que leur réactivité chimique vis-à-vis des constituants présents dans le milieu. Ces modifications de spéciation des ETM dans les sédiments de surface ont également un impact sur les organismes car leur toxicité dépend notamment de leur degré de complexation mais également de leur degré d'oxydation (Borch *et al.*, 2009).

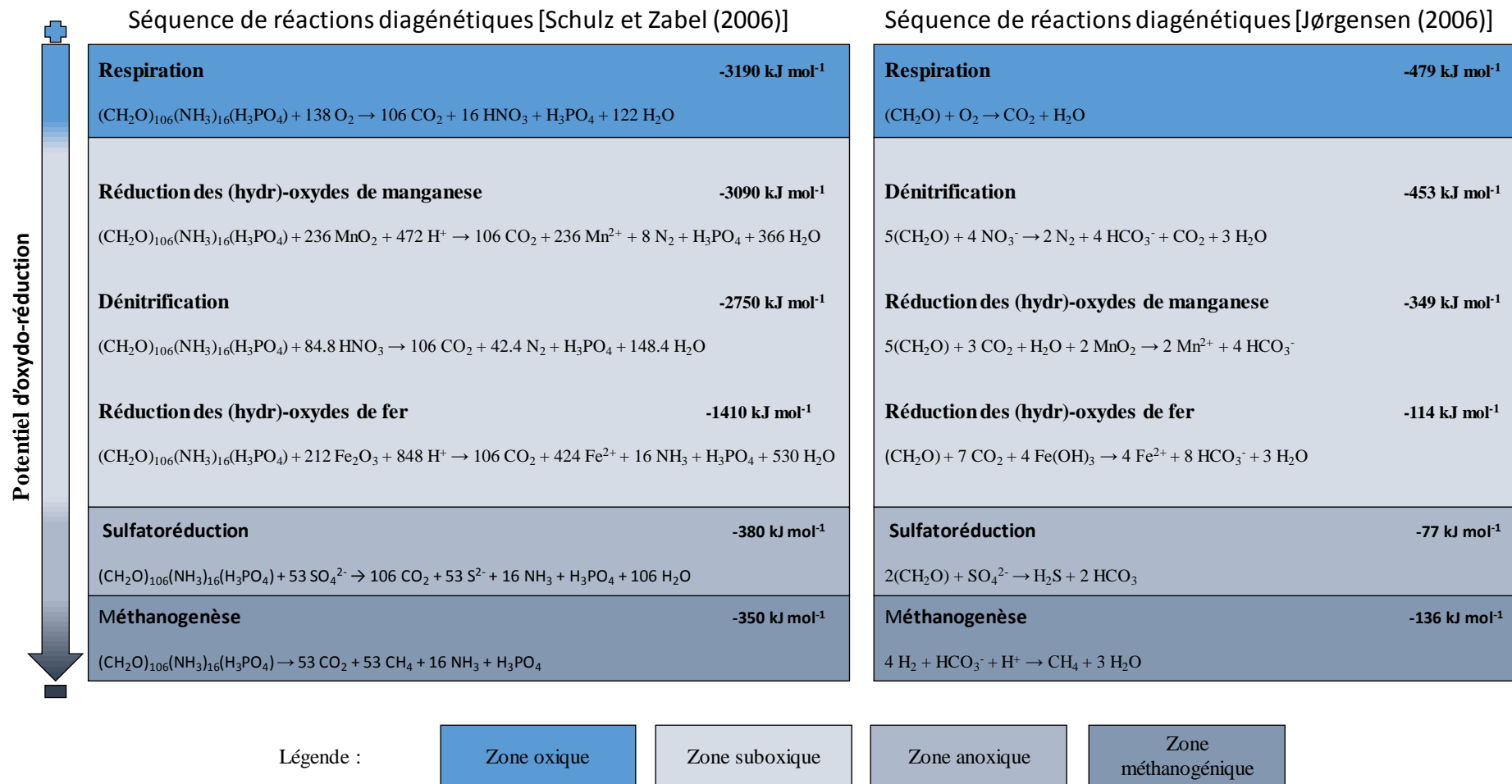


Figure I-1 : Séquence des réactions diagénétiques oxydant la matière organique particulaire avec les valeurs d'enthalpie libre standard de réaction correspondantes selon des expressions de réactions simplifiées (Jørgensen, 2006) et plus réalistes (Schulz and Zabel, 2006).

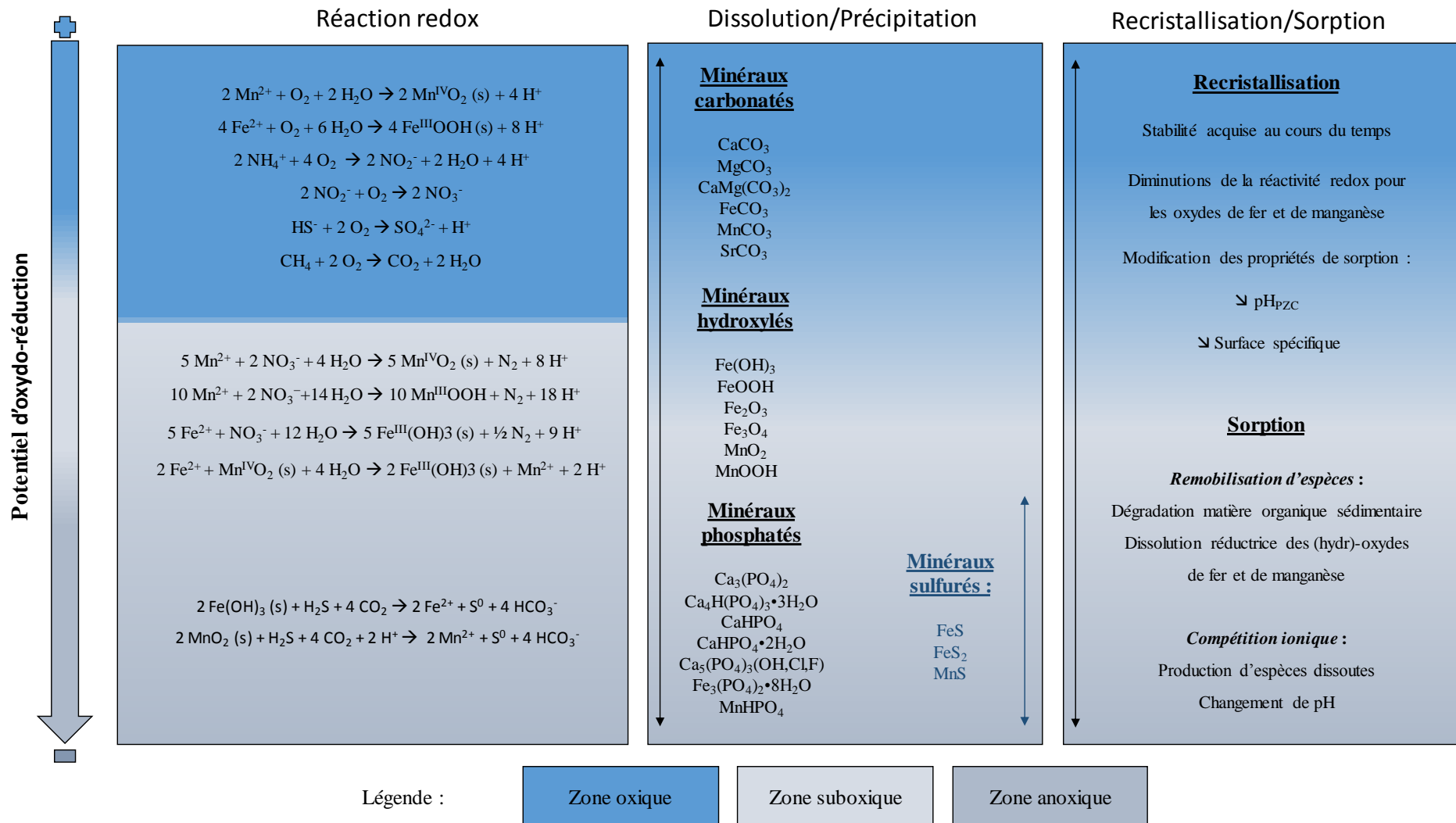


Figure I-2 : Principales réactions secondaires impliquant les produits de réactions de minéralisation de la matière organique sédimentaire.

Plus précisément, les ETM pouvant être impactés par des réactions de réduction ou d'oxydation, sont les suivants : As (Gorny *et al.*, 2015), Cr (Richard and Bourg, 1991), Hg (Leopold *et al.*, 2010), Mo (Wang *et al.*, 2011), Np (Nakata *et al.*, 2002), Pu (Choppin *et al.*, 1997), Se (Kumar and Riyazuddin, 2011b), Sb (Ungureanu *et al.*, 2015), Tc (Yang *et al.*, 2012), Te (Harada and Takahashi, 2008), V (Pyrzyńska and Wierzbicki, 2004), W (Mohajerin *et al.*, 2014) et U (Wersin *et al.*, 1994).

Les conditions redox dans les sédiments de surface sont couramment caractérisées par des mesures de potentiel redox (E_h) en utilisant une électrode de platine combinée à une électrode de référence. L'interprétation de ces mesures dans les carottes sédimentaires reste cependant difficile (Meyer *et al.*, 2014) et se limite généralement à définir que les conditions deviennent plus réductrices avec la profondeur (Lesven *et al.*, 2008; Lesven *et al.*, 2010). En regard de la problématique posée, il est très vite apparu la nécessité de comprendre plus précisément ce que la mesure du potentiel redox à l'aide d'une électrode de platine signifiait. La section suivante permet de discuter d'un point de vue théorique et pratique cette notion de potentiel mesuré à courant nul.

2. Problématique des mesures de potentiel redox

2.1. Principe de mesure

Ce que l'on appelle le potentiel redox d'une solution (E_h) est en fait une différence de potentiel à courant nul que l'on mesure à l'interface électrode-solution. La mesure se fait à l'aide d'un potentiomètre sur lequel sont branchées une électrode de mesure (très souvent en platine) et une électrode de référence dont le potentiel est constant (Eqn I-1) (Héduit, 1989).

$$\Delta E = E_h - E_{\text{réf}} \quad \text{Eqn I-1}$$

D'un point de vue pratique, le potentiel de l'électrode de référence est différent de zéro (Tableau I-1) et il est donc nécessaire de ramener la valeur mesurée par rapport à l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH) dont la valeur du potentiel a été arbitrairement prise égale à 0,00 V à 25°C.

Tableau I-1 : Exemples de valeurs de potentiels d'électrodes de référence à 25°C (Bühler and Galster, 1980).

Électrodes de référence	Potentiels (mV vs ENH)
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /KCl _{sat}	245
Ag/AgCl/[KCl] = 1 M	236
Ag/AgCl/[KCl] = 3 M	207
Ag/AgCl/KCl _{sat}	186

Le choix du platine comme électrode de travail provient du fait que ce métal présente un potentiel standard suffisamment élevé dans les conditions environnementales pour être électrochimiquement inerte vis-à-vis du milieu étudié. Dans ces conditions, les électrons échangés à la surface du platine (il y a toujours un courant résiduel qui traverse les électrodes lorsque l'on mesure une tension) proviennent des espèces électro-actives en solution et la tension prise à l'électrode de mesure ne devrait donc pas être induite par un équilibre mettant en cause divers degrés redox de Pt (II ou IV). Cette première hypothèse est cependant à nuancer pour les mesures du potentiel redox dans les boues activées comme nous le verrons ci-après.

Considérons un système redox simple (où l'oxydant et le réducteur sont dissous) dans le cas d'une réaction rapide pouvant se produire au niveau de l'interface solution/électrode de mesure. Si l'on trace une courbe intensité-potentiel (avec un système à trois électrodes pour ne pas faire passer de courant dans l'électrode de référence) avec une électrode de platine en régime de convection stationnaire, on obtient une courbe qui comporte plusieurs domaines [Figure I-3 (a)] : deux murs de réduction et d'oxydation de la solution et entre les deux, un domaine d'électro-activité dans lequel apparaît une vague de réduction de l'oxydant (courant négatif) et une vague d'oxydation du réducteur (courant positif). Ces vagues se terminent par des plateaux de diffusion car en régime stationnaire, l'apport des espèces électro-actives est contraint par le gradient de concentration à l'électrode, fonction notamment de la concentration en sels dissous et de l'agitation de la solution [Figure I-3 (a)].

Dans ce cas précis, lorsque que $i = 0$, c'est-à-dire quand les réactions d'oxydation et de réduction se compensent, la valeur du potentiel (E_{Pt}) mesurée suit la relation de Nernst (Eqn I-2). Pour un système redox de type $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ (en solution) :

$$E_{Pt} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \times \log \frac{\{Ox\}}{\{Red\}} \quad \text{Eqn I-2}$$

où E^0 est le potentiel standard du système oxydant/réducteur, R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T la température (K), n le nombre d'électron mis en jeu au cours de la réaction redox, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) et $\{X\}$ l'activité des espèces électro-actives.

Considérons maintenant le même système mais cette fois-ci avec une cinétique de transfert de charge lente. La courbe intensité-potentiel a globalement la même forme mais les vagues de réduction et d'oxydation sont maintenant séparées, de sorte que pour $i = 0$, la valeur de E n'est plus clairement définie [Figure I-3 (b)] et pourra prendre des valeurs plus aléatoires, fonction notamment des impuretés présentes dans la solution. Dans ce cas, E_{Pt} ne sera plus égal au potentiel prédit par la relation de Nernst (Eh).

Si le système est extrêmement lent (fonction de la cinétique réactionnelle des demi-couples redox), deux cas peuvent se produire :

- l'une des deux vagues se retrouve derrière le mur d'oxydation ou de réduction du solvant (eau dans les systèmes qui nous intéressent). Le potentiel à courant nul mesuré (E_{Pt}) est ce que l'on appelle un potentiel mixte car il mettra en jeu deux couples distincts : sur l'exemple mentionné Figure I-3 (c), le réducteur est H_2O et CrO_4^{2-} est l'oxydant. Le potentiel E_{Pt} ne correspond alors plus au potentiel de Nernst (Eh) ;
- les deux vagues se retrouvent derrière les murs du solvant et dans ce cas, le couple redox est dit électro-inactif (exemple, voir section 2.2).

On se rend compte au travers de ces divers cas que la valeur de E_{Pt} ne représente pas forcément le potentiel redox prédit par la relation de Nernst, potentiel qui est utilisé dans les modèles de calculs d'équilibres thermodynamiques. Le problème se complexifie encore davantage si l'on s'intéresse maintenant à la cinétique des réactions non pas électrochimiques au niveau de l'interface électrode/solution mais à la cinétique des réactions redox dans l'environnement.

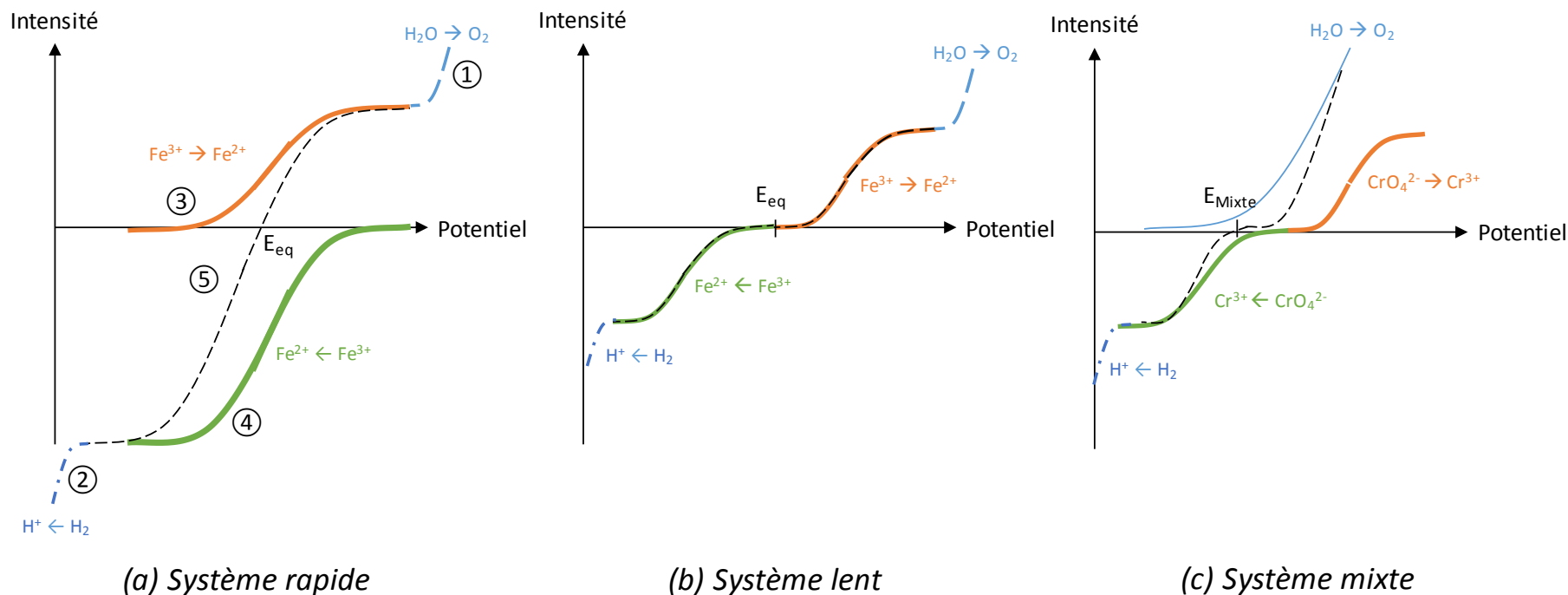


Figure I-3 : Courbes intensité-potentiel représentant différents types systèmes au niveau de l'interface solution/électrode de mesure. Abréviations : ① mur d'oxydation (oxydation de l'eau et éventuellement passivation du Pt par un de ces oxydes) ; ② mur de réduction (réduction du proton) ; ③ vague de réduction ; ④ vague d'oxydation ; ⑤ courbe globale résultant des vagues de réduction et d'oxydation des couples électro-actifs ; E_{eq} : potentiel d'équilibre ; E_{mixte} : potentiel mixte issu d'espèces électro-actives de couples redox différents.

Prenons pour exemple les ions Mn^{2+} . En milieu oxydant et vers pH 7, ces ions sont métastables en solution (pas d'oxydation) pendant plusieurs jours (Wadhawan *et al.*, 2015) de sorte que l'on verra clairement une vague de réduction de Mn^{2+} en Mn^0 si les concentrations en solution sont suffisantes. En revanche, si l'on s'intéresse aux calculs thermodynamiques, Mn^{2+} en présence d'oxygène n'est pas présente de sorte que le potentiel calculé ne correspondra probablement pas au potentiel mesuré.

À cela s'ajoute notamment : (i) les problèmes de concentrations en solution. Il est probable que pour des concentrations inférieurs à 10^{-4} mol L^{-1} , l'électrode de platine ne réponde plus aux couples en présence ; et (ii) la nature de la surface du platine qui joue un rôle dans la réversibilité des réactions et dont les propriétés peuvent changer en cas d'adsorption de matière organique ou de formation de précipités.

2.2. Mesure du potentiel redox dans un système anthropisé

Un travail de synthèse a été réalisé par Héduit (1989) sur la mesure du potentiel redox en épuration biologique. Plusieurs points importants, pouvant s'appliquer à la matrice sédimentaire, ont été mis en évidence concernant la réponse de l'électrode platine.

Les systèmes redox les plus aptes à contrôler le potentiel de l'électrode de platine dans les boues activées sont NO_2^-/NH_4^+ et H^+/H_2 en milieu anaérobie, ainsi qu' O_2/H_2O et $Pt^{II}(OH)_2/Pt^0$ en milieu aérobie. Le couple redox NO_3^-/NO_2^- n'a pas d'effet sur le potentiel d'électrode de platine lorsque le rapport massique NO_3^-/NO_2^- dépasse 10. Cette liste n'est évidemment pas exhaustive. Les valeurs du coefficient pré-logarithmique de la relation de Nernst (Eqn I-2) et du potentiel standard déduits des données expérimentales sont généralement significativement différentes de celles issues des données thermodynamiques. Un potentiel d'électrode de platine dans les boues activées doit être probablement un potentiel mixte donnant une indication globale de l'état redox de la culture biologique. Une mesure instantanée du potentiel stabilisé à une électrode de platine polie dans les boues activées apporte une information qui a valeur de test :

- Si $E_h > + 500$ mV/ENH, la station d'épuration est très sous-chargée et probablement suraérée.
- Si $E_h > + 400$ mV/ENH, la nitrification est poussée.
- Si $E_h < + 250$ mV/ENH, la nitrification est probablement limitée.

Les écarts de tension observés d'un système d'électrodes à l'autre sont essentiellement liés aux différences d'état de surface du platine. Ces écarts peuvent parfois être accrus par le colmatage de la jonction électrolytique ou une mauvaise mise à la terre des potentiomètres. Améliorer le

temps de réponse et la reproductibilité des mesures de potentiel peut s'effectuer par un polissage du platine, bien que ce traitement mécanique octroie initialement au métal de moins bonnes caractéristiques (*i.e.*, bilan de charge et facteur de rugosité plus élevés). En revanche, un traitement thermique du platine n'est pas conseillé. La procédure est inadaptée pour les électrodes disponibles commercialement car cela occasionnerait la destruction du support du platine (plastique ou verre) lors du chauffage. De plus, suite à ce traitement, de lentes dérives sont observées sur les voltampérogrammes lors de la réalisation de cycles de travail de l'électrode de platine en voltampérométrie cyclique (Héduit, 1989).

La sulfuration du platine et/ou l'adsorption des sulfures sur le platine peut entraîner une chute de potentiel de plusieurs centaines de millivolts. La contamination d'une électrode polie n'est pas rapide si le potentiel reste supérieur à + 100 mV/ENH. En revanche, si les conditions redox sont très réductrices (- 200 mV/ENH), la contamination devient très importante. L'abrasion de la couche de sulfures par polissage est plus efficace par rapport à un bain oxydant (HNO₃ conc.). Sa fréquence d'application dépend des valeurs de potentiels mesurés : s'ils restent supérieurs à + 150 mV/ENH, le rythme d'un polissage par semaine peut être préconisé entrecoupé de un ou deux rinçages journaliers à l'eau sous pression pour débarrasser le platine des matières en suspension adsorbées qui peuvent s'y fixer. Un balayage aller-retour de potentiel dans les boues activées peut aider à éliminer les composés réducteurs adsorbés à la surface de l'électrode sans avoir de conséquences négatives au niveau de l'électrode. Le traitement électrochimique est plus facilement automatisable qu'un polissage mécanique.

1.1. Mesure du potentiel redox en milieu naturel

De nombreuses espèces chimiques subissent des transformations redox dont le moteur principal est l'activité biologique, en particulier bactérienne. De ce fait, dans les milieux aquatiques (incluant les eaux surnageantes et le compartiment sédimentaire), de nombreux couples redox pourraient imposer le potentiel redox à l'électrode platine : O₂/H₂O ; O₂/H₂O₂ ; O₂/O₂⁻ ; O₂⁻/H₂O₂ ; H₂O₂/OH⁻ ; NO₃⁻/NH₄⁺ ; NO₃⁻/N₂ ; NO₂⁻/NH₄⁺ ; N₂/NH₄⁺ ; Mn^{IV}O₂/Mn²⁺ ; Mn^{III}OOH/Mn²⁺ ; Mn^{III}₂O₃/Mn²⁺ ; Fe³⁺/Fe²⁺ ; Fe^{III}(OH)₃/Fe²⁺ ; Fe^{III}OOH/Fe²⁺ ; Fe^{III}₂O₃/Fe²⁺ ; SO₄²⁻/HS⁻ ; SO₄²⁻/S⁰ ; SO₄²⁻/SO₃²⁻ ; S⁰/HS⁻ ; SO₃²⁻/S₂O₃²⁻ et CO₂/CH₄. Dans la pratique, plusieurs problèmes déjà évoqués précédemment se posent :

- Certaines espèces sont électro-inactives, conduisant à mesurer des potentiels mixtes.
- Les systèmes sont souvent dans un état de non-équilibre avec des cinétiques lentes. Par exemple, les bactéries sulfato-réductrices sont capables de réduire les

sulfates en sulfures (réaction impossible avec les réducteurs classiquement présents dans les sédiments), et l'on se retrouve alors avec un couple $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ hors équilibre thermodynamique. De plus, l'électrode de platine ne peut pas réduire les sulfates en sulfures et la mesure ne pourra donc jamais répondre à la relation de Nernst.

- Le transfert de charge à l'interface solution/électrode de platine n'est pas représentatif d'un couple redox si les concentrations en espèces électro-actives ne sont pas suffisantes. D'après la littérature, et bien que les conclusions ne soient pas unanimes sur le sujet, plusieurs couples redox pourraient contrôler le potentiel redox alors que d'autres seraient systématiquement électro-inactifs.

Par exemple, Meyer *et al.* (2014) ont déployé une station de monitoring dans la mer Baltique avec laquelle un suivi de l'évolution de nombreux paramètres physico-chimiques, en plus de prélèvements ponctuels, a été réalisé : salinité, température, potentiel redox, $[\text{O}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{Mn}^{2+}]$, $[\text{Mn}]_{\text{part.}}$, $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}]_{\text{part.}}$, $[\text{S(-II)}]_{\text{tot.}}$, $[\text{HS}^-]$. Les potentiels théoriques de l'électrode de platine ont été calculés pour chacun des couples redox susceptibles d'être présents dans le milieu, puis les valeurs théoriques ont été comparées aux valeurs de potentiel redox mesurées *in situ* (variant entre 0 et 160 mV/ENH). Il en résulte que les systèmes redox les plus aptes à imposer un potentiel à l'électrode de platine dans les eaux marines sont $\text{O}_2^*/\text{H}_2\text{O}_2$ en milieu oxygéné, O_2/O_2^* en milieu hypoxique à anoxique, et $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$ en milieu suboxygéné à anoxique. Ces résultats laissent supposer que seules les réactions mettant en jeu uniquement un électron peuvent être détectées par l'électrode de platine. Les différentes espèces azotées, manganifères et soufrées sont considérées comme électro-inactives dans cette étude. Bien que de nombreux couples redox soient électro-inactifs, il reste difficile d'attribuer une correspondance directe entre la valeur de potentiel redox mesurée et celle obtenue par un calcul thermodynamique d'un couple redox. Les valeurs de potentiel redox mesurées doivent probablement représenter un potentiel mixte et non une bonne vision des systèmes redox dans les milieux aquatiques.

Des biais analytiques sur les mesures de potentiel redox peuvent également être observés lorsque : (i) des composés dissous (H_2S , molécules organiques...) présents dans la matrice sédimentaire s'adsorbent sur l'électrode de platine ; (ii) l'électrode de platine apporte des espèces déjà adsorbées (par exemple lors de l'introduction dans un milieu anoxique d'une électrode de Pt où O_2 est adsorbé) ; et/ou (iii) des précipités [génération d'(hydr)-oxydes en présence d' O_2] recouvrent partiellement la surface de l'électrode. Ces phénomènes, difficilement quantifiables, induisent des déplacements du potentiel redox en diminuant ou

augmentant les transferts de charge à l'interface solution/électrode. (Peiffer *et al.*, 1992; Vershinin and Rozanov, 1983).

En définitive, dans les sédiments de surface où règne fréquemment un déséquilibre redox, intégrer les valeurs de potentiel redox dans un modèle thermodynamique (incluant ou non les cinétiques de réaction) paraît difficile pour définir la spéciation réelle des différents constituants redox existant dans les phases dissoute et particulaire. Pour les éléments sensibles au redox, il apparaît plus pertinent de déterminer expérimentalement leur spéciation pour avoir une image plus représentative des réactions diagénétiques et d'oxydo-réduction (Stefánsson *et al.*, 2005). Cependant, à ce jour, les mesures de spéciation redox sont rares dans les études naturalistes car leurs mises en œuvre sont coûteuses et souvent complexes. Ces mesures de spéciation sont pleinement intégrées dans notre travail de recherche et constituent une étape nécessaire pour l'amélioration de la compréhension du comportement lors de la dynamique sédimentaire des éléments traces sensibles aux conditions redox à l'aide des modèles géochimiques, notamment l'arsenic et le chrome.

Les troisième et dernière parties de ce chapitre consistent à présenter les comportements géochimiques de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de surface. Elles sont abordées en anglais sous forme de reviews, dont celle sur l'arsenic a été publiée récemment (Gorny *et al.*, 2015) alors que l'autre sur le chrome sera prochainement soumise.

3. Devenir de l'arsenic dans les sédiments fluviaux sous contraintes redox

Le devenir de l'arsenic – un métalloïde sensible aux changements redox – dans les sédiments de surface est étroitement lié aux processus de la diagenèse précoce. Cette partie présente les principaux mécanismes redox et les produits finaux d'As qui ont été mis en évidence dans le cadre de diverses études. L'oxydation de la matière organique et la réduction concomitante d'oxydants par l'activité bactérienne peut induire des transformations redox des espèces arséniées. L'évolution de la réactivité sédimentaire peut occasionner des réactions abiotiques secondaires *e.g.* complexation / décomplexation, sorption et précipitation / dissolution, mais également des réactions biotiques menant à la détoxification de certaines espèces arséniées par des organismes bactériens. Globalement, les réactions redox abiotiques qui gouvernent la spéciation d'As sont les (hydr)-oxydes de manganèse et les espèces soufrées réduites générées au cours de la sulfato-réduction. Des réactions biotiques peuvent également être à l'origine d'interconversion redox entre As(III) et As(V), tout comme de la production d'espèces arséniées méthylées. Dans les sédiments de surface, les processus de sorption contrôlent le

devenir des formes inorganiques d'As(V), au travers de la formation de complexes de sphères internes avec les (hydr)-oxydes de fer, qui peuvent être réduits dans les sédiments anoxiques par l'activité bactérienne. Les espèces arséniées peuvent également être liées à la matière organique, soit directement aux groupes fonctionnels ou indirectement via un complexe métallique. Finalement, même si le rôle des espèces soufrées réduites dans le cycle de l'arsenic au sein des sédiments a été mis en évidence, certaines de ces transformations restent hypothétiques et nécessitent de futures investigations.

Science of the Total Environment 505 (2015) 423–434



Review

Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review



Josselin Gorny^a, Gabriel Billon^{a,*}, Ludovic Lesven^a, David Dumoulin^a, Benoît Madé^b, Catherine Noiriel^c

^a Laboratory Geosystèmes, UMR 8217 CNRS – University Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France

^b French National Radioactive Waste Management Agency (Andra), Research and Development Division (DRD), Châtenay-Malabry, France

^c Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi Pyrénées, Université de Toulouse, CNRS, IRD, Toulouse, France

3.1. Preamble

The behaviour of arsenic in aquatic systems has been the subject of intense researches due to its potential toxicity towards organisms and human life (see for instance, the particularly alarming situation in Bangladesh in relationship with the contamination of drinking water (Argos *et al.*, 2010; Berg *et al.*, 2001)). Unraveling the complexity and dynamic of As speciation in both oxic and anoxic environments has prompted a considerable research effort. Naturally present in the earth's crust (ranking as the 20th most abundant element) (Dowdle *et al.*, 1996), arsenic is generally more concentrated in groundwaters, and important efforts have been made to limit the concentration of As in drinking water especially from wells (the recommended limit of arsenic in drinking-water by the World Health Organization is currently 10 µg L⁻¹ (Burgess *et al.*, 2010)). The concentration of As has increased in numerous continental water systems due to anthropogenic activities linked to painting, mining, copper smelting, production of glass and electronic wastes, waste disposal, use of certain pesticides and herbicides (and wood preservative), animal feeding, or burning of fossil fuel (Drahota *et al.*, 2009; Santelli *et al.*, 2001).

Extended research on the behaviour of As in freshwater systems has been carried out with a focus on evaluating the sources of contamination (Razo *et al.*, 2004; Tessier *et al.*, 2011) baseline concentration determination (Chen and Kandasamy, 2008; Chen *et al.*, 2001), chemical speciation of As both in water and organisms (Cullen, 2014; Raber *et al.*, 2012; Šlejkovec *et al.*, 2004), seasonal effects on As behavior (Fattorini *et al.*, 2008; Howard *et al.*, 1995), and the impact of eutrophication processes on the mobility of As (Azizur Rahman and Hasegawa, 2012). However, less attention has been paid to the fate of As in the surface sediments of freshwater ecosystems, especially regarding its speciation. Indeed, due to the difficulty of handling anoxic sediments and of determining As species in pore waters, most studies are focused on the determination of the total As concentration (Alves *et al.*, 2011; O'Day *et al.*, 2004) associated with a modelling approach that mainly includes thermodynamic equilibrium calculations and reactive transport modelling (Dang *et al.*, 2014; Smith and Jaffé, 1998; Sracek *et al.*, 2004). Below the water-sediment interface, reduction of iron (hydr)-oxides, oxidation of organic matter and bacterial activity generally result in an increase of As concentration in pore waters (Sullivan and Aller, 1996; Widerlund and Ingri, 1995). Since it is well known that sediments act as an efficient trap for particulate pollutants, early diagenetic processes may liberate dissolved species that can diffuse back to the overlying waters (Belzile and Tessier, 1990). Because of the complexity of the water-sediment composition, its heterogeneity and the poor spatial and temporal resolution of the dissolved As profiles that could be experimentally obtained, quantification of these fluxes still remain uncertain even if sediments act as a source of dissolved As for the overlying waters in some systems (Chaillou *et al.*, 2003).

As the cycling of As in surface sediments is still not fully understood, several studies have focused on single reactions with the aim of providing further information on the reaction mechanisms, as well as thermodynamic and kinetic data. Reactions of interest include abiotic mechanisms such as sorption (*e.g.* arsenic adsorption on ferrihydrite (Raven *et al.*, 1998) or iron sulfides (Bostick and Fendorf, 2003)), oxidation-reduction processes (*e.g.* redox transformation of As by Fe(II)-activated goethite (Wilkin *et al.*, 2003)) or complexation (*e.g.* the evidence of new As species in complexes between As(V) and polysulfides (Couture and Van Cappellen, 2011)). Reactions driven by bacterial communities were also considered (*e.g.* oxidation of As(III) (Silver and Phung, 2005) or formation of methylated species (Bentley and Chasteen, 2002)).

The main purpose of this paper is to review the geochemical and biological transformations of arsenic that might occur in surface sediments, both in the liquid and solid phase. A particular

focus will be the redox abiotic and biotic transformations of arsenic, the sorption processes of As species, as well as the role played by organic matter on the mobility of As in sediments. The main reactions of precipitation/dissolution of As species will be addressed. Some general pathways will be summarized, such as affinity of As(V) towards iron (hydr)-oxides, bacterial methylation of As(III) and As(V) and precipitation of As with reduced sulfides species. Finally, we will discuss the stability of other As species that have only been evidenced from model solutions or thermodynamic equilibrium calculations, with an emphasis on the stability of As(V) in sulfidic environments.

3.2. General points on As speciation in solution

In solution, inorganic arsenical species at oxidation states + III and + V form oxo-anions that can be more or less protonated. The successive pK_a values of arsenate species [As(V); $H_xAs^{+V}O_4^{-3+x}$ with $x = 0$ to 3] are 11.53, 6.97 and 2.20 whereas the pK_a values of arsenite [As(III); $H_xAs^{+V}O_3^{-3+x}$ with $x = 0$ to 3] are successively 13.40, 12.13 and 9.22 (Prohaska and Stinger, 2005). For pH values commonly found in the sediments ranging between 5 and 9 (Boyd, 1995; Mudroch *et al.*, 1998), $H_2As^{+V}O_4^-$, $HAs^{+V}O_4^{2-}$ and $H_3As^{+V}O_3$ represent the main free inorganic As species (Table I-2). In acid mine drainage (AMD), pH values can drop down to 2 or less and the inorganic As(III) and As(V) species are fully protonated. Although the behaviour of As in these very peculiar systems will not be detailed in this review, some articles and reviews focus specifically on arsenic in AMD (Cheng *et al.*, 2009; Johnson and Hallberg, 2005). As(III) can also form carbonate complexes $As^{+III}(CO_3)^{2-}$, $As^{+III}(CO_3)^+$ and $As^{+III}(CO_3)(OH)^-$ in anaerobic environments (Han *et al.*, 2007a). However, these species are thermodynamically unstable, so that even at slightly basic pH and with $[HCO_3^-]$ closed to 200 mg L⁻¹, As-carbonate complexes only represent a few percent of the total arsenic (Kim *et al.*, 2000; Neuberger and Helz, 2005; Nickson *et al.*, 2000).

3.3. Redox reactions

Arsenic behavior in surface sediments is partly controlled by redox reactions. In aquatic systems, including the overlying water and sedimentary compartment, the main As oxidation states in the liquid and solid phases are V, III, and to a lesser extent II and -I. The main redox couples possibly involved in the redox speciation of As are: O_2/H_2O , $Mn(IV)/Mn(II)$, NO_3^-/N_2 , NO_3^-/NO_2^- , $Fe(III)/Fe(II)$, SO_4^{2-}/HS^- and CO_2/CH_4 . In Figure I-4, a redox potential scale shows at pH 7 what are the main theoretical oxidants of As(III) [O_2 , MnO_2 and NO_3^-] and the main theoretical reducers of As(V) [HS^- , CH_4 , Fe^{2+}].

Table I-2: Summary of the total As concentration and speciation in water column and surface sediments.

Matrix			Particulate phase		Surface waters/Porewaters				As speciation		References		
Lake	River	Sea	Range of pH	Total As $\mu\text{g g}^{-1}$	[As] exchangeable $\mu\text{g g}^{-1}$	[As] in porewaters $\mu\text{g L}^{-1}$	[As] in surface water $\mu\text{g L}^{-1}$	Range of dissolved Fe^{2+} mg L^{-1}	Range of dissolved Mn^{2+} mg L^{-1}	Range of dissolved sulfides mg L^{-1}		Species detected	Where ? And why ?
	x							< 1400	< 220				(Smith and Jaffé, 1998)
		x	8.2	< 50	< 4 (0.1 M NaOH) < 12 (0.1 M HCl)	< 45	< 13 500			< 7 920			(Dang <i>et al.</i> , 2014)
	x	x		< 12		< 225		< 38					(Sullivan and Aller, 1996)
	x			< 12		< 100		< 30	< 20				(Widerlund and Ingri, 1995)
x			4-8.4	< 1.4		< 45		< 45					(Belzile and Tessier, 1990)
						< 150		< 6	< 4		As(III), As(V)	As(III) is predominant below the water/sediment interface.	(Chaillou <i>et al.</i> , 2003)
x			9.8				< 12 10^3			< 100	As(III), As(V), thio-arsenic components	Shift in As speciation from As(V) to As(III) with the decrease of dissolved oxygen contents.	(Hollibaugh <i>et al.</i> , 2005)
	x						< 10				As(III), As(V), DMAA ^{III} , DMAA ^V , MMAA ^{III} , MMAA ^V	Organic As species can be the main species in oxic zones	(Sohrin <i>et al.</i> , 1997)
		x			< 45 10^{-3} (1 M CH ₃ COONa)		< 10		< 5500		As(III), As(V), DMAA ^{III} , DMAA ^V , MMAA ^{III} , MMAA ^V	Phytoplankton produces methylated As species in surface waters. Seasonal variation between inorganic and organic As species is observed in the exchangeable fraction of surface sediment (0-2 cm). Organic As species are linked to the degradation of organic matter, the reductive dissolution of (oxo)-hydroxides and/or bacterial methylation.	(Hasegawa, 1996)
x							< 3		< 5 10^{-2}	< 2	As(III), As(V), MMAA ^V , DMAA ^V	Methylated species are more present in summer than inorganic species due to the intensive phytoplankton activity.	(Anderson and Bruland, 1991)
		x		< 35		< 30					As(III), As(V), MMAA ^V , DMAA ^V , TMAO	Inorganic As species are more abundant than organic As ones.	(Reimer and Thompson, 1988)
		x					< 3				As(III), As(V)	As(III) becomes the main species under anoxic conditions	(Cutter, 1992)
x						< 7 10^3	< 45	< 50	< 20		As(III), As(V)	Inorganic As(III) is more abundant than inorganic As (V) under anoxic conditions.	(Aggett and Kriegman, 1988)
					< 250 (1 M HCl)	< 1500					As(III), As(V), MMAA ^V , DMAA ^V	The abundance of As species decreases with the depth in the following order: As(III) > As(V) > organic As species.	(Riedel <i>et al.</i> , 1987)

In the following sections, identification of chemical oxidants and reducers able to change the redox speciation of As in surface sediments will be presented. In addition, several of these redox transformations are partly controlled by bacterial activity. For instance, the inter-conversion between As(III) and As(V) or the formation of organic As(V) and As(III) species. These aspects will also be addressed.

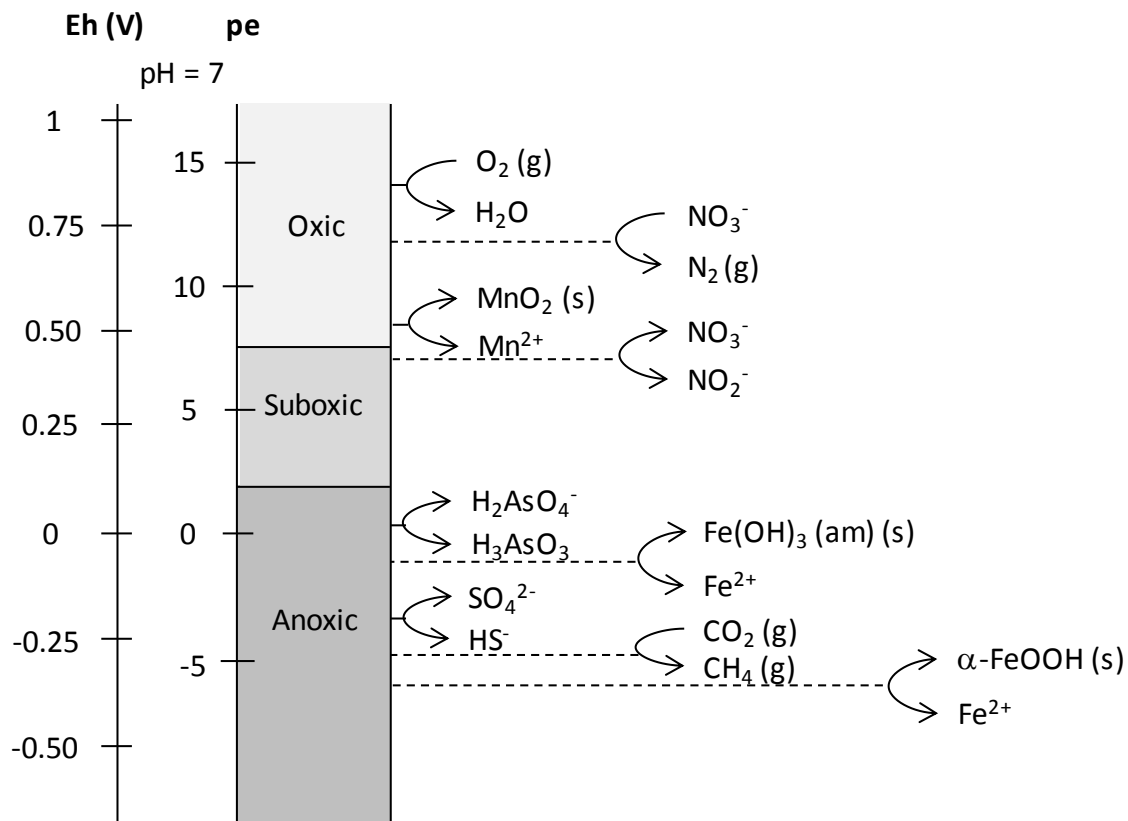


Figure I-4: Redox scale of environmentally relevant redox couples. The Eh and pe values (with $E_h = 0.059 pe$) were calculated at pH 7 with concentrations of all dissolved constituents equal to 1 M except for Fe^{2+} ($10^{-5} M$), and CO_3^{2-} ($3 \cdot 10^{-3} M$). Adapted from (Borch et al., 2009).

3.3.1. Oxidation of As(III)

According to the literature, only manganese (hydr)-oxides and the bacterial activity are able to oxidize quantitatively As(III) in the range of pH generally encountered in aquatic environments (*i.e.* pH 5-9, order of magnitude) (Anderson et al., 1992; Lafferty et al., 2010a).

A. Oxygen

Although thermodynamic data predicts that dissolved oxygen can quantitatively oxidize As(III) (Figure I-4), the reaction kinetic is particularly slow with half-times ranging from several months to a year (Smedley and Kinniburgh, 2002). The oxidative dissolution of As₂S₃

(orpiment) is also known to occur in the presence of dissolved oxygen, thus releasing As(III) in solution accompanied by the oxidation of S(-II) into SO_4^{2-} (Eqn I-3). However, the subsequent oxidation of As(III) to As(V) did not occur totally with a production of As(V) lower than 40 % (Eqn I-4) (Lengke and Tempel, 2002).



B. Iron (hydr)-oxides

Oscarson *et al.* (1981) have shown that no significant redox reaction occurs between amorphous iron (hydr)-oxides and As(III) after 72 h of mixing at pH 7 in the absence of oxygen. More recently, similar results have been obtained with green rust, goethite, magnetite or ferrihydrite on time scale of 24 h at pH 7 (Amstaetter *et al.*, 2010; Johnston and Singer, 2007; Ona-Nguema *et al.*, 2010) (without O_2). However, the fast oxidation of As(III) mediated by the photochemical reduction of dissolved Fe(III) have been pointed out in several studies (Bednar *et al.*, 2004; Bednar *et al.*, 2002; Kumar and Riyazuddin, 2010) following the process represented in Eqn I-5 (McCleskey *et al.*, 2004):



Wang *et al.* (2013) performed several laboratory experiments with the aim of determining the main parameters (such as pH, concentration of humic acids (HA) and nitrogen) that can affect the photo-oxidation of As(III) to As(V) on natural goethite in suspended solution. They showed that for a reaction time of 6 h, pH values ranging between 3 and 6, and with an initial concentration of As(III) and goethite fixed at $100 \mu\text{g L}^{-1}$ and 100mg L^{-1} , respectively, the efficiency of the photochemical oxidation decreased gradually as pH increased, from 80 % at pH 3 to 23 % at pH 6. These results indicated that photo-oxidation of As(III) induced by goethite could contribute significantly to As(III) transformation in environmental systems, especially in acidic surface waters. The results are particularly pertinent for acid-mine drainage (AMD), where pH generally ranges between 2 and 4 (Bigham *et al.*, 1996). However, the presence of HA in solution resulted in a significant decrease of As(III) photo-oxidation due to the competition between HA and As(III) for active species such as hydroxyl radicals, the affinity of which to HA is high. For example, with 5mg L^{-1} of HA at pH 3, As(III) photo-oxidation efficiency decreased by 50% (Lafferty *et al.*, 2011). Moreover, the oxidation of As(III) can

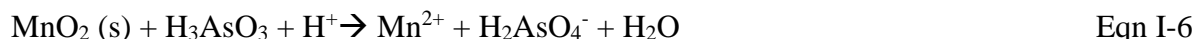
occur without dissolved oxygen, even if the efficiency of the process is slightly reduced. Several factors explain this reduction, as the absence of some radical species (*e.g.* $\bullet\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\bullet$) generated by O_2 . In addition, reaction intermediates can react directly with O_2 during the oxidation of As(III) into As(V) (Buxton *et al.*, 1988). The complexation reactions between Fe(III) and some ligands can also affect the photochemical oxidation of As(III). For example, Emmett and Khoe (Emmett and Khoe, 2001) have established that Fe(III)OH^{2+} in acidic solution was not the only species that could generate radical species capable of transforming As(III) to As(V). In a solution containing Cl^- , the Fe(III)Cl^{2+} complex is also a source of free-radical chlorine able to catalyze photo-oxidation of As(III).

Furthermore, Ona-Nguema *et al.* (2010) have demonstrated that the oxidation of As(III) to As(V) by magnetite or ferrihydrite in the presence of dissolved Fe(II) can occur at neutral pH under oxic conditions. This oxidation can be interpreted as the result of a Fenton-type reaction involving Fe(II) oxidation by molecular oxygen leading to the formation of hydroxyl radicals or other highly oxidant species (*e.g.* $\bullet\text{O}_2^-$, H_2O_2). The latter are then able to oxidize As(III) into As(V) which can in turn adsorb onto iron (hydr)-oxides produced during the oxidation reaction. In aquatic environments, the oxidation of Fe(II) and As(III) can take place simultaneously, as for instance, during sediment particles resuspension in the water column (Bostick *et al.*, 2005). This study points out that the preservation of natural samples can be complicated for speciation analysis (see later). Amstaetter *et al.* (2010) reported oxidation of As(III) to As(V) under anoxic conditions in the simultaneous presence of goethite and Fe(II) at neutral pH. In this case, reactive Fe(III)^* species are suggested to be formed after the sorption of dissolved Fe(II) on Fe(III) phases, and this intermediate then transforms into goethite (crystallization). During crystallization process, it is supposed that As(III) forms a ternary complex [$\equiv\text{Fe(III)-Fe(III)}^*-\text{As(III)}$] before its oxidation (Amstaetter *et al.*, 2010).

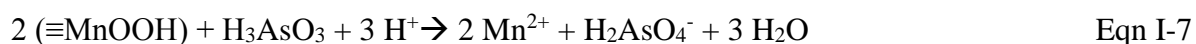
C. Manganese (hydr)-oxides

As presented in Eqn I-6, the oxidation of As(III) to As(V) by manganese (hydr)-oxides occurs in three main steps (Lafferty *et al.*, 2010a): (i) formation of an inner-sphere complex between As(III) and a surface site of Mn(IV) (hydr)-oxides; (ii) oxidation of As(III) to As(V) combined with generation of Mn^{2+} ; and (iii) successive desorption of As(V) and Mn^{2+} . The kinetic rate of the reaction is initially fast, but slows down significantly due to passivation of the manganese-(hydr)-oxides surface (see next paragraph). Scott and Morgan (1995) showed that for pH ranging from 4 to 8, with an initial concentration of As(III) and with manganese (hydr)-oxides

fixed respectively at 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.25 g L^{-1} , the half-concentration of As(III) is oxidized within 10 min whereas the remaining part disappears after 80 min.



Passivation of the manganese-(hydr)-oxides surface by adsorption of As(V) and Mn^{2+} accounts in part for the rapid decrease in reaction rate with time. Depending on the surface charge of the manganese (hydr)-oxides, it decreases the number of active surface sites (Lafferty *et al.*, 2011). Another mechanism may involve monodentate internal complexation between $\equiv\text{Mn(IV)}$ and As(III), and/or Mn^{2+} that induces partial changes of the oxidation state of a fraction of the Mn(IV) surface sites into Mn(III) (Lafferty *et al.*, 2010a; Lafferty *et al.*, 2010b). Even if this reduction does not prevent from the oxidation of As(III) into As(V) (Eqn I-7), the reactivity of $\equiv\text{Mn(III)}$ surface sites is found to be less important than that of $\equiv\text{Mn(IV)}$.



Other abiotic processes can also limit the oxidation rate of As(III), as competition of various species onto Mn (hydr)-oxide reactive adsorption sites (*e.g.* Ca^{2+} , PO_4^{3-} , (Lafferty *et al.*, 2011)) or formation of surface precipitates that inhibit the reactivity of Mn (hydr)-oxides (*e.g.* aluminum and iron (hydr)-oxides, calcite, organic matter coating). It is worth noting that the presence of dissolved oxygen does not interfere with the oxidation kinetics of As(III) into As(V) onto Mn (hydr)-oxides (Oscarson *et al.*, 1983).

D. Bacterial activity

Bacteria species, *e.g.*: *Alcaligenes faecali*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Rhizobium sp.*, are able to synthesize arsenite oxidases, which permit the enzymatic oxidation of As(III) into As(V) (Anderson *et al.*, 1992; Inskeep *et al.*, 2007). Oxidase enzymes can be either periplasmic (α -*Proteobacteria*) or bound to external membrane (*Alcaligenes faecali*) (Santini and Vanden Hoven, 2004). Bacterial oxidation allows bacteria to obtain an electron source required for their metabolism, and can be viewed as a process of detoxification since inorganic As(V) is less toxic than inorganic As(III).

E. Other oxidants

As for nitrate and sulfate, the literature does not contain any information concerning their ability to oxidize chemically As(III) to As(V), although oxidation by such oxidants does seem to be thermodynamically possible, as shown in Figure I-4.

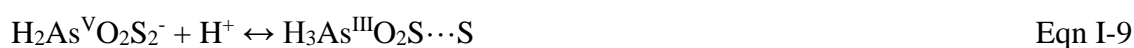
3.3.2. Reduction of As(V)

The reduction process of As(V) to As(III) is mainly effective in the presence of sulfides and a bacterial activity. Fe(II), Mn(II), NO₂⁻ and NH₄⁺ are not recognized as relevant As(V) reducing agents in aquatic systems.

A. Sulfides

Although the formation of stable thio-arsenical species may increase the apparent solubility of As (Hollibaugh *et al.*, 2005), As speciation in sulfidic waters is still poorly understood due to the difficulty to implement reliable analytical procedures (Planer-Friedrich *et al.*, 2010; Planer-Friedrich and Wallschläger, 2009; Suess *et al.*, 2011). Some studies have established the existence of both thioarsenites (AsO_{3-x}S_x³⁻ with x = 0 to 4) and thioarsenates (AsO_{4-x}S_x³⁻ with x = 0 to 4) as important aqueous species (Bednar *et al.*, 2004; Bostick *et al.*, 2005; Wilkin *et al.*, 2003), but the existence of thioarsenates may result from an analytical artefact. For example, Planer-Friedrich *et al.* (2010) have experimentally observed that thioarsenite can be decomposed into inorganic As(III) under anaerobic conditions, or into thioarsenate under aerobic conditions during IC-ICP-MS analysis when using a highly alkaline eluent. Using thermodynamic equilibrium calculations, Couture and Van Cappellen (2011) suggested the presence of stable -thioarsenates in sulfidic pore waters via oxidation of As(III) by elemental sulfur. Other results suggest that in sulfide-containing solutions without any oxidants, As(III) undergoes disproportionation to thioarsenates and elemental arsenic (Stauder *et al.*, 2005).

Dissolved hydrogen sulfide can reduce As(V) into As(III). These experiments were performed in anoxic condition at pH 4 in the presence of inorganic As(V) and sulfides at initial concentrations of 133 μM and 266 μM, respectively (Rochette *et al.*, 2000). Several intermediate forms of thioarsenic species are produced during the reaction (Eqns I-7-12), and these can remain in solution for several days. Once the production of As(III) occurs, As₂S₃ (orpiment) can precipitate depending on the concentrations of dissolved sulfides (Eqn I-12) (Rochette *et al.*, 2000). However, these reduction mechanisms should be consolidated by additional studies on arsenic speciation in sulfidic waters.





Sun (2010) performed several laboratory experiments to show the main factors - such as pH, presence of Fe(II), S⁰ and O₂ - which can affect the reduction of As(V) to As(III) in sulfidic aquatic systems. Without oxygen, a faster reduction rate of As(V) was observed at pH 4 compared with pH 7 (and pH 10), with half-reaction times of 40 h and >140 h, respectively. This difference can be explained by the fact that H₂S species, which is prevalent at pH < 7, is more reactive than HS⁻. As for S⁰, its association with sulfides to form polysulfides would promote reductants much stronger than S²⁻ (Sun, 2010), resulting in a faster reduction of As(V).

It is well known that in anoxic water and porewater, Fe²⁺ precipitates quickly with sulfides to produce iron sulfides (*e.g.* troillite, mackinawite, greigite) that subsequently turn into pyrite under various kinetic rates. Since the reduction of As(V) by Fe(II) has never been commented upon and does not seem to be promoted based on thermodynamic calculations, the loss of soluble As(V) by addition of Fe²⁺ is instead attributed to its sorption and/or co-precipitation with iron sulfides minerals. Besides, the fact that the reduction rate of As(V) slows down progressively can be attributed to sulfide oxidation in aerobic media, enhanced by the formation of Fe(III) (Millero, 1991; Millero *et al.*, 1987) and to the possible partial reoxidation of As(III) during the oxidation of Fe²⁺ (see part 3.2.1.B.). Presence of oxygen does not re-oxidize As(III) into As(V). However, oxygen has been demonstrated to immediately oxidize thioarsenites into thioarsenate (Planer-Friedrich *et al.*, 2010), thus inhibiting any eventual reduction process of As(V) to As(III).

B. Thio-organic components

Delnomdedieu *et al.* (1994) have observed that glutathione (GSH) can cause the reduction of both As(V) into As(III), and monomethyl arsenic(V) acid (MMAA^V) into monomethylarsine (MMA^{III}). The redox reaction is further enhanced by the formation of a stable complex between glutathione and As(III) at pH values below 7.0 – 7.5. The capacity to form such stable As(III)-thiol complexes is also used in analytical methods, where L-cysteine is commonly used to transform As(V) to As(III) (Le *et al.*, 1994; Welz and Šucmanová, 1993). Furthermore, cysteine is one of the molecular constituents of arsenate reductase, used by some bacteria to reduce As(V) into As(III) (Messens and Silver, 2006).

C. Biological activity

The biological transformations of both inorganic and organic As(V) species into As(III) species can be achieved through the bacterial activity that occurs in aquatic systems, through either detoxification or dissimilatory reduction. Because of the inherent toxicity of arsenic, which depends on the species ($\text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{MMAA}^{\text{V}} > \text{DMAA}^{\text{V}}$) (Prohaska and Stinger, 2005)) and its structural analogy with orthophosphate species, numerous micro-organisms have developed detoxification processes to convert absorbed As - especially inorganic As that is recognized as the most toxic species - into other less toxic organic species and/or into species that can be more easily extracted from the biological cell through the “As(III)-efflux system” (Messens and Silver, 2006). The methylation of inorganic As is thought to be a process of detoxification which can be performed by some mushrooms and bacteria in sediment (Cullen and Reimer, 1989). In the case of As(V) methylation, the first step consists in the conversion of As(V) into As(III), followed by one or several methylation steps (Figure I-5) to form less toxic organo-arsenical species, such as MMAA^{V} [monomethyl arsenic(V) acid], DMAA^{V} (dimethyl arsenic(V) acid), TMAO (trimethylarsenic oxide) and eventually trimethylarsine [$\text{As}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_3$] (Cullen, 2014; Thomas *et al.*, 2004). It is worth noting that under anaerobic conditions, some bacteria, *Fungi* and *Yeasts* are able to transform methylated As species into volatile As forms, such as arsine ($\text{As}^{\text{III}}\text{H}_3$) and other methylated arsine species (Bissen and Frimmel, 2003b; Yuan *et al.*, 2010). Significant levels of organic As species can be found seasonally in surface water (Anderson and Bruland, 1991; Hasegawa, 1996; Sohrin *et al.*, 1997). However, these species represent generally less than 5 % of the total As in interstitial water (Reimer and Thompson, 1988) or in the As mobile fraction of the sediment (Huerga *et al.*, 2005).

The second bacterial transformation aimed at limiting As(V) toxicity is the dissimilatory reduction, also known as bacterial respiration. This has been described for some bacterial metabolisms in various compartments of the geosphere, *e.g.* aquifers, freshwaters, alkaline and salt lakes, hydrothermal springs (Dowdle *et al.*, 1996; Ma and Lin, 2012; Oremland *et al.*, 2000). The bacterial respiration of As is a process in which the reduction of As(V) dissolved or adsorbed onto mineral surface is coupled with the oxidation of a wide variety of electron donors (*e.g.* H_2 , lactate, malate) (Laperche *et al.*, 2003). Currently, no bacteria species is known to use strictly As(V) as electron acceptor, and other oxidants like Cr(VI), Fe(III), NO_3^- , SO_4^{2-} and U(VI) can be employed by these bacteria as well. In fact, these microorganisms are considered as opportunists and can harness energy from one electron acceptor rather than another if the

species reduction is thermodynamically more favorable and its bioavailable concentration is high enough (Fendorf *et al.*, 2010). It is also worth noting that the detoxification process can occur in oxygenated water, explaining partly the presence of As(III) even in oxic media (contrary to thermodynamic predictions).

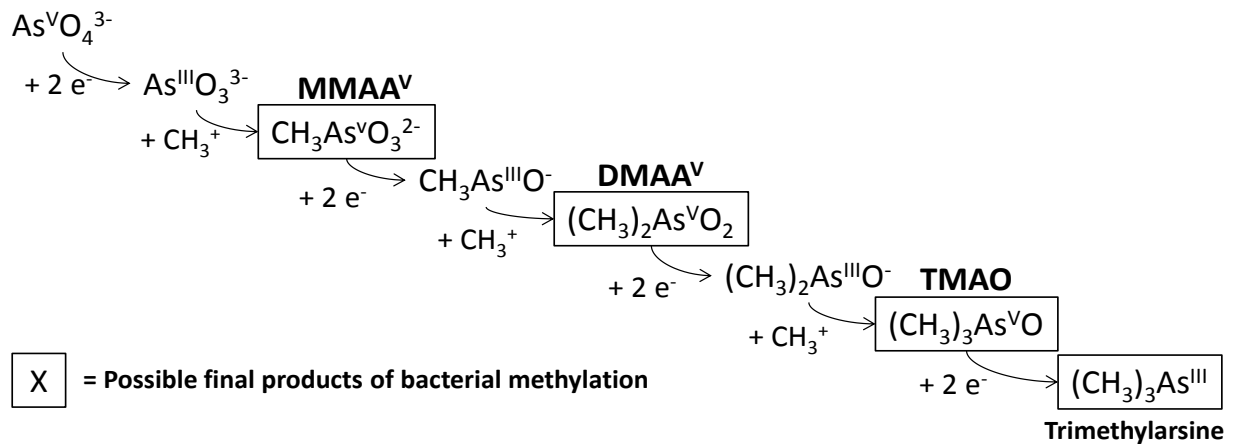
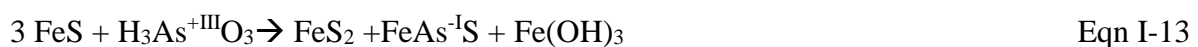


Figure I-5: Hypothetical scheme of bacterial methylation, where enzymatic species are not included in the reactions.

3.3.3. Reduction of As(III)

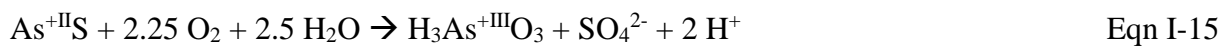
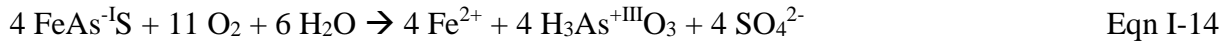
Arsenopyrite [Fe(II)As(-I)S(-I)] and realgar [As(II)S(-II)] are often present in sediments and soils (Nicholas *et al.*, 2003). The unusual oxidation states of As in these minerals, *i.e.* -I and +II, appear to result from the reduction of As(III) by iron sulfides minerals (pyrite, troilite, greigite, etc.). Bostick and Fendorf (2003) suggest a formation mechanism of FeAsS in which As(III) may adsorb on a sulfide precipitate, before being reduced into As(-I), as illustrated Eqn I-13. However, this mechanism still needs to be confirmed.



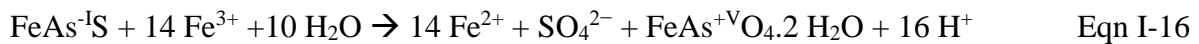
Native As is a product of low-temperature epithermal mineralization (50-200 °C) under sulfur deficient and strongly reducing conditions. In low-temperature sedimentary conditions (0-50 °C) there is frequently much more sulfur and iron available than arsenic, so that As is incorporated into arsenian pyrite or orpiment rather than occurring under the native form (Nordstrom and Archer, 2003). Concerning As(-III), no information concerning its possible presence in river sediment is recorded in the literature.

3.3.4. Oxidation of As(-I) and As(II)

Lengke and Tempel (2002, 2003) and Walker *et al.* (2006) have demonstrated that dissolved oxygen was able to oxidize $\text{As}^{\text{II}}\text{S}$ and $\text{FeAs}^{\text{-I}}\text{S}$ at pH values close to 7 (Eqns I-14 and I-15). The oxidation would take place on the mineral surfaces, leading to the formation of As(III) that is further desorbed (Lengke and Tempel, 2003).



In oxygen-free solutions, the oxidation of FeAsS by Fe(III) in mine wastes produces “Scorodite” ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$) as shown in Eqn I-16 (Murciego *et al.*, 2011). This oxidation is only limited by the ferric iron available in solution unless iron-oxidizing bacteria (*e.g.* *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*) are present to reoxidize directly the Fe(II) present in arsenopyrite into Fe(III) (Emerson and Moyer, 1997; Ma and Lin, 2012; Santelli *et al.*, 2001).



3.4. Reactions of dissolution/precipitation

Since the sedimentary particles contain sulfur, alkaline and transition metals in high proportion (for some, >1%), the solubility of As in pore waters may be partly controlled by the formation of several precipitates with these elements. The topic has been studied extensively and some reviews provide an overall view of the reactions of precipitation/dissolution involving As (Drahota *et al.*, 2009; Mandal and Suzuki, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002).

Although As(V) is known to form many insoluble compounds with various metals such as Cr, Pb or Cu [$\text{CrAs}^{\text{V}}\text{O}_4$, $\text{Pb}_3(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4)_2$, etc.], the concentration of metals in porewaters is generally too low to increase the solubility product of the precipitates. It appears that only scorodite ($\text{FeAs}^{\text{V}}\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesium arsenite [$\text{Mg}_3(\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] for As(V), and various associations between reduced As and sulfides ($\text{As}^{\text{III}}_2\text{S}_3$, $\text{As}^{\text{II}}\text{S}$ and $\text{FeAs}^{\text{-I}}\text{S}$) can precipitate. For more information, see the reviews on arsenic dissolution/precipitation, *e.g.* (Drahota *et al.*, 2009; Mandal and Suzuki, 2002; Smedley and Kinniburgh, 2002). In addition, numerous studies in the field of water treatment have shown that inorganic As(V) can co-precipitate under certain physico-chemical conditions (*e.g.* pH, specific solubility of the precipitating agent) with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, CaCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCl_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and MnO_2

(Bissen and Frimmel, 2003a; Bissen and Frimmel, 2003b; Clara and Magalhaes, 2002). Masscheleyn *et al.* (1991) have noticed that the solubility of arsenic is strongly dependent on redox potential (Eh) variations in the subsurface environment. Generally, the solubility of As tends to increase with decreasing Eh values Ye *et al.* (2013). Indeed, since As(V) is the dominant species in oxic sediment and overlying waters (+200 to +500 mV), it is efficiently adsorbed and/or (co)-precipitated with various minerals, particularly iron and manganese (hydr)-oxides. Further reduction of these (hydr)-oxides under moderately reducing conditions (0 to +100 mV) results in the partial dissolution of As(V) in porewaters. However, when the sediment turns strongly anoxic (0 to -200 mV), reduction of As(V) into As(III) occurs, combined with the production of sulfides. As As(III)-S(-II) complexes are very stable in solution, the concentration of As may still increase unless the solubility product of As₂S₃ is achieved.

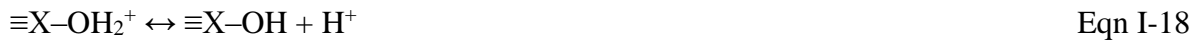
3.5. Reactions of adsorption

Arsenic can adsorb on various solid phases encountered in sediments, including aluminum, iron and manganese (hydr)-oxides, clays and organic matter. The distribution between the liquid and the solid phases depends on arsenic concentration, arsenic speciation, competing ions, pH, and adsorption properties of the solid surface, *e.g.* coating or isomorphic substitution (Bissen and Frimmel, 2003a; Fendorf *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2009).

Usually, adsorption mechanisms can be described as non-specific adsorption (outer-sphere surface complexation) and specific adsorption (inner-sphere surface complexation). Note that the sphere of hydration is only maintained for the non-specific adsorption. Inner-sphere complexes are characterized by coordinated covalent bonds which are more stable than the electrostatic interactions of the outer-sphere complexes. The formation of inner-sphere complexes is the main mechanism for the sorption of As(III) and As(V) (Arai *et al.*, 2005; Catalano *et al.*, 2008; Cheng *et al.*, 2009; Grossl *et al.*, 1997; Manning *et al.*, 1998) as illustrated in Figure I-6, and involves specific functional groups at the mineral surface, such as hydroxyl groups (Komárek *et al.*, 2013).

3.5.1. Sorption onto mineral surfaces

Because of the amphoteric nature of mineral surfaces, the surface charge of hydroxyl groups is positive when the pH is below pH of zero charge (point of zero charge), and negative when pH > pH of zero charge. It can be described in Eqn I-17 and I-18, where ≡X corresponds to a surface site:



A positive surface charge commonly promotes the complexation of anionic arsenical species such as As(V), DMAA^V and MMAA^V that are negatively charged for pH values higher than 2.2, 3.4 and 1.6 respectively. The variations of surface charge, as a function of pH for some minerals present in sediments, are represented in Figure I-7. This indicates the minerals capable of adsorbing those anionic arsenical species in the range of pH observed in sediments. It includes all the minerals from α -MnO₂ (for acidic pH values in sediments around 5) to magnesium oxides. Sorption processes of As(III) are more complex because H₃As^{+III}O₃, which is the main species at pH 5-9, is electrically neutral. As(III) is essentially adsorbed on iron (hydr)-oxides, and its adsorption is not pH-dependent and not as strong as As(V). Dixit and Hering (2003) observed in batch experiments [50 mM As(III) or As(V) mixed with 30 mg L⁻¹ hydrous ferric oxides] that sorption of As(V) onto iron (hydr)-oxides is more favourable below a pH of zero charge of oxides ranging between 7 and 10(Kosmulski, 2011). As(III) exhibits a different behaviour since its adsorption capacity is almost constant (around 80 %) in the range of pH 5-9.

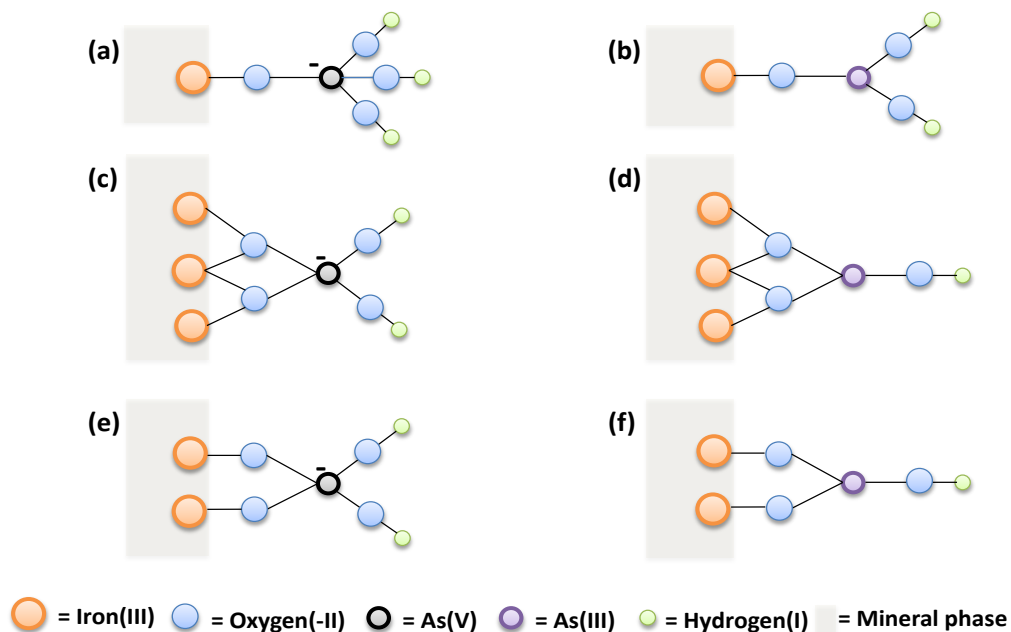


Figure I-6: Schematic representation of As (III and V) configurations on metal (hydr)-oxide surfaces: (a, b) mononuclear monodentate inner-sphere complexation; (c, d) mononuclear bidentate inner-sphere complexation; (e, f) binuclear bidentate inner-sphere complexation.

At pH 4, Fendorf *et al.* (2010) showed experimentally that the affinity of As(V) for several minerals decreases as follows: iron (hydr)-oxides (40 to 2100 mmol kg⁻¹) ~ aluminum (hydr)-oxides (20 to 1700 mmol kg⁻¹) > manganese (hydr)-oxides (16 mmol kg⁻¹) > aluminosilicates (0.4 to 0.5 mmol kg⁻¹). These results confirm that Fe and Al (hydr)-oxides are the main host phases for As(V) adsorption in sediments. Moreover, the amorphous forms of iron (hydr)-oxides allow for a better retention of arsenic than for crystallized ones (Bowell, 1994). It has also been shown that whatever the pH, inorganic As(V) remains the most impacted species by sorption processes with a retention capacity on minerals that decreases in acidic media in the following order: As(V) ≥ DMAA^V = MMAA^V > As (III). Above pH 6-7, this ranking of retention capacity turns to: As(V) > As(III) ≥ MMAA^V = DMAA^V (Redman *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 1991).

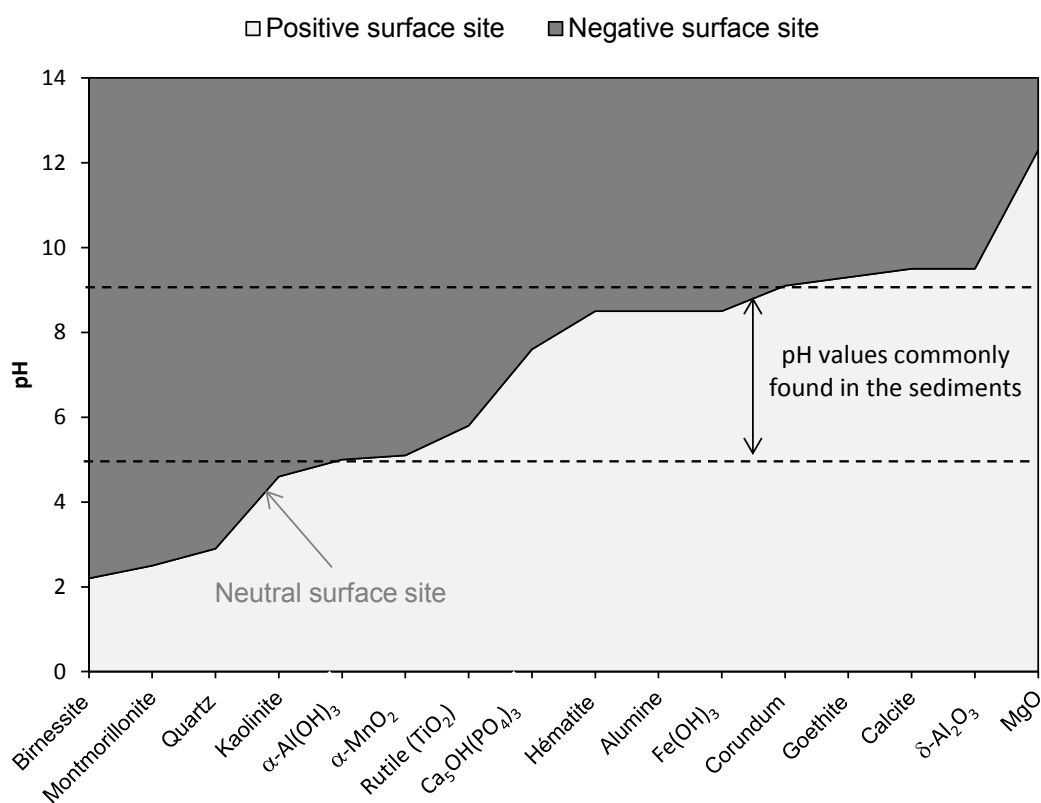


Figure I-7 : Evolution of the surface charge of common minerals found in sediments as a function of pH (values extracted from (Cheng *et al.*, 2009)).

Several anions (CO₃²⁻, NO₃⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, etc.) found in porewaters with concentrations ranging between μM and mM levels (Lesven *et al.*, 2010), can also affect the sorption of As species on mineral solid phases. Isotherm experiments performed on a Mg-Al-CO₃ hydroxide have shown that As(V) adsorption capacity decreases generally in the presence of competing

anions in the following order: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$ (Dadwhal *et al.*, 2011). A similar study for As(III), using Fe-Mn (hydr)-oxides as adsorbent, demonstrated that several anions decrease the sorption capacity of As(III) as follows: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SiO}_3^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ (Sánchez-Rodas *et al.*, 2005). In both cases, HPO_4^{2-} appears to be the main competing ion due to its chemical similarity with arsenic. That explains why HPO_4^{2-} is often used as extracting agent of As in single-step extraction (Georgiadis *et al.*, 2006; Orero Iserte *et al.*, 2004) or sequential extraction (Keon *et al.*, 2001; Paul *et al.*, 2009; Wenzel *et al.*, 2001) for soils or sediments.

3.5.2. Sorption involving organic matter

Natural organic matter represents an important phase in sediments, but its chemical and structural composition is highly variable and only partially characterized, *e.g.* aromaticity, elemental composition, nature and content of functional groups or molecular size. Some functional groups (-OH, -COOH, -NH₂, -SH) are known to potentially influence As sorption. First, As can adsorb on organic solid phases combined with the help of some cations (primarily Al, Fe and Mn) forming cationic bridges between the anionic As species and the negative surface charge of the particulate organic matter (Buzek *et al.*, 2013; Mikutta and Kretzschmar; Redman *et al.*, 2002). Secondly, direct interactions between As and some functional groups, such as -SH, -COOH, -C₆H₄OH and -NH₂, can also occur. For example, Bennett *et al.* (2011) developed a selective DGT (Diffusive Gradient in Thin film) for As(III) based on the affinity between As(III) and -SH group, by using a 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel. Other studies have demonstrated that As(III) can form stable complexes with dissolved thio-organic components (cysteine, dithiothreitol, glutathione, etc.) (Han *et al.*, 2007b; Rey *et al.*, 2004).

Buschmann *et al.* (2006) evaluated the affinity of all the inorganic As species for dissolved humic substances using dialysis experiments at different pH values ranging between 4 and 9. They concluded that As(V) was always bound more strongly than As(III) whatever the pH value with a maximum capacity around pH 7. For example at pH 7.2, the distribution coefficient of As(III) and As(V) was around 3,000 and 18,000 L kg⁻¹, respectively. For As(III) that forms neutral hydroxo complexes [As(OH)₃] up to pH 9, phenolate group were stronger ligands than carboxylate ones. The binding capacity is influenced by H⁺ competition for humic functional groups at low pH values and OH⁻ competition for As(III) at high pH values. Moreover, the neutral As(OH)₃ species might also partly bound to humic acids by hydrophobic interactions. In contrast to As(III), As(V) is negatively charged for pH > 4.6. Even if both reagents (humic

acids and arsenates) are negatively charged, strong binding involving a liberation of water has been pointed out (Buschmann *et al.*, 2006).

3.5.3. Conclusion about the sedimentary dynamics of arsenic

In surface sediments, the fate of arsenic is controlled by abiotic and biotic reactions, including complexation/de-complexation, sorption, precipitation/dissolution, redox, detoxification and respiration reactions. This review presents the main mechanisms that have been discovered over the last few years in sediments during early diagenetic processes, as summarized in Figure I-8. It has been clearly established that sorption processes on iron hydroxides, the presence of organic matter and the sulfides phases and bacterial activity represent critical points for understanding the dynamic of arsenic under redox gradients that commonly occur in the first centimeters of river sediments.

Although numerous processes have been clearly established by experiments or deduced from thermodynamic equilibrium calculations, dedicated studies to experimental speciation of As in pore waters remains scarce, and additional work is needed to validate the mechanisms occurring at the pore scale and establish the speciation in sediments. More precisely, the role of reduced sulfurs on both As speciation and mobility is still not fully understood, although they control the mobility of both As(III) and As(V) compounds in anoxic and sulfidic conditions. Additionally, since these transformations may occur within the first cm of the sedimentary column which is mainly under anoxic conditions, alternative sampling and *in situ* measurement techniques must be developed with the aim of increasing the spatial resolution and limiting the changes in pore waters composition that could occur during the sampling or/and the treatment in the laboratory.

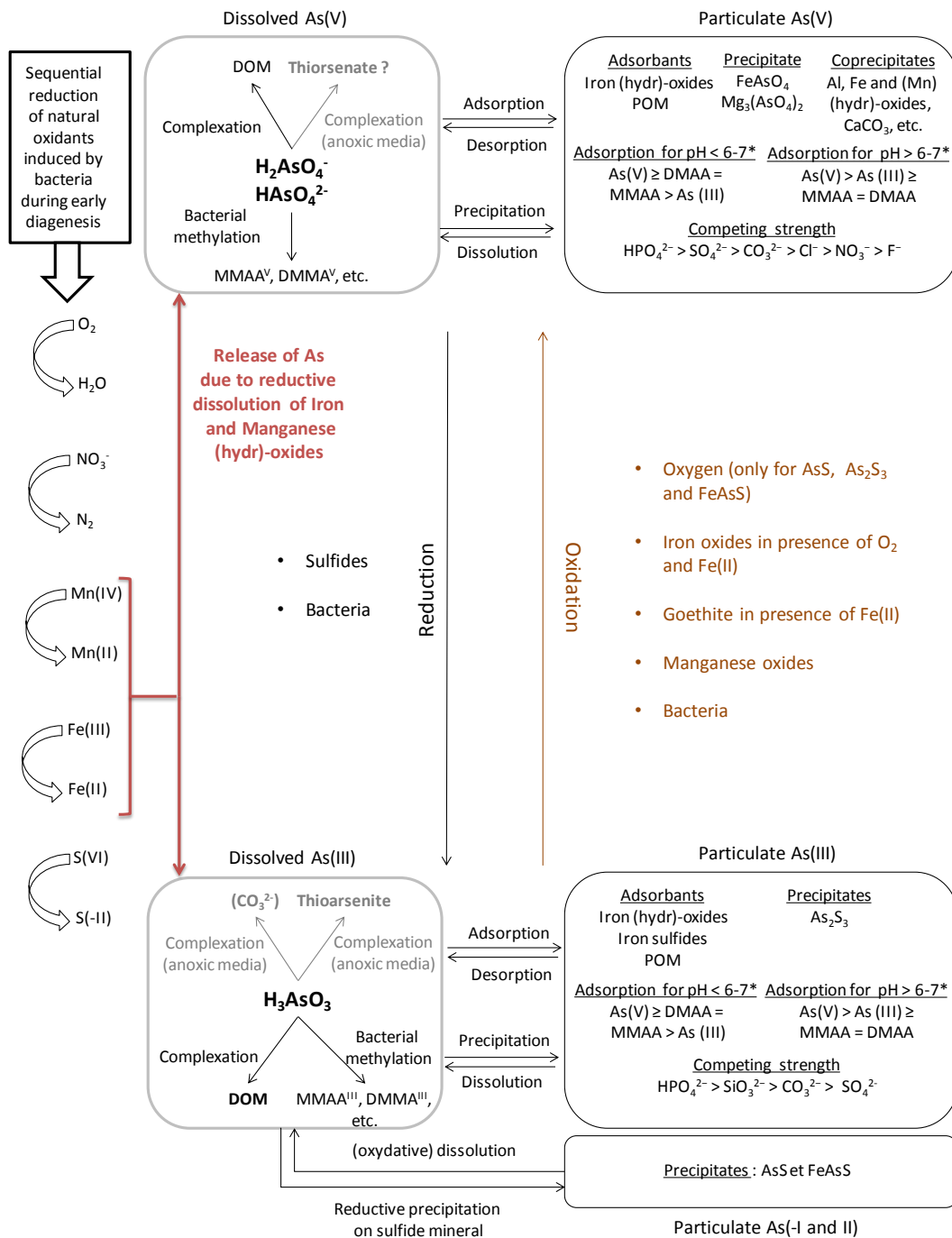


Figure I-8 : Summary of arsenic reactions in surface sediment during early diagenetic processes. Abbreviations: DOM: dissolved organic matter; POM: particulate organic matter; MMAA^V: monomethyl As(V) acid; DMAA^V: dimethyl As(V) acid ; * results obtained under oxic conditions.

4. Devenir du chrome dans les sédiments fluviaux sous contraintes redox

Le devenir du chrome – métal sensible aux changements redox – dans les sédiments de surface est étroitement lié au processus de la diagenèse précoce (comme pour l'arsenic). Cette partie a pour but de résumer les principaux mécanismes redox qui ont été identifiés au cours des études les plus récentes concernant le devenir du chrome. Globalement, les réactions redox abiotiques qui gouvernent la dynamique sédimentaire du chrome, sont les (hydr)-oxydes de manganèse pour l'oxydation de Cr(III), mais également les espèces ferriques et sulfurées dissoutes et particulaires pour la réduction de Cr(VI). L'activité bactérienne est aussi responsable d'interconversion redox entre Cr(III) et Cr(VI) : la réduction biotique de Cr(VI) en Cr(III) est observée au travers de processus de détoxification et de réductions dissimilatrices alors que les bactéries oxydant Mn(II) sont identifiées pour promouvoir l'oxydation indirecte de Cr(III) en Cr(VI) au travers de mécanismes réactionnels non résolus (Murray and Tebo, 2007). À l'opposé, les espèces O_2 , NO_3^- et NO_2^- ne semblent pas jouer un rôle sur l'oxydation de Cr(III). Il en est de même pour Mn(II) et NH_4^+ concernant la réduction de Cr(VI). Une fois réduit, la mobilité de Cr(III) dans les sédiments est très limitée et se trouve être régulée par des processus de précipitation et de sorption. Finalement, même si le rôle de la matière organique dans les sédiments a été mis en évidence, peu d'études sont dédiées à l'identification des mécanismes de complexation. Ce travail de synthèse va être prochainement soumis dans le journal Applied Geochemistry.

4.1. Preamble

Present as the tenth most abundant element in the earth's mantle (Fendorf, 1995), chromium is considered as a trace element in river sediments with a median total content of 64 mg kg^{-1} (De Caritat and Reimann, 2012). Accumulation of Cr in sediments is mainly linked to industrial and urban sources, which represent the primary causes of pollution in chromium. The use of chromium in industrial processes mainly involves Cr(VI) compounds due to their toxic and/or corrosion inhibitor properties [the reduction of Cr(VI) to Cr(III) even in presence of oxygen produces Cr(III) precipitate layers, which are stable under various chemical conditions]. For these reasons, Cr is widespread used, *e.g.* for wood preservation, leather treatment, cement and paint production, metal dipping, or electroplating (Reid, 2011). Accidental leakage, improper disposal or industrial effluents represent the main sources of Cr(VI) in the environment (Kotas and Stasicka, 2000; Kumar and Riyazuddin, 2011a).

Under its trivalent form, Cr can be considered as an oligo-element. Cr(III) is indeed involved in protein, lipid and glucose metabolism of mammals (Goldhaber, 2003). By contrast, Cr(VI) is a highly toxic element, which induces numerous potential human health problems (*e.g.* skin ulceration, impacts on immune system, development of cancers...) (Pechova and Pavlata, 2007). In addition, Cr(VI) is highly mobile in aquatic systems, whereas Cr(III) tends to precipitate and/or to be adsorbed onto minerals, especially aluminosilicates (Table I-3), resulting in a gradual accumulation within sediments (Rai *et al.*, 1989).

Surface sediments constitute a highly heterogeneous and complex medium. Firstly, this matrix is a combination of pore waters, inorganic solid particles, organic matter and living organisms (especially bacteria that form biofilms on solid surfaces) where numerous transfers between the different phases can take place (Berner, 1980). Since the sediment compartment can be spatially heterogeneous, it is often difficult to extrapolate punctual characterizations all over the study area and/or to monitor a specific localization as a function of the time. Secondly, strong redox gradients can appear in sediments, and more particularly in surface sediments, where the mineralization of biodegradable organic matter by the bacterial activity takes place, involving the consumption of dissolved oxygen and progressively of other oxidants (*e.g.* nitrates, iron hydroxides, sulfates...) (Froelich *et al.*, 1979). This process, also called early diagenesis, tends to disturb balances between the different phases. However, a kind of local equilibrium may be rather assumed. The features of local equilibrium are of great importance when studying redox sensitive elements speciation and parameters (global physical, chemical and biological forcing) that modify their forms (Borch *et al.*, 2009).

As a consequence, assessing the speciation of Cr in surface sediments is far from being trivial, especially when this target element is present at trace levels. Moreover, few references concerning this element in aquatic compartment are found in the literature (Table I-3). This review also aims to summarize the main processes that have been clearly identified concerning the behavior of chromium in sediments, including redox transformations, complexations, adsorptions and precipitations. It also gives suggestions for future research in order to improve the understanding of the biogeochemical cycle of Cr in surface sediments.

Table I-3: Summary of relevant studies dedicated to Cr behavior in surface sediments. Solid speciation of Cr is determined by the Bureau Community of Reference (BCR) sequential extraction (Rauret et al., 1999). Abbreviations: Exch: exchangeable fraction/bound to carbonates; Red: reducible fraction bound to iron and manganese (hydr)-oxides; Oxi: oxidizable fraction bound to organic matter; Res: Residual fraction; SPM: suspended particulate matter; DOM: dissolved organic matter.

Environmental compartment					Particulate phase					Surface waters	Cr speciation	References		
Aquifer	Estuary	Lake	River	Sea	pH range	Total Cr	Exch	Red	Oxi	Res			/Groundwaters	Species detected
						mg kg ⁻¹	%	%	%	%	[Cr] range			
											µg L ⁻¹			
		x			8.1-9.6	< 85 10 ³						Only Cr(III)	Conditions at the study site favor the reduction of Cr(VI) to Cr(III)	(Burbridge et al., 2012)
x					7-9	< 15 10 ³					35-91	Cr(III and VI)	[Cr(VI)] > [Cr(III)]	(Dermatas et al., 2015)
			x			30-720					< 50	Cr(III and VI)	Manganese (hydr)-oxides in SPM modify Cr speciation. [Cr(III)] ≥ [Cr(VI)]	(Szalinska et al., 2010)
	x				7.6-8.1						3.6	Cr(III), DOM-	DOM-Cr(III) is the main species	(Walsh and O'Halloran, 1996)
			x		7.9-8.5						< 90	Cr(III and VI)	[Cr(III)] ≥ [Cr(VI)]	(Bobrowski et al., 2004)
			x								< 2	Cr(III and VI)	[Cr(III)] ≥ [Cr(VI)]	(Sumida et al., 2005)
				x							< 1	Cr(III and VI)	Cr(III)/Cr(VI) ratios varie according to the origin of seawater samples	(Abu-Saba and Flegal, 1995)
			x								< 10	Cr(III and VI)	[Cr(III)] ≥ [Cr(VI)]	(Wen et al., 2002)
				x							< 1	Cr(III and VI)	[Cr(VI)] > [Cr(III)]; Cr(III) production through photoreduction?	(Van Den Berg et al., 1994)
				x							< 1	Cr(III and VI)	[Cr(VI)] > [Cr(III)]	(Connelly et al., 2006)
			x			18	1	2	42	55				(Davidson et al., 1994)
		x				18	0	0	43	57				(Davidson et al., 1998)
			x			2.5-25	0	~5	~30	~65				(Nemati et al., 2011)
				x	6-7	20-90	0	0	0	~100				(Yuan et al., 2004)
				x	7-8	35-110	0	~20	~80					(Guevara-Riba et al., 2004)
			x			75-130	0	0	~10	~90				(Filgueiras et al., 2004)
				x		74-124	0	~15	~15	~70				(Yu et al., 2010)
			x		7.5-8	30-110	0	~5	~15	~80				(Davutluoglu et al., 2011)
			x		7.5-8		~5	~15	~40	~40				(Lesven et al., 2010)

4.2. Chromium speciation in aquatic systems

Chromium species exist under several oxidation states ranging from +II to +VI, with the predominance of trivalent [Cr(III)] and hexavalent [Cr(VI)] species in aquatic environments. The successive pKa values of Cr(III) species [$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_x^{3-x} / \text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_{x+1}^{2-x}$ couples with $x = 0$ to 4] are 3.57, 6.27, 6.35 and 11.46 whereas the pKa of Cr(VI) species [$\text{H}_x\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{-2+x} / \text{H}_{x+1}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{-1+x}$ couples with $x = 0$ to 2] are -0.24 and 6.55 (Ball and Nordstrom, 1998). In the pH range of pore water sediments (*i.e.* $5 < \text{pH} < 9$), $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$, $\text{HCr}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$ and $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ represent the main aqueous Cr species (Kotas and Stasicka, 2000). Note that $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is relatively insoluble ($K_s = 6.7 \cdot 10^{-31}$) and tends to precipitate for $\text{pH} > 5$ (Rai *et al.*, 1989).

In aquatic systems, contents of polynuclear complexes, such as $\text{Cr}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}^{\text{III}}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}^{\text{III}}_4(\text{OH})_6^{6+}$, $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_4]_n^{n-}$ and $\text{Cr}^{\text{VI}}_2\text{O}_7^{2-}$, are never significant in solution because their formation requires high chromium concentrations and/or pH values out of environmental range (Rai *et al.*, 1989; Shen-Yang and Ke-An, 1986; Torapava *et al.*, 2009). However, Cr(III) can be complexed by various natural organic ligands, which leads to increase the solubility of trivalent chromium. Nevertheless, few complexation constants (calculated from organic matter models) are available in the literature (Gustafsson *et al.*, 2014). Formation of inorganic complexes with anions naturally present in pore waters, *i.e.* F^- , Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- and PO_4^{3-} , is rather limited (Rai *et al.*, 1989). Furthermore, these complexes are poorly identified (Seby *et al.*, 2003; Xing and Beauchemin, 2010). Cr(VI) exists as oxoanions [$\text{HCr}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$ and $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$], but also as relatively soluble neutral inorganic species that can be formed in the presence of the main cations present in pore waters sediment (*e.g.* Ca^{2+} , K^+ , Na^+ and NH_4^+) (Kimbrough *et al.*, 1999).

4.3. Redox reactions

The fate and the mobility of chromium in surface sediments are partly controlled by redox reactions. The redox couples that are commonly suspected to impact the redox speciation of Cr are: $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{IV})/\text{Mn}(\text{II})$ [including the metastable $\text{Mn}(\text{III})$ species], NO_3^-/N_2 , $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$. In Figure I-9, a simple redox potential diagram shows what are, from a thermodynamic point of view, the main theoretical oxidants of Cr(III) [dissolved oxygen, manganese (hydr)-oxides, NO_3^- , NO_2^- and sulfates] and the main theoretical reducers of Cr(VI) [$\text{Fe}(\text{II})$ and sulfides] at pH 7. In the following sections, characterizations of chemical oxidants and reducers, able to impact the redox speciation of Cr in surface sediments, are

described. Bacterial activity that is involved in these redox transformations will be also discussed.

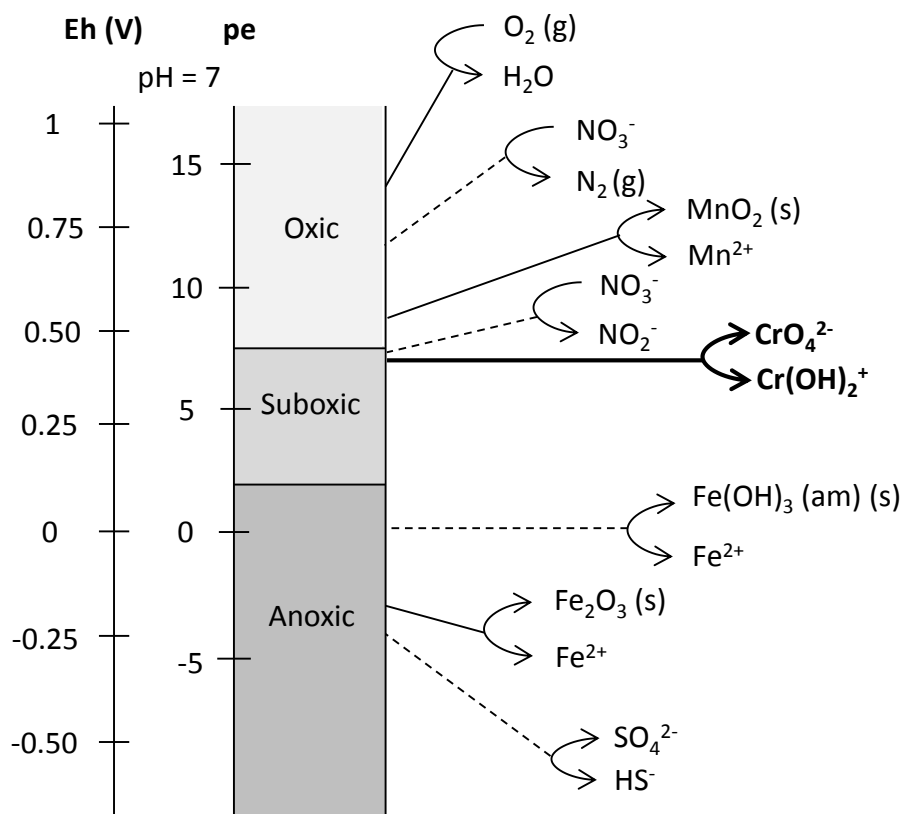


Figure I-9: Redox scale of environmentally relevant redox couples. The Eh and pe values (with $Eh = 0.059 pe$) are calculated at pH 7 with a total concentration of dissolved species equal to $10^{-5} M$ except for Cr ($15 \cdot 10^{-6} M$).

4.3.1. Oxidation of Cr(III) species.

In sediments, and more particularly close to the water-sediment interface, numerous oxidants are potentially able to oxidize Cr(III) into Cr(VI) (Figure I-9). However, dissolved oxygen has been proved to not be an active oxidant due to a slow oxidative kinetic (Schroeder and Lee, 1975). Nitrates and nitrites are never cited as potential oxidants although redox reactions appear thermodynamically possible for these two species. Concerning sulfates, its reduction by Cr(III) is not thermodynamically conceivable (Figure I-9). Finally, only manganese (hydr)-oxides (Fendorf, 1995) appear to be able to oxidize significantly the Cr(III) species present both in the liquid and solid phases.

A. Oxidation by dissolved oxygen.

Although aerobic oxidation of Cr(III) to Cr(VI) is thermodynamically possible (Apte *et al.*, 2005), this reaction (Eqn I-19) occurs very slowly in aquatic environments.

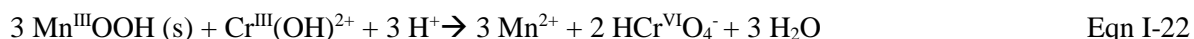
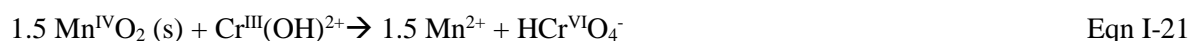


Schroeder and Lee (1975) observed that only 2-3 % of Cr(III), whose concentrations range was 1.9-2.4 $\mu\text{mol L}^{-1}$, was oxidized over a 2-weeks period not only in buffered solutions with a pH ranging from 5.5 to 9.9, but also in natural lake waters at pH 8.3-8.7. Eary and Rai (1987) reported no redox reaction in $\sim 2 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III) solutions saturated with dissolved oxygen at pH 4, 12 and 12.5 after a period of 24 days. The production of dissolved Cr(VI) is never significant in buffer solutions containing amorphous Cr(III) hydroxides at 1 g L^{-1} (Namgung *et al.* (2014)); while not detected at pH 7, Cr(VI) was measured after 20 days at the concentration of 0.9 and 1.9 μM at pH 8 and 9, respectively. Apte *et al.* (2006) observed that the aerobic oxidation of $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ to $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$ (Eqn I-20) occurs only in harsh conditions (for high temperatures ranging from 200 to 300°C). The temperature is therefore one of the limiting parameters for generating aerobic oxidation of Cr(III) in aquatic environments.



B. Oxidation by manganese (hydr)-oxides.

As presented in Eqns I-21 and I-22, Manceau and Charlet (1992) reported the oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by various natural or synthetic manganese (hydr)-oxides. The latter can be birsenite [(Na,K,Mg,Ca) $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], busserite [$\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], cryptomelane [(K) $\text{Mn}^{\text{II,IV}}_8\text{O}_{16}$], hausmanite [$\text{Mn}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$], manganite [$\gamma\text{-Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$], lithiophorite [(Al,Li) $\text{Mn}^{\text{III,IV}}\text{O}(\text{OH})_2$], pyrolusite [$\beta\text{-Mn}^{\text{III,IV}}\text{O}_2$], romanechite [(Ba,H₂O) $\text{Mn}^{\text{III/IV}}_5\text{O}_{10}$] and todorokite [(Na) $\text{Mn}^{\text{III,IV}}_4\text{O}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$] (Eary and Rai, 1987; Feng *et al.*, 2006; Johnson and Xyla, 1991; Kim *et al.*, 2002; Silvester *et al.*, 1995; Weaver *et al.*, 2002).



Oxidizing capacities of manganese (hydr)-oxide species differ according to their physico-chemical and surface properties, like pH_{PZC} , Mn valence and the degree of crystallinity. Kim *et al.* (2002) performed several batch experiments during 12 h, in pH 4 and 7 solutions containing different manganese (hydr)-oxides and dissolved Cr(III) species at initial concentrations of 0.4-

0.8 g L⁻¹ and 200 μmol L⁻¹, respectively. The decrease of the Cr(III)-oxidizing capacity of manganese (hydr)-oxides can be classified as follows: birsenite > todorokite > lithiophorite > pyrolusite. However, these results contrast a bit with the ones obtained by Weaver and Hochella (2003) in quite similar experimental conditions: birsenite > hausmanite >> romanechite > cryptomelane >> manganite ~ pyrolusite >> lithiophorite. At higher concentrations of Cr(III) (4 mmol L⁻¹) and manganese (hydr)-oxides (20 g L⁻¹) and at lower pH (pH = 4.5), the Cr(III)-oxidizing capacities of manganese (hydr)-oxides are found to change as follows: birsenite > cryptomelane > todorokite > hausmanite (Feng *et al.* (2007)). Overall, the most reactive Mn-precipitate towards Cr(III) remains birsenite, whereas the less reactive ones are lithiophorite and pyrolusite.

The difference in the Cr(III)-oxidizing capacities is related to the structure of the manganese (hydr)-oxides, especially the degree of cristalinity (Kim and Moon, 1998)], and to a lesser extent, to the valence of manganese and the surface charge of manganese (hydr)-oxides. Oxidation of Cr(III) by manganite, lithiophorite and pyrolusite is observed, although the surface sites of these manganese (hydr)-oxides are positive (*i.e.*, pH_{PZC} < pH; see section 6). Indeed, the complexation between the cationic Cr(III) species [existing for pH < 5] and the positive surface sites of manganese (hydr)-oxides species is theoretically defavorable due to the charge repulsion. The sorption mechanism onto manganese (hydr)-oxides still remains unclear (Feng *et al.*, 2006). In addition to the valence of manganese, Nico and Zamoski (2000) clearly demonstrated the importance of Mn(III) availability in birsenite on the oxidation rate of Cr(III), while performing experiments in N₂-sparged solutions (pH 3-6) in presence of birsenite and dissolved Cr(III) at initial concentrations of 0.1 g L⁻¹ and 50 μmol L⁻¹, respectively. These authors have also shown at a concentration of 1 mmol L⁻¹ that pyrophosphate (P₂O₇⁴⁻), which is a powerful complexing agent of Mn(III) [log K = -20, (Klewicki and Morgan, 1998)], was able to inhibit the oxidation of Cr(III) by Mn(III) present on birsenite. The inhibition rate of Cr(III) oxidation due to the formation of Mn^{III}HP₂O₇ increases as a function of the pH, and is equal to 35, 75, 80 and 90 % at pH 3, 4, 5 and 6, respectively.

The oxidation of Cr(III) by (hydr)-oxides occurs following three main steps: (i) sorption of aqueous Cr(III) species onto a surface site of manganese (hydr)-oxydes; (ii) electron transfer leading to the generation of Cr(VI) and Mn(II); and (iii) desorption of the reaction products, *i.e.* dissolved Cr(VI) and Mn(II) (Richard and Bourg, 1991). However, there is still a lack of information on the reactional mechanisms, particularly concerning the Cr(III) sorption [for more details, see Banerjee and Nesbitt (1999), Fendorf *et al.* (1992), Manceau and Charlet

(1992) and Silvester *et al.* (1995)]. Generally, the reaction kinetics are initially fast whatever the manganese (hydr)-oxide, then slow down significantly due to the passivation of the (hydr)-oxide surface for $\text{pH} > 4.5$ (see next paragraph). For instance, at $\text{pH} 4$, with initial concentrations of manganite [$\gamma\text{-Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$] and $\text{Cr}(\text{III})$ respectively fixed at 0.03 g L^{-1} and $0.5 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$, half of the $\text{Cr}(\text{III})$ is oxidized within the first 50 s of reaction, whereas oxidation is complete approximately at 80 % for 180 s (Johnson and Xyla, 1991).

Passivation of the manganese-(hydr)-oxide surface stems from various factors. At $\text{pH} > 5$, the formation of $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ precipitate onto the oxide surface inhibits further redox reactions. The precipitate coating also acts as an efficient sink for soluble $\text{Cr}(\text{III})$ species (see section 3.1.4) and forms a physical barrier between dissolved $\text{Cr}(\text{III})$ and the reactive manganese-(hydr)-oxide surface (Fendorf, 1995). In aquatic environments, other abiotic processes can also limit the oxidation of $\text{Cr}(\text{III})$ to $\text{Cr}(\text{VI})$: (i) competition between trace metals, *e.g.* Cd, Co, Cu, Pb and Zn, for sorption onto manganese-(hydr)-oxides; (ii) formation of surface precipitates onto manganese (hydr)-oxides, *e.g.* aluminum and iron (hydr)-oxides at $\text{pH} \geq 4$, calcite, and/or organic matter coating (Fendorf *et al.*, 1993; Gorny *et al.*, 2015; Sass and Rai, 1987); (iii) specific dissolution of $\text{Mn}(\text{III})$ mineral phase and/or surface complexation of surface $\text{Mn}(\text{III})$ sites by various ligands, *e.g.* citrate, EDTA, pyrophosphate and siderophore (Klewicki and Morgan, 1998; Klewicki and Morgan, 1999; Kostka *et al.*, 1995; Trouwborst *et al.*, 2006); and (iv) reductive dissolution of manganese precipitates under anoxic conditions by $\text{Fe}(\text{II})$ (Burdige *et al.*, 1992) and HS^- (Burdige and Nealson, 1986).

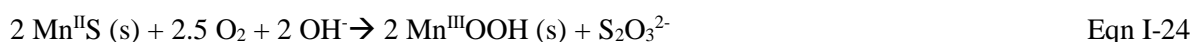
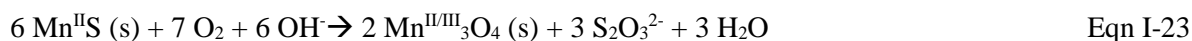
The oxidation rate of chromium by manganese (hydr)-oxides in aquatic environments also depends on the initial speciation of $\text{Cr}(\text{III})$. Results from batch experiments with soil fraction containing manganese (hydr)-oxides indicate that the $\text{Cr}(\text{VI})$ production decreases according to the following initial form of $\text{Cr}(\text{III})$: freshly-precipitated $\text{Cr}(\text{OH})_3 > \text{Cr-citrate complex} > \text{aged-precipitated } \text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ in citrate} > \text{aged-precipitated } \text{Cr}(\text{OH})_3$ (James and Bartlett (1983b). Dai *et al.* (2009) supplemented these results by adding other $\text{Cr}(\text{III})$ precipitates: their stability towards the oxidation by manganese oxides was found to decrease as follows: $\text{Cr}(\text{OH})_3 > \text{CrFe}(\text{OH})_6 > \text{CrPO}_4$.

The complexation of $\text{Cr}(\text{III})$ by organic matter is kinetically slow and pH -dependant (Dai *et al.*, 2009; Gustafsson *et al.*, 2014). However, organometallic species are generally more stable and resistant to oxidation than the hydrolysed forms of dissolved $\text{Cr}(\text{III})$ (Johnson and Xyla, 1991). For instance, using voltammetric measurements with diethylene triamine pentaacetic acid

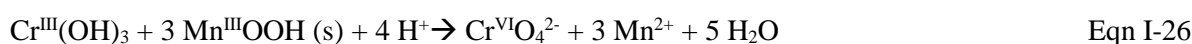
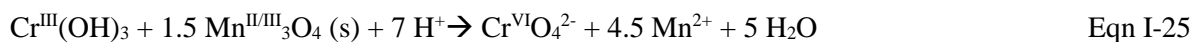
(DTPA) as a Cr(III)-complexing agent, Li and Xue (2001) observed that the organic complex of Cr(III) was most recalcitrant to oxidize.

C. The role of manganese cycling in surface sediments

Under anoxic conditions, the reduction of manganese (hydr)-oxides results in the formation of dissolved Mn^{2+} and Mn(II) precipitates, such as rhodocrosite ($Mn^{II}CO_3$; pKs = 9.3), manganese phosphate [$Mn_3(PO_4)_2$; pKs = 22], and to a lesser extent in sulfidic sediments, manganese sulfides ($Mn^{II}S$) (pKs = 11.6 for pink $Mn^{II}S$ and pKs = 12.6 for green $Mn^{II}S$) (Charlot, 1983). Mn(II) can also be included in other minerals, such as calcite solid-solution $Ca_{1-x}Mn_xCO_3$ (with $0 < x < 1$) (Billon *et al.*, 2002). During resuspension of anoxic sediments in aerobic water column related to boat traffic, dredging, bioturbation or flood events, oxygenation promotes changes in manganese speciation. For instance, the oxidation of $Mn^{II}S$ by dissolved oxygen results in the formation of hausmanite ($Mn_3^{III}O_4$) and manganite ($Mn^{III}OOH$) as illustrated in Eqn I-23 and I-24.



The redox transformations of $Mn^{II}S$ to mixed valence Mn(II/III) (hydr)-oxides at $pH > 7$ cause subsequently the oxidation of Cr(III) (Eqn I-26 and I-27).



Wadhawan *et al.* (2015) highlighted the existence of such phenomena by carrying out batch experiments in N_2 -sparged buffer solutions (pH 5-8) in the presence of $Mn^{II}S$ suspension and Cr(VI) at initial concentrations of 1 g L^{-1} and $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. After complete reduction of Cr(VI) to Cr(III) by sulfides ($t = 50 \text{ h}$), the mixture was exposed to oxygen for 150 h. The production of Cr(VI) was shown to be highly pH dependant: 8.5, 2, not detected and $0.5 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ at pH 5.2, 6.2, 7.1 and 8, respectively. For $pH < 7$, the oxidation of Mn(II) by dissolved oxygen is strongly limited. In the absence of manganese (hydr)-oxides or dissolved Mn(III), it is unlikely that Cr(III) can be oxidized. More probably, sulfur species (despite not clearly identified) have oxidized Cr(III) to Cr(VI). The re-occurrence of Cr(VI) production at $pH > 7$ was, in the present case, rather attributed to the oxidation of Cr(III) by mixed valence Mn(II/III) (hydr)-oxydes, as no dissolved Mn(II) was detected in the solution. In addition, Namgung *et al.* (2014) performed several batch experiments at pH 7-9 during 21 days under oxic conditions in

the presence of amorphous $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ and dissolved $\text{Mn}(\text{II})$ at initial concentrations of 1 g L^{-1} and $50 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. The concentration of $\text{Cr}(\text{VI})$ increased with increasing pH: non detected, 1.9-2.3, 4.3 and 7.2-8.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at pH 7, 8, 8.5 and 9, respectively. The suspected oxidative process involving dissolved Mn^{2+} is divided in 5 steps: (i) sorption of dissolved $\text{Mn}(\text{II})$ onto the surface sites of $\text{Cr}(\text{III})$ hydroxides; (ii) surface oxidative precipitation of sorbed $\text{Mn}(\text{II})$ by the dissolved oxygen, thus leading to a mixed valence $\text{Mn}(\text{III/IV})$ -solid phase ; (iii) sorption of dissolved $\text{Cr}(\text{III})$ at trace levels on surface sites of the $\text{Mn}(\text{III/IV})$ -solid phase; (iv) oxidation of $\text{Cr}(\text{III})$ to $\text{Cr}(\text{VI})$ and generation of Mn^{2+} ; and (v) desorption of $\text{Cr}(\text{VI})$ and $\text{Mn}(\text{II})$ from the surface. The oxidative process is certainly limited by the redox stability of $\text{Mn}(\text{II})$ at $\text{pH} < 8$ in the absence of $\text{Mn}(\text{II})$ -oxidizing bacteria or catalysts such as iron hydroxydes (Davies and Morgan, 1989; Diem and Stumm, 1984; Morgan, 2005)]. Moreover, the low amount of anionic surface sites on $\text{Cr}(\text{III})$ hydroxides [$\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 8$ (Kosmulski, 2011); see section 6] must be defavorable to the sorption of cationic $\text{Mn}(\text{II})$ species.

D. Bacterial activity

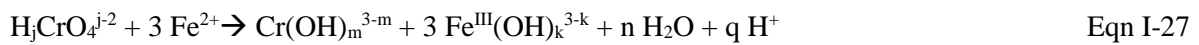
Few studies have been undertaken to the biological oxidation of $\text{Cr}(\text{III})$. For instance, in oxic to suboxic conditions, $\text{Mn}(\text{II})$ -oxidizing bacteria, *e.g.* *Bacillus* sp. Strain SG-1 (Murray and Tebo, 2007) and *Pseudomonas putida* (Murray *et al.*, 2005), were identified to indirectly promote the oxidation of $\text{Cr}(\text{III})$ to $\text{Cr}(\text{VI})$ although the reaction mechanisms are unresolved. Bacterial oxidation of $\text{Mn}(\text{II})$ to $\text{Mn}(\text{IV})$ (hydr)-oxides occurs as a sequence of two enzymatically- mediated one-electron transfer reactions (Webb *et al.*, 2005), the enzyme- $\text{Mn}(\text{III})$ intermediate being the potential $\text{Cr}(\text{III})$ oxidant (Murray and Tebo, 2007).

4.3.2. Reduction of Cr(VI)

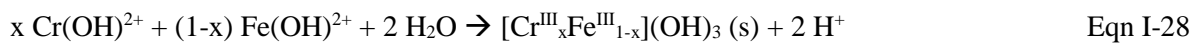
The reduction process of $\text{Cr}(\text{VI})$ to $\text{Cr}(\text{III})$ is mainly effective in the presence of $\text{Fe}(\text{II})$, HS^- , natural organic matter and bacteria (Cheung and Gu, 2007; Kim *et al.*, 2001; Schlautman and Han, 2001; Wittbrodt and Palmer, 1996). $\text{Mn}(\text{II})$ and NH_4^+ are not considered as relevant $\text{Cr}(\text{VI})$ -reducing agents in aquatic environment. The reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ is more effective in the soluble forms, whereas the solubility of $\text{Cr}(\text{VI})$ can be a limiting factor towards redox reactions in sediments, since its dissolved concentrations depend on various elements in pore waters, especially $\text{Ba}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{K}(\text{I})$ and $\text{Sr}(\text{II})$ (Baron *et al.*, 1996; Buerge and Hug, 1999; Kimbrough *et al.*, 1999; Olazabal *et al.*, 1997).

A. Fe(II)

As presented in Eqn I-27, the reduction of Cr(VI) to Cr(III) by dissolved Fe(II) under anoxic conditions occurs in two main steps: (i) three successive electron transfers changing progressively the oxidation state of Cr from +VI to +III; and (ii) production of Cr(III) and Fe(III). For pH ranging from 5 to 9, the Cr(III) production increases with pH due to the increase of the reduction strength of Fe(II) (Buerge and Hug, 1997; Pettine *et al.*, 1998b; Schlautman and Han, 2001; Sedlak and Chan, 1997). In anoxic solutions containing Cr(VI) and Fe(II) at initial concentrations of 20 and 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively, the consumption of Cr(VI) was completed within about 6 days at pH 4, and within 1 day at pH 7.2 (Schlautman and Han, 2001).



where j , k , n , m and q indexes denote the speciation of the possible hydrolyzed species, with $j = 0$ to 2, $k = 0$ to 4, $n = 4 - (3k + m)$ and $q = j - (3k + m + 2n)$. The production of Cr(III) and Fe(III) species results in the precipitation of both separate hydroxide precipitates and solid solution of chromic-ferric hydroxides (Eqn I-28), depending on the pH values as well as Cr(III) and Fe(III) speciation.



with $0 < x < 1$.

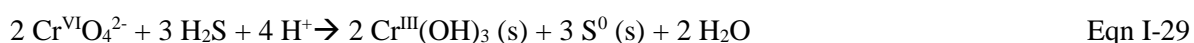
In sediments, numerous recognized Cr(VI)-reducing mineral phases containing Fe(II) are present, such as biotite (Chon *et al.*, 2006), green rust (Legrand *et al.*, 2004; Loyaux-Lawniczak *et al.*, 2000; Skovbjerg *et al.*, 2006), magnetite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$] (Peterson *et al.*, 1997b), ilmetite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$] (White and Peterson, 1996) and siderite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$] (Erdem *et al.*, 2004). In addition, surface reaction of Fe(II)-bearing minerals such as calcite (CaCO_3) (Chakraborty *et al.*, 2010), hematite ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$) (Buerge and Hug, 1997), goethite ($\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$) (Eary and Rai, 1989), and phyllosilicates -including chlorite, corrensite and montmorillonite- (Brigatti *et al.*, 2000; Scheinost *et al.*, 2008) can also contribute to the reduction of other redox sensitive trace elements, *e.g.*, As(V), Cr(VI), Sb(V), Se(IV), U(VI). Buerge and Hug (1999) showed that the reduction kinetic of Cr(VI) by Fe(II)-containing minerals decreases as follows: goethite ~ ferrihydrite >> montmorillonite > kaolinite ~ quartz >> alumina.

Under oxic conditions (cases encountered particularly at the water-sediments interface, through bioturbation and when resuspension events occur), dissolved oxygen is able to actively oxidize Fe(II) to Fe(III) (Appelo and Postma, 2005) resulting in, to a lower extent, to the production of

Cr(III) (Morgan and Lahav, 2007). The reaction kinetic decreases with increasing pH. For instance, the conversion of Fe(II) into Fe(III) takes several days at pH < 5, against less than 1 min at pH 7 (Appelo and Postma, 2005).

B. Sulfides

Dissolved sulfides are able to reduce Cr(VI) to Cr(III) by three successive electron transfer steps. Elemental sulfur is considered as the main reaction product in absence of dissolved oxygen, as shown in Eqn I-29. To evaluate the pH dependence of this reaction, Kim *et al.* (2001) performed several experiments in N₂-sparged phosphate buffer solutions (pH 6.6-7.3) containing Cr(VI) and S(-II) with initial concentrations of 20 μmol L⁻¹ and 200-800 μmol L⁻¹, respectively. The half-concentration was reached in less than 5, 10 and 30 min at pH 6.6, 7 and 7.3, respectively. The difference of kinetic rates are explained by a higher reactivity of H₂S compared to HS⁻ (pK_a = 7).

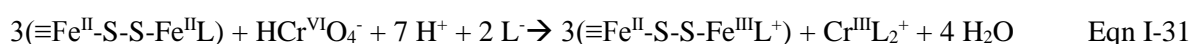


Lan *et al.* (2005) observed in anaerobic conditions that the production of elemental sulfur during Cr(VI) reduction subsequently improved the rate of Cr(III) production. The extent of Cr(VI) reduction was 69 % in 21-min period ([Cr(VI)]₀ = 40 μmol L⁻¹, [S(-II)]₀ = 800 μmol L⁻¹, pH 7.6), whereas it was totally accomplished in 11-min period once elemental sulfur generated. External addition of elemental sulfur gave similar results: the time for a complete Cr(VI) reduction ([Cr(VI)]₀ = 40 μmol L⁻¹) at pH 7.6 decreased from more than 32 min to 12 min when 80 μmol L⁻¹ of elemental sulfur was added into the system at the beginning.

Cr(VI) complexation by divalent cations (Me^{II}Cr^{VI}O₄) can change its own redox reactivity towards sulfides. Pettine *et al.* (1998a) observed an increase of Cr(III) production in the presence of the following divalent metals at μM levels: Ni > Pb > Cu > Cd. To a lower extent, Mn(II) and Mg (at mmol L⁻¹) have also significant effects on the reduction of Cr(VI) by sulfides. Oxygen affects the reaction by oxidizing mainly S⁰ and to a lesser extent S(-II): the half-time of Cr(VI) reduction is 25 min in anaerobic conditions ([Cr(VI)]₀ = 40 μmol L⁻¹, [S(-II)]₀ = 800 μmol L⁻¹, pH = 7.6) against 35 min in oxic conditions with [O₂]₀ = 63 μmol L⁻¹ (Pettine *et al.*, 1998a). These results show that the reduction of Cr(VI) still occurs in oxic conditions, even if it is slightly limited.

Various sulfide minerals naturally present in sediments are reported to be reductant agents for Cr(VI), *e.g.* amorphous iron and manganese sulfides (Patterson *et al.*, 1997; Wadhawan *et al.*,

2015), mackinawite [Fe₉S₈] (Mullet *et al.*, 2004) and pyrite [Fe^{II}S₂] (Doyle *et al.*, 2004). At pH > 5, iron sulfides must be considered as reservoirs of Fe(II) and S(-II) due to a low dissolution. Their remobilization can be however very limited due to surface passivation by Fe(III) and Cr(III) reaction products (Lin and Huang, 2008; Mullet *et al.*, 2004; Rickard, 2006). Organic ligands can improve the reduction of Cr(VI) by: (i) removing surface oxides via the formation of soluble organo-metallic complexes; and (ii) eventually enhancing the reductive capacity of sulfide minerals by forming new surface sites depending on the nature of the Fe^{II}L⁺ complexes (Eqns I-30 and I-31). For example, (Kantar *et al.*, 2015) observed that the efficiency of organic ligands (L⁻) on Cr(VI) consumption in the presence of pyrite decreases as follows: citrate ≥ oxalate ~ tartrate > EDTA > salicylate ~ no organic ligands.



C. Particulate organic matter

Particulate organic matter (POM) is a significant reservoir of electron donors, which are able to reduce Cr(VI) to Cr(III) (Wittbrodt and Palmer, 1995; Wittbrodt and Palmer, 1997). However, the kinetic of the reactions are much lower than for reduction reactions where Fe(II) or S(-II) are involved. Half-life of Cr(VI) ranges from several hours to several hundred hours with increasing pH in the presence of POM (Figure I-10), while Fe(II) and S(-II) reduce totally Cr(VI) over a period of hours to few days (Kim *et al.*, 2001; Schlautman and Han, 2001). Considering the natural pH range (5-9), it is unlikely that POM acts as a powerful reducing agent in sediments, even if clays (Deng *et al.*, 2003), Fe(III) (Wittbrodt and Palmer, 1996) or eventually Mn(II) (Kabir ud *et al.*, 2000; Tian *et al.*, 2010) can be able to catalyze of reduction.

D. Bacterial activity

Biotic reduction of Cr(VI) to Cr(III) is observed either through detoxification or dissimilatory reduction [see for more details Cheung and Gu (2007) and Barrera-Díaz *et al.* (2012)]. Numerous Cr(VI)-reducing bacteria have been identified in oxic and/or anoxic environments, *e.g.*: *Achromobacter* Ch1 (Ma *et al.*, 2007), *Agrobacterium radiobacter* EPS-916 (Llovera *et al.*, 1993), *Enterococcus gallinarum* (Sayel *et al.*, 2012), *Escherichia coli* ATCC 33456 (Shen and Wang, 1993), *Leucobacter* sp. CRB1 (Zhu *et al.*, 2008), *Pannonibacter phragmitetus* LSSE-09 (Xu *et al.*, 2011) and *Pseudomonas fluorescens* LB300 (DeLeo and Ehrlich, 1994). Microbial reduction of Cr(VI) often produces both insoluble Cr^{III}(OH)₃

precipitates and soluble organo-Cr(III) complexes (Cheng *et al.*, 2010). These complexes are relatively stable over time due to slow ligand exchange processes, conferring a better stability to Cr(III) in pore waters than what can be thermodynamically predicted (Beck *et al.*, 2008; James and Bartlett, 1983a; Remoundaki *et al.*, 2007).

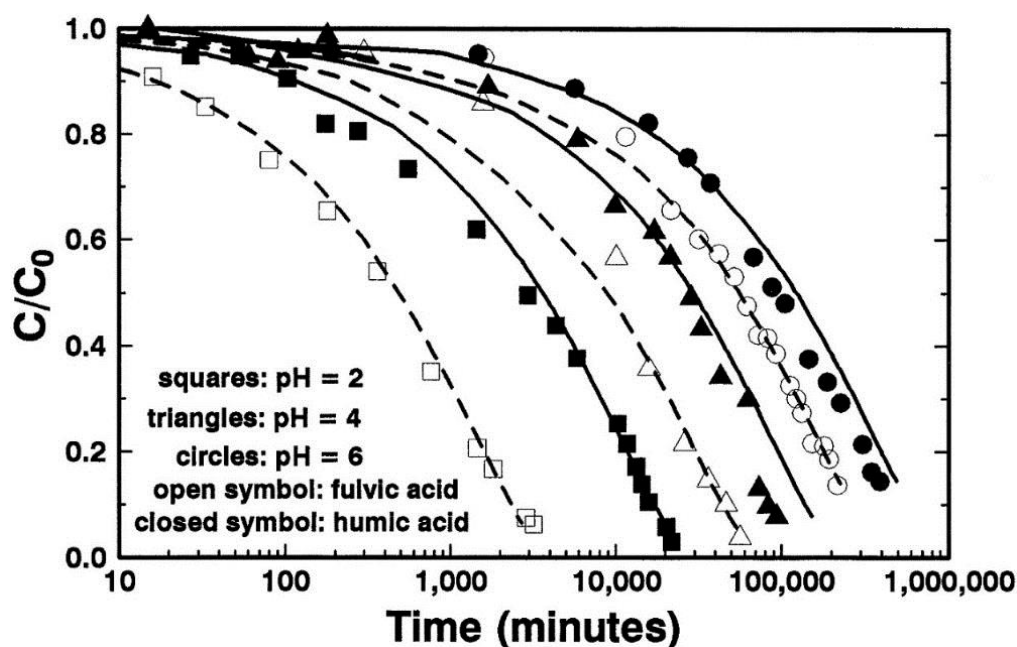


Figure I-10: Reduction of Cr(VI) by soil fulvic acids (open symbols) and humic acids (closed symbols) at pH = 2, 4, and 6. Experimental conditions were: $[Cr(VI)]_0 = 0.02 \text{ mmol L}^{-1}$, $[soil \text{ substance}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $I = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ (adjusted with LiCl). Reprinted from Wittbrodt and Palmer (1996).

4.4. Reaction of dissolution/precipitation

The solubility of Cr in pore waters can be partly controlled by the formation of several precipitates, as pore waters can contain dissolved species in high proportions (sometimes $> \text{mg L}^{-1}$). Precipitation/dissolution reactions of Cr have been studied extensively [see, for example Fendorf (1995), Kimbrough *et al.* (1999), Rai *et al.* (1989) and Richard and Bourg (1991)].

Cr(VI) forms moderately soluble precipitates with various elements such as Ag, Al, Ba, Ca, Cu, K, Fe, Pb, Zn. However, in most of the cases, their concentrations in pore waters are too low to reach the solubility product of the precipitates (Baron and Palmer, 1996; Baron *et al.*, 1996; Kimbrough *et al.*, 1999). Generally, only $BaCr^{VI}O_4$, $KFe^{III}_3(Cr^{VI}O_4)_2(OH)_6$, $KFe^{III}(Cr^{VI}O_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Fe^{III}OHCr^{VI}O_4 \cdot 2Fe^{III}(OH)_3$ and/or $SrCr^{VI}O_4$ may precipitate in sediments. Cr(VI) can be also incorporated in several precipitates, such as allophanes (Opiso *et al.*, 2009), $CaCO_3$ (Hua *et al.*, 2007; Tang *et al.*, 2007) or $BaSO_4$ (Meldrum *et al.*, 1943), contributing to decrease the solubility of Cr(VI) in sediment pore waters.

Amorphous $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$, crystalline $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and eskolaite [$\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$] are the main Cr(III) precipitates in pore waters for pH ranging from 5 to 12 (Rai *et al.*, 1989). However, numerous iron-containing chromium co-precipitates can rather form in sediments: amorphous hydroxides [$\text{Cr}^{\text{III}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{OH})_3$], goethite-bracewellite solid-solution [$\text{Cr}^{\text{III}}_x\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}\text{OOH}$], hematite-eskolite solid-solution [$\text{Fe}^{\text{III}}_x\text{Cr}^{\text{III}}_{2-x}\text{O}_3$], donatite [$(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}, \text{Zn})(\text{Cr}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Al})\text{O}_4$], ferrous chromite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$], and heideite [$(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cr}^{\text{III}})_{1-x}(\text{Ti}, \text{Fe}^{\text{II}})_x\text{S}_4$] (Charlet and Manceau, 1992; Nriagu *et al.*, 1993; Peterson *et al.*, 1997a; Richard and Bourg, 1991). The occurrence of such co-precipitates mainly depends on the redox conditions, with a prevalence of Cr(III)/Fe(II) compounds under reducing conditions. It is worth mentioning that, during early diagenetic processes in surface sediments, the reductive dissolution of iron plays a key role on the mobility of Cr(III). For example, Scholz and Neumann (2007) demonstrated that the reduction of Fe(III) hydroxides leads for a short time to an increase of dissolved Cr(III) species. Complexation of Cr(III) with dissolved organic matter both during the mineralization of particulate organic matter in sediments (Gustafsson *et al.*, 2014; Saputro *et al.*, 2014) and through bacterial activity itself (Kantar *et al.*, 2011; Puzon *et al.*, 2008) can also increase the solubility of Cr(III) in pore waters.

4.5. Reactions of adsorption

Adsorption reactions strongly depend on the chromium oxidation state, since the charge of Cr(III) and Cr(VI) species can be opposite according to the pH values encountered in sediments. Sorption mechanisms are usually described as non-specific (outer-sphere surface complexation) and specific adsorption (inner-sphere surface complexation). Note that the sphere of hydration is only maintained for the non-specific adsorption. Outer-sphere complexes are characterized by electrostatic interactions, which are less stable than the covalent bindings of inner-sphere surface complexes (Bradl, 2004). As presented in Table I-4, Cr(III) forms inner-sphere surface complexes whatever the solid phase involved. The complexation mechanism is probably divided into two main steps: (i) an outer-sphere surface complexation between Cr(III) and the adsorbent ; and (ii) the evolution with the time of the binding to an inner-sphere surface complex (Csobán *et al.*, 1998). Sorption mechanisms of Cr(VI) differ according to the mineral surface. For instance, iron (hydr)-oxides involve inner-sphere surface complexation whereas aluminum (hydr)-oxides involve outer-sphere surface complexation (Ajouyed *et al.*, 2010; Grossl *et al.*, 1997). The whole set of these processes are summarized in Figure I-11.

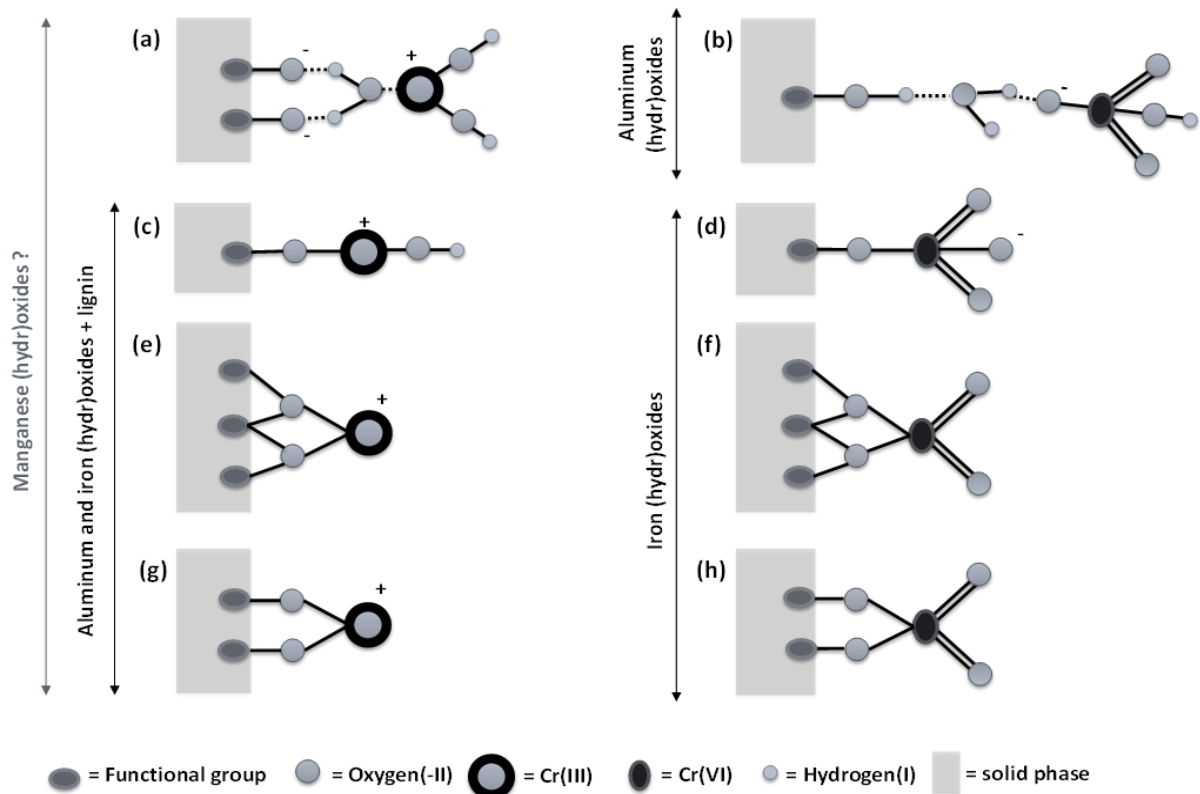


Figure I-11: Schematic representation of Cr(III) and Cr(VI) configurations onto the surface of solids present in surface sediments: (a, b) outer-sphere surface complexation; (c, d) mononuclear monodentate inner-sphere surface complexation; (d, e) mononuclear bidentate inner-sphere surface complexation; (g, h) binuclear bidentate inner-sphere surface complexation

4.5.1. Sorption onto mineral surfaces

The characteristics of minerals, *i.e.* their nature, degree of crystallinity and surface charge, as well as pH and competing ions are able to change the distribution of Cr(III) and Cr(VI) between the liquid and solid phases. Mineral surfaces are considered as amphoteric with the existence of a point of zero charge (PZC). For instance, the surface of hydroxyl groups is positively charged when the pH values are below pH_{PZC} , and negatively charged when pH values are above pH_{PZC} . This surface reaction is described by Equations I-32 and I-33, where $\equiv\text{X}$ corresponds to an active surface site:



pH_{PZC} values of minerals commonly found in sediments (see Figure I-12), allow for defining the surface charge of these minerals as a function of the pH.

Table I-4: Sorption mechanisms between inorganic chromium species and some solid phases. Abbreviations: ESR: Electron Spin Resonance and Electron Spin-echo Spectroscopies; XAS: X-ray Adsorption Spectroscopy; DRIFT: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform; Δ IS: change in Ionic Strength ; PJRE: Pressure-Jump Relaxation Technique.

Inorganic species	Adsorbent	[sorbent] ₀ g L ⁻¹	[Cr] ₀ M	Experimental pH	Method used					Complexation mode		Remarks	References
					ESR	XPS	DRIFT	Δ IS	PJRE	inner-sphere	outer-sphere		
Cr(III)	silica	10	4 10 ⁻⁵	3.5-6.3				x		x	(x)	Inner-sphere complexation requires time	(Csobán <i>et al.</i> , 1998)
	silica		5 10 ⁻⁶	5-6		x	x			monodentate		Formation of γ -CrOOH	(Fendorf and Sparks, 1994)
	goethite		10 ⁻³ -10 ⁻⁷	4		x				x		Formation of α - and γ -MeOOH, with Me = Fe or/and Cr	(Charlet and Manceau, 1992)
	γ -Al ₂ O ₄	40	3 10 ⁻³	3-5				x	x	x		Precipitation or sorption as a function of [Cr]	(Chang <i>et al.</i> , 1994)
	γ -Al ₂ O ₄	10	0.5-3 10 ⁻³			x				x		Slow dissociation of organic-Cr(III) complexes leading to inner-sphere complexes between Cr(III) and γ -Al ₂ O ₄	(Karthein <i>et al.</i> , 1991)
	lignin	5	5 10 ⁻⁵					x		x			
Cr(VI)	hematite	4	10 ⁻⁴	2-10				x		x			(Ajouyed <i>et al.</i> , 2010)
	goethite	4	10 ⁻⁴	2-10				x		x			(Ajouyed <i>et al.</i> , 2010)
	α -alumina	4	10 ⁻⁴	2-10				x			x		(Ajouyed <i>et al.</i> , 2010)
	Al hydroxides	2	10 ⁻⁴ -0.2	6				x			x		(Álvarez-Ayuso <i>et al.</i> , 2007)
	γ -Al ₂ O ₄	10	10 ⁻³	4-9				x			x		(Elzinga <i>et al.</i> , 2009)
	goethite	1.6	7 10 ⁻⁶	3-9				x		x			(Weerasooriya and Tobschall, 2000)
	goethite	10	2-5 10 ⁻³	5-6		x				mono-/bi-dentate			(Fendorf <i>et al.</i> , 1997)
goethite	10	0.5-2 10 ⁻³	6.5-8				x	x	mono-/bi-dentate			(Grossl <i>et al.</i> , 1997)	

Two separate groups of minerals are noticed: (i) minerals with negative surface charges including aluminosilicates, quartz, pyrite and vivianite; and (ii) minerals with mixed surface charges like amorphous iron sulfides, calcite, hydroxyapatite, (hydr)-oxides, malinawite, rhodocrosite and siderite. Cationic Cr(III) species, especially $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})^{2+}$ and $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_2^+$, better adsorb onto anionic sites of minerals belonging to the first group like aluminosilicates (Abollino *et al.*, 2003; Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez, 2003; Khan *et al.*, 1995).

Sorption efficiency decreases with the formation of organo-Cr(III) complexes (Takahashi *et al.*, 1999). For instance, Abollino *et al.* (2003) showed a decrease of sorption of Cr(III) up to 70 % after addition of organic ligands [ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA), tartaric acid, oxalic acid; pH 5.5; $[\text{Cr}(\text{III})]_0 = 10^{-4}$ M; $[\text{ligand}]_0 = 10^{-3}$ M]. Puzon *et al.* (2008) also observed during leaching experiments that the elution of Cr(III) was enhanced because of the formation of complexes with organic ligands in the following order: citrate-Cr(III) > malate-Cr(III) >> histidine-Cr(III) >> Cr(III) (pH 6.8; $[\text{organo-Cr}(\text{III})]_0 = [\text{Cr}(\text{III})]_0 = 2 \text{ mmol L}^{-1}$). The sorption mechanisms of dissolved $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ remain unclear, but precipitation rather control the fate of this neutral species.

Adsorption processes between the ionic Cr species and minerals with mixed surface charge are however less clear to assess in natural pH range (Figure I-12). Amorphous minerals have commonly a higher pH_{PZC} than the crystallized ones, and numerous specific studies clearly support this trend, *e.g.* for hydroxyapatites (Smičiklas *et al.*, 2005) and (hydr)-oxides (Anderson and Benjamin, 1985; Kim and Moon, 1998; Yang *et al.*, 2007). In surface sediments containing an important fraction of amorphous minerals, positive surface sites can promote the sorption of anionic species of Cr(VI), *i.e.* $\text{HCr}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$, $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$. Figure I-13 shows the sorption capacity of these species by various precipitates as a function of the pH. The sorption capacity for Cr(VI) decreases as follows with the precipitates: amorphous iron (hydr)-oxides > crystallized iron (hydr)-oxides > Al_2O_3 >> kaolinite > montmorillonite. In addition, the sorption of Cr(VI) tends to increase with decreasing pH. Above $\text{pH} \geq 9$, Cr(VI) species desorb quantitatively and turn into soluble anions. Obviously, the adsorption of Cr(VI) is favored onto minerals holding high pH_{PZC} values, so that early diagenetic processes involving a decrease in pH [up to 2 units (Lesven *et al.*, 2008)], participate to the mobility decrease of Cr(VI) in sediments.

Several anionic or neutral competing species found in pore waters with concentrations ranging between μM and mM can enhance the mobility of Cr(VI). Experiments performed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ showed that Cr(VI) adsorption drastically decreases in the presence of competing anions in the following order: $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ > $\text{Se}^{\text{IV}}\text{O}_3^{2-}$ > $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ > SO_4^{2-} (Wu *et al.*, 2000). Adsorption on iron

hydroxides can even be suppressed in presence of CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and H_4SiO_4 (Villalobos *et al.*, 2001; Zachara *et al.*, 1987). Finally, the presence of these competing species, inherent in pore waters, increases the mobility of Cr(VI) in sediments.

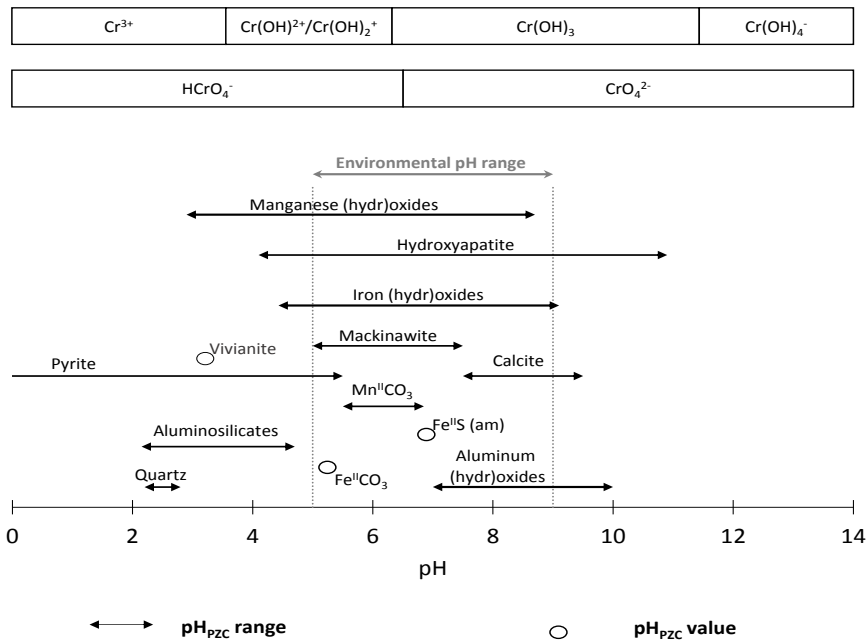


Figure I-12: Evolution of pH_{PZC} of frequent mineral phases present in sediments, including the predominance diagram of Cr speciation.

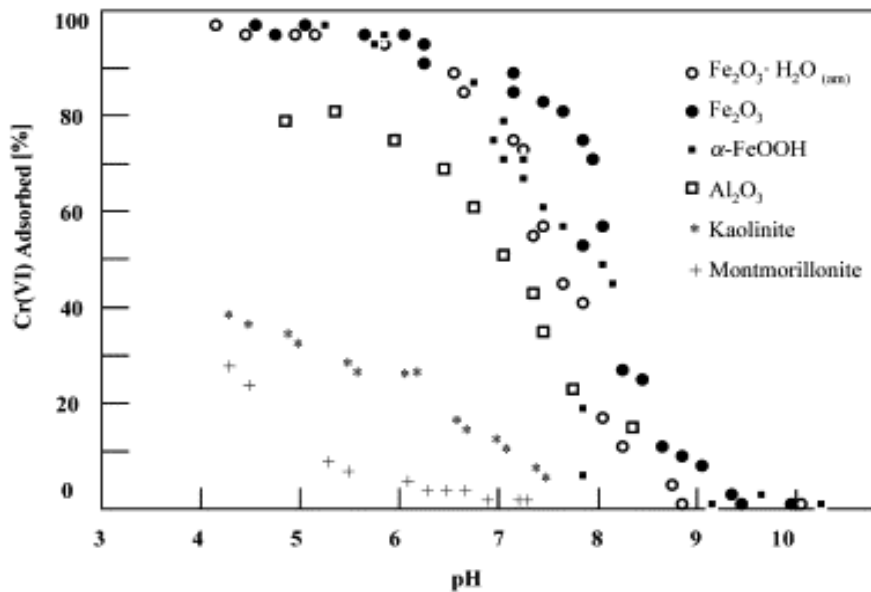


Figure I-13: Adsorption of Cr(VI) by various mineral phases for a fixed adsorption site concentration (results obtained by modelisation, for more details, see Rai *et al.* (1988)). Reprinted from Bradl (2004).

4.5.2. Sorption involving particulate organic matter

POM represents an important fraction in sediments. Its chemical and structural composition is highly variable and only partially characterized, *e.g.* aromaticity, elemental composition, nature and content of functional groups or molecular size (Kim *et al.*, 1990; Sutton and Sposito, 2005). The role of POM in the immobilization of chromium is non-negligible since it represents the second adsorbent phase (10-40 %) in sediments after aluminosilicates (Table I-3). However, studies dedicated to sorption of Cr onto organic solid phase are very limited because of the precipitation of Cr(III) under $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ for $\text{pH} \geq 5$ and/or the redox instability of Cr(VI) in acidic solutions (experimental pH value < 5) (Park *et al.*, 2008; Parsons *et al.*, 2002). The existence of direct interactions between Cr(III) and some functional groups, *e.g.* -OH, - $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, -COOH, - NH_2 and -SH are evidenced in numerous studies (Batista *et al.*, 2009; Brown *et al.*, 2000; Fukushima *et al.*, 1995; Nakayama *et al.*, 1981; Santosa *et al.*, 2008; Takahashi *et al.*, 1999), although the type of bindings has not been established yet. Few studies are related to the Cr(VI) sorption on POM. Two mechanisms of sorption can be eventually considered: (i) indirect sorption via a cationic bridge (formed, for example, with Al, Fe or Mn) between anionic Cr(VI) species and the negative surface charge of particulate organic matter (Redman *et al.*, 2002), and (ii) direct sorption between anionic Cr(VI) species and positively charged surface groups of organic solid phase (*e.g.* protonated amino groups) (Park *et al.*, 2008).

4.6. Conclusion about the sedimentary dynamics of chromium

In surface sediments, the behavior of Cr depends on both abiotic and biotic reactions, including complexation/decomplexation, sorption, precipitation/dissolution, redox and respiration reactions. The main mechanisms, which happen during early diagenesis, are summarized Figure I-14. It has been clearly shown that changes in Mn speciation, precipitation processes, Cr(VI)-reducing phases [ferrous and sulfide minerals, and also Fe(II)-bearing minerals], and bacterial activity are the key points for the speciation and dynamics of chromium in surface sediment.

Although the preservation of inorganic Cr species is difficult due to precipitation of Cr(III) or redox instability of Cr(VI), analytical and experimental efforts are still needed to better clarify some mechanisms affecting the Cr speciation in surface sediments, such as resolving chromium speciation linked to others parameters [Fe, Mn, S, etc.], identification of Cr(III)- and Cr(VI)-complexing functional groups of natural organic matter, elucidating the sorption [outer or inner sphere complexation] and oxidative mechanisms [repeated comparison of redox reactivity in

presence of Mn(III) at different concentrations] of Cr(III) with manganese (hydr)-oxides. The oxidative dissolution mechanisms of Cr(III) should be consolidated by additional studies focusing on: (i) the nature of the precipitates *e.g.* $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, $\text{MgCr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, $\text{Cr}^{\text{III}}\text{PO}_4$, $\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}\text{Cr}^{\text{III}}_x(\text{OH})_3$ with $0 < x < 1$; (ii) the ageing effect of Cr(III) minerals; (iii) the impact of anionic ligands on the dissolution kinetic rate of Cr(III); (iv) the impact of competing cations towards Cr^{3+} and Mn^{2+} possibly present in pore waters; and (v) the better understanding of the oxidative bacterial pathways. Complementary experiments should also be carried out on the redox reactivity of $\text{Me}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ species during reductive processes.

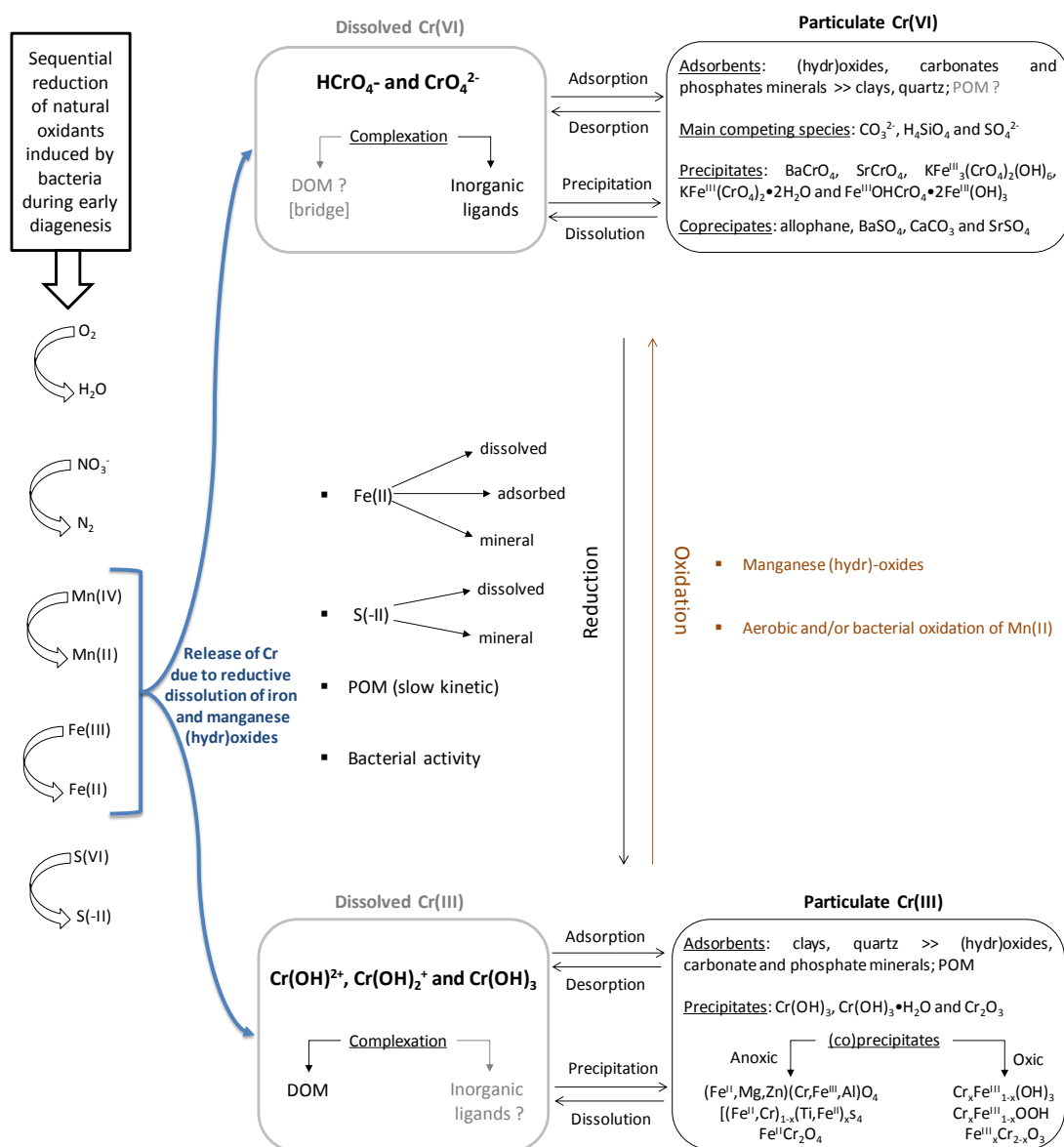


Figure I-14: Summary of chromium reactions in surface sediments during early diagenetic processes. Abbreviations: DOM: dissolved organic matter; POM: particulate organic matter.

5. Conclusion du chapitre 1

Les sédiments de surface constituent un milieu complexe où se déroulent de nombreuses réactions biogéochimiques. La dynamique sédimentaire du fer, du manganèse et du soufre régule les changements de spéciation redox de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de surface via différents processus d'oxydo-réduction. Les (hydr)-oxydes de manganèse constituent les principales phases minérales capables d'oxyder As(III) et Cr(III). L'oxydation d'As(III) en As(V) est également possible à la surface de la magnétite et de la ferrihydrite en présence de Fe(II) dissous. La présence des sulfures représente un facteur clé dans les processus réductifs d'As(V) et de Cr(VI), tout comme les espèces ferriques dissoutes et minérales pour Cr(VI) uniquement.

L'activité bactérienne contribue également aux changements de degrés d'oxydation de l'arsenic et du chrome. Ces inter-conversions redox attribuent à ces éléments une réactivité spécifique vis-à-vis des constituants des sédiments de surface, ce qui influence leur mobilité.

Dans les sédiments de surface où règne généralement un déséquilibre redox, intégrer les valeurs de potentiel redox dans un modèle thermodynamique ne permet pas de définir la spéciation réelle des différents constituants présents dans les phases dissoute et particulaire. Pour avoir une image plus représentative des transformations biogéochimiques se produisant dans les sédiments, il apparaît plus pertinent de déterminer expérimentalement la spéciation de chaque élément.

Mon travail de thèse s'inscrit dans cette démarche et les deux chapitres suivants sont dédiés à la présentation de développements analytiques dans le but de préciser le devenir de l'arsenic et du chrome, éléments sensibles aux conditions redox, au cours des processus de la diagenèse précoce.

Références bibliographiques

- Abollino O, Aceto M, Malandrino M, Sarzanini C, Mentasti E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research* 2003; 37: 1619-1627.
- Abu-Saba KE, Flegal AR. Chromium in San Francisco Bay: superposition of geochemical processes causes complex spatial distributions of redox species. *Marine Chemistry* 1995; 49: 189-199.
- Aggett J, Kriegman MR. The extent of formation of arsenic(III) in sediment interstitial waters and its release to hypolimnetic waters in Lake Ohakuri. *Water Research* 1988; 22: 407-411.
- Ajouyed O, Hurel C, Ammari M, Allal LB, Marmier N. Sorption of Cr(VI) onto natural iron and aluminum (oxy)hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 174: 616-622.
- Aller RC. Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation. *Chemical Geology* 1994; 114: 331-345.
- Alvarez-Ayuso E, Garcia-Sanchez A. Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clays and clay minerals* 2003; 51: 475-480.
- Álvarez-Ayuso E, García-Sánchez A, Querol X. Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating wastewaters on amorphous aluminium oxide. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 142: 191-198.
- Alves G, Magalhães JM, Salaün P, Van den Berg CM, Soares HM. Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta* 2011; 703: 1-7.
- Amstaetter K, Borch T, Larese-Casanova P, Kappler A. Redox Transformation of Arsenic by Fe(II)-Activated Goethite (α -FeOOH). *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 102-108.
- Anderson GL, Williams J, Hille R. The purification and characterization of arsenite oxidase from *Alcaligenes faecalis*, a molybdenum-containing hydroxylase. *Journal of Biological Chemistry* 1992; 267: 23674-82.
- Anderson LCD, Bruland KW. Biogeochemistry of arsenic in natural waters: the importance of methylated species. *Environmental Science & Technology* 1991; 25: 420-427.
- Anderson PR, Benjamin MM. Effect of silicon on the crystallization and adsorption properties of ferric oxides. *Environmental Science & Technology* 1985; 19: 1048-1053.
- Appelo CAJ, Postma D. *Geochemistry, groundwater and pollution*: CRC press, 2005.
- Apte AD, Tare V, Bose P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 128: 164-174.
- Apte AD, Verma S, Tare V, Bose P. Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials* 2005; 121: 215-222.
- Arai Y, Sparks DL, Davis JA. Arsenate Adsorption Mechanisms at the Allophane–Water Interface. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 2537-2544.
- Argos M, Kalra T, Rathouz PJ, Chen Y, Pierce B, Parvez F, *et al.* Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet* 2010; 376: 252-258.
- Azizur Rahman M, Hasegawa H. Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation. *Applied Geochemistry* 2012; 27: 304-314.

- Ball JW, Nordstrom DK. Critical Evaluation and Selection of Standard State Thermodynamic Properties for Chromium Metal and Its Aqueous Ions, Hydrolysis Species, Oxides, and Hydroxides. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1998; 43: 895-918.
- Banerjee D, Nesbitt HW. Oxidation of aqueous Cr(III) at birnessite surfaces: constraints on reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 1671-1687.
- Baron D, Palmer CD. Solubility of $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$ at 4 to 35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996; 60: 3815-3824.
- Baron D, Palmer CD, Stanley JT. Identification of Two Iron– Chromate Precipitates in a Cr(VI)-Contaminated Soil. *Environmental Science & Technology* 1996; 30: 964-968.
- Barrera-Díaz CE, Lugo-Lugo V, Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 223–224: 1-12.
- Batista APS, Romão LPC, Arguelho MLPM, Garcia CAB, Alves JPH, Passos EA, *et al.* Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 163: 517-523.
- Beck M, Dellwig O, Schnetger B, Brumsack H-J. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008; 72: 2822-2840.
- Bednar AJ, Garbarino JR, Burkhardt MR, Ranville JF, Wildeman TR. Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research* 2004; 38: 355-364.
- Bednar AJ, Garbarino JR, Ranville JF, Wildeman TR. Preserving the Distribution of Inorganic Arsenic Species in Groundwater and Acid Mine Drainage Samples. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 2213-2218.
- Belzile N, Tessier A. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990; 54: 103-109.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of As(III) by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel. *Analytical Chemistry* 2011; 83: 8293-8299.
- Bentley R, Chasteen TG. Microbial methylation of metalloids: arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 2002; 66: 250-271.
- Berg M, Tran HC, Nguyen TC, Pham HV, Schertenleib R, Giger W. Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 2621-2626.
- Berner RA. *Early diagenesis: A theoretical approach*: Princeton University Press, 1980.
- Bigham JM, Schwertmann U, Pfab G. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 1996; 11: 845-849.
- Billon G, Ouddane B, Laureyns J, Boughriet A. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2001; 3: 3586-3592.
- Billon G, Ouddane B, Recourt P, Boughriet A. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2002; 55: 167-181.
- Bissen M, Frimmel FH. Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 2003a; 31: 9-18.
- Bissen M, Frimmel FH. Arsenic — a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 2003b; 31: 97-107.
- Bobrowski A, Baś B, Dominik J, Niewiara E, Szalińska E, Vignati D, *et al.* Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration. *Talanta* 2004; 63: 1003-1012.

- Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, Cappellen PV, Ginder-Vogel M, Voegelin A, *et al.* Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science & Technology* 2009; 44: 15-23.
- Bostick BC, Fendorf S. Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 909-921.
- Bostick BC, Fendorf S, Brown GE. In situ analysis of thioarsenite complexes in neutral to alkaline arsenic sulphide solutions. *Mineralogical Magazine* 2005; 69: 781-795.
- Bowell RJ. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry* 1994; 9: 279-286.
- Boyd CE. *Bottom Soils, Sediment, and Pond Aquaculture*: Springer, 1995.
- Bradl HB. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 2004; 277: 1-18.
- Brigatti MF, Lugli C, Cibin G, Marcelli A, Giuli G, Paris E, *et al.* Reduction and sorption of chromium by Fe (II)-bearing phyllosilicates: chemical treatments and X-ray absorption spectroscopy (XAS) studies. *Clays and clay minerals* 2000; 48: 272-281.
- Brown PA, Gill SA, Allen SJ. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research* 2000; 34: 3907-3916.
- Buerge IJ, Hug SJ. Kinetics and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II). *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 1426-1432.
- Buerge IJ, Hug SJ. Influence of Mineral Surfaces on Chromium(VI) Reduction by Iron(II). *Environmental Science & Technology* 1999; 33: 4285-4291.
- Bühler H, Galster H. *Mesures Redox: bases et problèmes*: Dr. W. Ingold AG, 1980.
- Burbridge DJ, Koch I, Zhang J, Reimer KJ. Chromium speciation in river sediment pore water contaminated by tannery effluent. *Chemosphere* 2012; 89: 838-843.
- Burdige DJ, Dhakar SP, Nealson KH. Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction. *Geomicrobiology Journal* 1992; 10: 27-48.
- Burdige DJ, Nealson KH. Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction 1. *Geomicrobiology Journal* 1986; 4: 361-387.
- Burgess W, Hoque M, Michael H, Voss C, Breit G, Ahmed K. Vulnerability of deep groundwater in the Bengal Aquifer System to contamination by arsenic. *Nature Geoscience* 2010; 3: 83-87.
- Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, Kistler D, Berg M, Sigg L. Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environmental Science & Technology* 2006; 40: 6015-6020.
- Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in Aqueous Solution). *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1988; 17: 513-886.
- Buzek F, Cejkova B, Dousova B, Jackova I, Kadlecova R, Lnenickova Z. Mobilization of arsenic from acid deposition – The Elbe River catchment, Czech Republic. *Applied Geochemistry* 2013; 33: 281-293.
- Catalano JG, Park C, Fenter P, Zhang Z. Simultaneous inner- and outer-sphere arsenate adsorption on corundum and hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008; 72: 1986-2004.
- Chaillou G, Schäfer J, Anschutz P, Lavaux G, Blanc G. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2993-3003.
- Chakraborty S, Bardelli F, Charlet L. Reactivities of Fe(II) on Calcite: Selenium Reduction. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 1288-1294.

- Chang K-S, Lin C-F, Lee D-Y, Lo S-L, Yasunaga T. Kinetics of Cr(III) Adsorption/Desorption at the γ -Al₂O₃/Water Interface by the Pressure-Jump Technique. *Journal of Colloid and Interface Science* 1994; 165: 169-176.
- Charlet L, Manceau AA. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: II. Adsorption, coprecipitation, and surface precipitation on hydrous ferric oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 1992; 148: 443-458.
- Charlot G. Les réactions chimiques en solution aqueuse: et caractérisation des ions: Masson, 1983.
- Chen C-T, Kandasamy S. Evaluation of elemental enrichments in surface sediments off southwestern Taiwan. *Environmental Geology* 2008; 54: 1333-1346.
- Chen M, Ma LQ, Hoogeweg CG, Harris W. Arsenic background concentrations in Florida, USA surface soils: determination and interpretation. *Environmental Forensics* 2001; 2: 117-126.
- Cheng H, Hu Y, Luo J, Xu B, Zhao J. Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165: 13-26.
- Cheng Y, Yan F, Huang F, Chu W, Pan D, Chen Z, *et al.* Bioremediation of Cr (VI) and immobilization as Cr (III) by *Ochrobactrum anthropi*. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 6357-6363.
- Cheung KH, Gu J-D. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2007; 59: 8-15.
- Chon C-M, Kim JG, Moon H-S. Kinetics of chromate reduction by pyrite and biotite under acidic conditions. *Applied Geochemistry* 2006; 21: 1469-1481.
- Choppin G, Bond A, Hromadka P. Redox speciation of plutonium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1997; 219: 203-210.
- Clara M, Magalhaes F. Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure and Applied Chemistry* 2002; 74: 1843-1850.
- Connelly DP, Statham PJ, Knap AH. Seasonal changes in speciation of dissolved chromium in the surface Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 2006; 53: 1975-1988.
- Couture R-M, Van Cappellen P. Reassessing the role of sulfur geochemistry on arsenic speciation in reducing environments. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 189: 647-652.
- Csobán K, Párkányi-Berka M, Joó P, Behra P. Sorption experiments of Cr(III) onto silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 1998; 141: 347-364.
- Cullen WR. Chemical Mechanism of Arsenic Biomethylation. *Chemical Research in Toxicology* 2014; 27: 457-461.
- Cullen WR, Reimer KJ. Arsenic speciation in the environment. *Chemical Reviews* 1989; 89: 713-764.
- Cutter GA. Kinetic controls on metalloid speciation in seawater. *Marine Chemistry* 1992; 40: 65-80.
- Dadwhal M, Sahimi M, Tsotsis TT. Adsorption Isotherms of Arsenic on Conditioned Layered Double Hydroxides in the Presence of Various Competing Ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2011; 50: 2220-2226.
- Dai R, Liu J, Yu C, Sun R, Lan Y, Mao JD. A comparative study of oxidation of Cr(III) in aqueous ions, complex ions and insoluble compounds by manganese-bearing mineral (birnessite). *Chemosphere* 2009; 76: 536-541.

- Dang DH, Tessier E, Lenoble V, Durrieu G, Omanović D, Mullet J-U, *et al.* Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Marine Chemistry* 2014; 161: 34-46.
- Davidson CM, Duncan AL, Littlejohn D, Ure AM, Garden LM. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 1998; 363: 45-55.
- Davidson CM, Thomas RP, McVey SE, Perala R, Littlejohn D, Ure AM. Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 1994; 291: 277-286.
- Davies SHR, Morgan JJ. Manganese(II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 1989; 129: 63-77.
- Davutluoglu OI, Seckin G, Ersu CB, Yilmaz T, Sari B. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *Journal of Environmental Management* 2011; 92: 2250-2259.
- De Caritat P, Reimann C. Comparing results from two continental geochemical surveys to world soil composition and deriving Predicted Empirical Global Soil (PEGS2) reference values. *Earth and Planetary Science Letters* 2012; 319–320: 269-276.
- DeLeo PC, Ehrlich HL. Reduction of hexavalent chromium by *Pseudomonas fluorescens* LB300 in batch and continuous cultures. *Applied microbiology and biotechnology* 1994; 40: 756-759.
- Delnomdedieu M, Basti MM, Otvos JD, Thomas DJ. Reduction and binding of arsenate and dimethylarsinate by glutathione: a magnetic resonance study. *Chemico-Biological Interactions* 1994; 90: 139-155.
- Deming JW, Baross JA. The early diagenesis of organic matter: bacterial activity. *Organic geochemistry*. Springer, 1993, pp. 119-144.
- Deng B, Lan L, Houston K, Brady P. Effects of Clay Minerals on Cr(VI) Reduction by Organic Compounds. *Environmental Monitoring and Assessment* 2003; 84: 5-18.
- Dermatas D, Mpouras T, Chrysochoou M, Panagiotakis I, Vatseris C, Linardos N, *et al.* Origin and concentration profile of chromium in a Greek aquifer. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 281: 35-46.
- Diem D, Stumm W. Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1984; 48: 1571-1573.
- Dixit S, Hering JG. Comparison of Arsenic(V) and Arsenic(III) Sorption onto Iron Oxide Minerals: Implications for Arsenic Mobility. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 4182-4189.
- Dowdle PR, Laverman AM, Oremland RS. Bacterial Dissimilatory Reduction of Arsenic (V) to Arsenic (III) in Anoxic Sediments. *Applied and environmental microbiology* 1996; 62: 1664-1669.
- Doyle CS, Kendelewicz T, Bostick BC, Brown Jr GE. Soft X-ray spectroscopic studies of the reaction of fractured pyrite surfaces with Cr(VI)-containing aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2004; 68: 4287-4299.
- Drahota P, Rohovec J, Filippi M, Mihaljevič M, Rychlovská P, Červený V, *et al.* Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic. *Science of The Total Environment* 2009; 407: 3372-3384.
- Eary L, Rai D. Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 degrees C. *American Journal of Science* 1989; 289: 180-213.
- Eary LE, Rai D. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science & Technology* 1987; 21: 1187-1193.

- Elzinga EJ, Tang Y, McDonald J, DeSisto S, Reeder RJ. Macroscopic and spectroscopic characterization of selenate, selenite, and chromate adsorption at the solid–water interface of γ -Al₂O₃. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009; 340: 153-159.
- Emerson D, Moyer C. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH. *Applied and environmental microbiology* 1997; 63: 4784-92.
- Emett MT, Khoe GH. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research* 2001; 35: 649-656.
- Erdem M, Gür F, Tümen F. Cr(VI) reduction in aqueous solutions by siderite. *Journal of Hazardous Materials* 2004; 113: 217-222.
- Fattorini D, Notti A, Di Mento R, Cicero AM, Gabellini M, Russo A, *et al.* Seasonal, spatial and inter-annual variations of trace metals in mussels from the Adriatic Sea: a regional gradient for arsenic and implications for monitoring the impact of off-shore activities. *Chemosphere* 2008; 72: 1524-1533.
- Fendorf S, Eick MJ, Grossl P, Sparks DL. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 1. Surface Structure. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 315-320.
- Fendorf S, Nico PS, Kocar BD, Masue Y, Tufano KJ. Chapter 12 - Arsenic Chemistry in Soils and Sediments. In: Balwant S, Markus G, editors. *Developments in Soil Science*. Volume 34. Elsevier, 2010, pp. 357-378.
- Fendorf SE. Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma* 1995; 67: 55-71.
- Fendorf SE, Fendorf M, Sparks DL, Gronsky R. Inhibitory mechanisms of Cr(III) oxidation by δ -MnO₂. *Journal of Colloid and Interface Science* 1992; 153: 37-54.
- Fendorf SE, Sparks DL. Mechanisms of chromium(III) sorption on silica. 2. Effect of reaction conditions. *Environmental Science & Technology* 1994; 28: 290-297.
- Fendorf SE, Zasoski RJ, Burau RG. Competing Metal Ion Influences on Chromium(III) Oxidation by Birnessite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993; 57: 1508-1515.
- Feng XH, Zhai LM, Tan WF, Liu F, He JZ. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals. *Environmental Pollution* 2007; 147: 366-373.
- Feng XH, Zhai LM, Tan WF, Zhao W, Liu F, He JZ. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(III) by manganese oxide minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* 2006; 298: 258-266.
- Filgueiras AV, Lavilla I, Bendicho C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of The Total Environment* 2004; 330: 115-129.
- Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, *et al.* Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1979; 43: 1075-1090.
- Fukushima M, Nakayasu K, Tanaka S, Nakamura H. Chromium(III) binding abilities of humic acids. *Analytica Chimica Acta* 1995; 317: 195-206.
- Georgiadis M, Cai Y, Solo-Gabriele HM. Extraction of arsenate and arsenite species from soils and sediments. *Environmental Pollution* 2006; 141: 22-29.
- Goldhaber SB. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 2003; 38: 232-242.
- Gorny J, Billon G, Lesven L, Dumoulin D, Madé B, Noiriel C. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review. *Science of The Total Environment* 2015; 505: 423-434.
- Grossl PR, Eick M, Sparks DL, Goldberg S, Ainsworth CC. Arsenate and Chromate Retention Mechanisms on Goethite. 2. Kinetic Evaluation Using a Pressure-Jump Relaxation Technique. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 321-326.

- Guevara-Riba A, Sahuquillo A, Rubio R, Rauret G. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment* 2004; 321: 241-255.
- Gustafsson JP, Persson I, Oromieh AG, van Schaik JWJ, Sjöstedt C, Kleja DB. Chromium(III) Complexation to Natural Organic Matter: Mechanisms and Modeling. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 1753-1761.
- Han M-J, Hao J, Christodoulatos C, Korfiatis GP, Wan L-J, Meng X. Direct Evidence of Arsenic(III)–Carbonate Complexes Obtained Using Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy. *Analytical Chemistry* 2007a; 79: 3615-3622.
- Han M-J, Meng X, Lippincott L. Determination of configuration of arsenite–glutathione complexes using ECSTM. *Toxicology Letters* 2007b; 175: 57-63.
- Harada T, Takahashi Y. Origin of the difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil–water system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2008; 72: 1281-1294.
- Hasegawa H. Seasonal Changes in Methylarsenic Distribution in Tosa Bay and Uranouchi Inlet. *Applied Organometallic Chemistry* 1996; 10: 733-740.
- Héduit A. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique des eaux. *Etudes ressources en eau CEMAGREF* 1989; 1.
- Hollibaugh JT, Carini S, Gürleyük H, Jellison R, Joye SB, LeClerc G, *et al.* Arsenic speciation in Mono Lake, California: Response to seasonal stratification and anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005; 69: 1925-1937.
- House WA. Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry* 2003; 18: 739-748.
- Howard A, Comber S, Kifle D, Antai E, Purdie D. Arsenic speciation and seasonal changes in nutrient availability and micro-plankton abundance in Southampton Water, UK. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1995; 40: 435-450.
- Hua B, Deng B, Thornton E, Yang J, Amonette J. Incorporation of Chromate into Calcium Carbonate Structure During Coprecipitation. *Water, Air, and Soil Pollution* 2007; 179: 381-390.
- Huerga A, Lavilla I, Bendicho C. Speciation of the immediately mobilisable As (III), As (V), MMA and DMA in river sediments by high performance liquid chromatography–hydride generation–atomic fluorescence spectrometry following ultrasonic extraction. *Analytica Chimica Acta* 2005; 534: 121-128.
- Hyacinthe C, Anschutz P, Carbonel P, Jouanneau JM, Jorissen FJ. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology* 2001; 177: 111-128.
- Inskeep WP, Macur RE, Hamamura N, Warelow TP, Ward SA, Santini JM. Detection, diversity and expression of aerobic bacterial arsenite oxidase genes. *Environmental Microbiology* 2007; 9: 934-943.
- James BR, Bartlett RJ. Behavior of chromium in soils: V. Fate of organically complexed Cr (III) added to soil. *Journal of Environmental Quality* 1983a; 12: 169-172.
- James BR, Bartlett RJ. Behavior of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil1. *J. Environ. Qual.* 1983b; 12: 169-172.
- Johnson CA, Xyla AG. The oxidation of chromium(III) to chromium(VI) on the surface of manganite (γ -MnOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 2861-2866.
- Johnson DB, Hallberg KB. Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of The Total Environment* 2005; 338: 3-14.
- Johnston RB, Singer PC. Redox reactions in the Fe–As–O₂ system. *Chemosphere* 2007; 69: 517-525.
- Jørgensen B. Bacteria and Marine Biogeochemistry. In: Schulz H, Zabel M, editors. *Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 173-207.

- Kabir ud D, Hartani K, Khan Z. Unusual rate inhibition of manganese(II) assisted oxidation of citric acid by chromium(VI) in the presence of ionic micelles. *Transition Metal Chemistry* 2000; 25: 478-484.
- Kantar C, Ari C, Keskin S. Comparison of different chelating agents to enhance reductive Cr(VI) removal by pyrite treatment procedure. *Water Research* 2015; 76: 66-75.
- Kantar C, Demiray H, Dogan NM. Role of microbial exopolymeric substances (EPS) on chromium sorption and transport in heterogeneous subsurface soils: II. Binding of Cr(III) in EPS/soil system. *Chemosphere* 2011; 82: 1496-1505.
- Karthein R, Motschi H, Schweiger A, Ibric S, Sulzberger B, Stumm W. Interactions of chromium(III) complexes with hydrous γ -alumina: rearrangements in the coordination sphere studied by electron spin resonance and electron spin-echo spectroscopies. *Inorganic Chemistry* 1991; 30: 1606-1611.
- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey C, Hemond HF. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 2778-2784.
- Khan SA, Riaz ur R, Khan MA. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management* 1995; 15: 271-282.
- Kim C, Zhou Q, Deng B, Thornton EC, Xu H. Chromium(VI) Reduction by Hydrogen Sulfide in Aqueous Media: Stoichiometry and Kinetics. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 2219-2225.
- Kim J-I, Buckau G, Li G, Duschner H, Psarros N. Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1990; 338: 245-252.
- Kim JG, Dixon JB, Chusuei CC, Deng Y. Oxidation of chromium (III) to (VI) by manganese oxides. *Soil Science Society of America Journal* 2002; 66: 306-315.
- Kim JG, Moon H-S. Oxidation of Chromium (III) to Chromium (VI) by a Series of Synthesized Birnessites (d-MnO₂): Kinetics and Oxidation Capacity. *Clay Science* 1998; 10: 363-373.
- Kim M-J, Nriagu J, Haack S. Carbonate Ions and Arsenic Dissolution by Groundwater. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 3094-3100.
- Kimbrough DE, Cohen Y, Winer AM, Creelman L, Mabuni C. A Critical Assessment of Chromium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1999; 29: 1-46.
- Klewicki JK, Morgan JJ. Kinetic Behavior of Mn(III) Complexes of Pyrophosphate, EDTA, and Citrate. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 2916-2922.
- Klewicki JK, Morgan JJ. Dissolution of β -MnOOH particles by ligands: pyrophosphate, ethylenediaminetetraacetate, and citrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3017-3024.
- Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. *Environmental Pollution* 2013; 172: 9-22.
- Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 2011; 353: 1-15.
- Kostka JE, Luther GW, Nealson KH. Chemical and biological reduction of Mn (III)-pyrophosphate complexes: potential importance of dissolved Mn (III) as an environmental oxidant. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995; 59: 885-894.
- Kotas J, Stasicka Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution* 2000; 107: 263-283.
- Kumar A, Riyazuddin P. Chromium speciation in a contaminated groundwater: redox processes and temporal variability. *Environmental Monitoring and Assessment* 2011a; 176: 647-662.

- Kumar AR, Riyazuddin P. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2010; 29: 1212-1223.
- Kumar AR, Riyazuddin P. Speciation of selenium in groundwater: Seasonal variations and redox transformations. *Journal of Hazardous Materials* 2011b; 192: 263-269.
- Lafferty BJ, Ginder-Vogel M, Sparks DL. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide 1. Stirred-Flow Experiments. *Environmental Science & Technology* 2010a; 44: 8460-8466.
- Lafferty BJ, Ginder-Vogel M, Sparks DL. Arsenite Oxidation by a Poorly-Crystalline Manganese Oxide. 3. Arsenic and Manganese Desorption. *Environmental Science & Technology* 2011; 45: 9218-9223.
- Lafferty BJ, Ginder-Vogel M, Zhu M, Livi KJT, Sparks DL. Arsenite Oxidation by a Poorly Crystalline Manganese-Oxide. 2. Results from X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Environmental Science & Technology* 2010b; 44: 8467-8472.
- Lan Y, Deng B, Kim C, Thornton EC, Xu H. Catalysis of Elemental Sulfur Nanoparticles on Chromium(VI) Reduction by Sulfide under Anaerobic Conditions. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 2087-2094.
- Laperche V, Bodéan F, Dictor MC, Baranger P. Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. . BRGM/RP-52066-FR, 2003, pp. 90.
- Le X-C, Cullen WR, Reimer KJ. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 1994; 285: 277-285.
- Legrand L, El Figuigui A, Mercier F, Chausse A. Reduction of aqueous chromate by Fe (II)/Fe (III) carbonate green rust: kinetic and mechanistic studies. *Environmental Science & Technology* 2004; 38: 4587-4595.
- Lengke MF, Tempel RN. Reaction rates of natural orpiment oxidation at 25 to 40°C and pH 6.8 to 8.2 and comparison with amorphous As₂S₃ oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66: 3281-3291.
- Lengke MF, Tempel RN. Natural realgar and amorphous AsS oxidation kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 859-871.
- Leopold K, Foulkes M, Worsfold P. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—A review. *Analytica Chimica Acta* 2010; 663: 127-138.
- 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* 2008; 407: 447-459.
- Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Recourt P, Ouddane B, Mikkelsen O, *et al.* On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry* 2010; 25: 1361-1373.
- Li Y, Xue H. Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 2001; 448: 121-134.
- Lin Y-T, Huang C-P. Reduction of chromium(VI) by pyrite in dilute aqueous solutions. *Separation and Purification Technology* 2008; 63: 191-199.
- Llovera S, Bonet R, Simon-Pujol MD, Congregado F. Chromate reduction by resting cells of *Agrobacterium radiobacter* EPS-916. *Applied and environmental microbiology* 1993; 59: 3516-3518.
- Loyaux-Lawniczak S, Refait P, Ehrhardt J-J, Lecomte P, Génin J-MR. Trapping of Cr by Formation of Ferrihydrite during the Reduction of Chromate Ions by Fe(II)–Fe(III) Hydroxysalt Green Rusts. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 438-443.
- Ma Y, Lin C. Arsenate immobilization associated with microbial oxidation of ferrous ion in complex acid sulfate water. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 217–218: 238-245.

- Ma Z, Zhu W, Long H, Chai L, Wang Q. Chromate reduction by resting cells of *Achromobacter* sp. Ch-1 under aerobic conditions. *Process Biochemistry* 2007; 42: 1028-1032.
- Manceau A, Charlet L. X-ray absorption spectroscopic study of the sorption of Cr(III) at the oxide-water interface: I. Molecular mechanism of Cr(III) oxidation on Mn oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 1992; 148: 425-442.
- Mandal BK, Suzuki KT. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 2002; 58: 201-235.
- Manning BA, Fendorf SE, Goldberg S. Surface Structures and Stability of Arsenic(III) on Goethite: Spectroscopic Evidence for Inner-Sphere Complexes. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 2383-2388.
- Masscheleyn PH, Delaune RD, Patrick WH. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science & Technology* 1991; 25: 1414-1419.
- McCleskey RB, Nordstrom DK, Maest AS. Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry* 2004; 19: 995-1009.
- Meldrum W, Cadbury Jr W, Bricker C. Coprecipitation of Chromate with Barium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* 1943; 15: 560-562.
- Messens J, Silver S. Arsenate Reduction: Thiol Cascade Chemistry with Convergent Evolution. *Journal of Molecular Biology* 2006; 362: 1-17.
- Meyer D, Prien RD, Dellwig O, Waniek JJ, Schulz-Bull DE. Electrode measurements of the oxidation reduction potential in the Gotland Deep using a moored profiling instrumentation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2014; 141: 26-36.
- Mikutta C, Kretzschmar R. Spectroscopic Evidence for Ternary Complex Formation between Arsenate and Ferric Iron Complexes of Humic Substances. *Environmental Science & Technology*; 45: 9550-9557.
- Millero FJ. The oxidation of H₂S in the Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1991; 33: 521-527.
- Millero FJ, Hubinger S, Fernandez M, Garnett S. Oxidation of H₂S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. *Environmental Science & Technology* 1987; 21: 439-443.
- Mohajerin TJ, Helz GR, White CD, Johannesson KH. Tungsten speciation in sulfidic waters: Determination of thiotungstate formation constants and modeling their distribution in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2014; 144: 157-172.
- Morgan B, Lahav O. The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description. *Chemosphere* 2007; 68: 2080-2084.
- Morgan JJ. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005; 69: 35-48.
- Mudroch A, Azcue JM, Mudroch P. *Manual of bioassessment of aquatic sediment quality*: CRC Press, 1998.
- Mullet M, Boursiquot S, Ehrhardt J-J. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2004; 244: 77-85.
- Murciego A, Álvarez-Ayuso E, Pellitero E, Rodríguez MA, García-Sánchez A, Tamayo A, *et al.* Study of arsenopyrite weathering products in mine wastes from abandoned tungsten and tin exploitations. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 186: 590-601.
- Murray KJ, Mozafarzadeh ML, Tebo BM. Cr (III) oxidation and Cr toxicity in cultures of the manganese (II)-oxidizing *Pseudomonas putida* strain GB-1. *Geomicrobiology Journal* 2005; 22: 151-159.

- Murray KJ, Tebo BM. Cr(III) Is Indirectly Oxidized by the Mn(II)-Oxidizing Bacterium *Bacillus* sp. Strain SG-1. *Environmental Science & Technology* 2007; 41: 528-533.
- Nakata K, Nagasaki S, Tanaka S, Sakamoto Y, Tanaka T, Ogawa H. Sorption and reduction of neptunium (V) on the surface of iron oxides. *Radiochimica Acta* 2002; 90: 665-669.
- Nakayama E, Kuwamoto T, Tsurubo S, Tokoro H, Fujinaga T. Chemical speciation of chromium in sea water: Part 1. Effect of Naturally Occurring Organic Materials on the Complex Formation of Chromium(III). *Analytica Chimica Acta* 1981; 130: 289-294.
- Namgung S, Kwon MJ, Qafoku NP, Lee G. Cr(OH)₃(s) Oxidation Induced by Surface Catalyzed Mn(II) Oxidation. *Environmental Science & Technology* 2014; 48: 10760-10768.
- Nemati K, Bakar NKA, Abas MR, Sobhanzadeh E. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 192: 402-410.
- Neuberger CS, Helz GR. Arsenic(III) carbonate complexing. *Applied Geochemistry* 2005; 20: 1218-1225.
- Nicholas D, Ramamoorthy S, Palace V, Spring S, Moore J, Rosenzweig RF. Biogeochemical transformations of arsenic in circumneutral freshwater sediments. *Biodegradation* 2003; 14: 123-137.
- Nickson RT, McArthur JM, Ravenscroft P, Burgess WG, Ahmed KM. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Applied Geochemistry* 2000; 15: 403-413.
- Nico PS, Zasoski RJ. Importance of Mn(III) Availability on the Rate of Cr(III) Oxidation on δ -MnO₂. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 3363-3367.
- Nordstrom DK, Archer D. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: Welch A, Stollenwerk K, editors. *Arsenic in Ground Water*. Springer US, 2003, pp. 1-25.
- Nriagu J, Beaubien S, Blowes D. Chemistry of chromium in lakes. *Environmental Reviews* 1993; 1: 104-120.
- O'Day PA, Vlassopoulos D, Root R, Rivera N. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2004; 101: 13703-13708.
- Olazabal MA, Nikolaidis NP, Suib SA, Madariaga JM. Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 2898-2902.
- Ona-Nguema G, Morin G, Wang Y, Foster AL, Juillot F, Calas G, *et al.* XANES Evidence for Rapid Arsenic(III) Oxidation at Magnetite and Ferrihydrite Surfaces by Dissolved O₂ via Fe²⁺-Mediated Reactions. *Environmental Science & Technology* 2010; 44: 5416-5422.
- Opiso E, Sato T, Yoneda T. Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 170: 79-86.
- Oremland RS, Dowdle PR, Hoefft S, Sharp JO, Schaefer JK, Miller LG, *et al.* Bacterial dissimilatory reduction of arsenate and sulfate in meromictic Mono Lake, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2000; 64: 3073-3084.
- Orero Iserte L, Roig-Navarro AF, Hernández F. Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 2004; 527: 97-104.

- Oscarson DW, Huang PM, Defosse C, Herbillon A. Oxidative power of Mn(IV) and Fe(III) oxides with respect to As(III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature* 1981; 291: 50-51.
- Oscarson DW, Huang PM, Hammer UT, Liaw WK. Oxidation and sorption of arsenite by manganese dioxide as influenced by surface coatings of iron and aluminum oxides and calcium carbonate. *Water, Air, and Soil Pollution* 1983; 20: 233-244.
- Park D, Yun Y-S, Park JM. XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 2008; 317: 54-61.
- Parsons JG, Hejazi M, Tiemann KJ, Henning J, Gardea-Torresdey JL. An XAS study of the binding of copper(II), zinc(II), chromium(III) and chromium(VI) to hops biomass. *Microchemical Journal* 2002; 71: 211-219.
- Patterson RR, Fendorf S, Fendorf M. Reduction of Hexavalent Chromium by Amorphous Iron Sulfide. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 2039-2044.
- Paul CJ, Ford RG, Wilkin RT. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)-oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 2009; 152: 137-144.
- Pechova A, Pavlata L. Chromium as an essential nutrient: a review. *VETERINARNI MEDICINA-PRAHA*- 2007; 52: 1.
- Peiffer S, Klemm O, Pecher K, Hollerung R. Redox measurements in aqueous solutions—a theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetics. *Journal of Contaminant Hydrology* 1992; 10: 1-18.
- Peterson ML, Brown Jr GE, Parks GA, Stein CL. Differential redox and sorption of Cr (III/VI) on natural silicate and oxide minerals: EXAFS and XANES results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997a; 61: 3399-3412.
- Peterson ML, White AF, Brown GE, Parks GA. Surface passivation of magnetite by reaction with aqueous Cr (VI): XAFS and TEM results. *Environmental Science & Technology* 1997b; 31: 1573-1576.
- Pettine M, Barra I, Campanella L, Millero FJ. Effect of metals on the reduction of chromium (VI) with hydrogen sulfide. *Water Research* 1998a; 32: 2807-2813.
- Pettine M, D'Ottone L, Campanella L, Millero FJ, Passino R. The reduction of chromium (VI) by iron (II) in aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1998b; 62: 1509-1519.
- Planer-Friedrich B, Suess E, Scheinost AC, Wallschläger D. Arsenic Speciation in Sulfidic Waters: Reconciling Contradictory Spectroscopic and Chromatographic Evidence. *Analytical Chemistry* 2010; 82: 10228-10235.
- Planer-Friedrich B, Wallschläger D. A Critical Investigation of Hydride Generation-Based Arsenic Speciation in Sulfidic Waters. *Environmental Science & Technology* 2009; 43: 5007-5013.
- Prohaska T, Stingeder G. Speciation of Arsenic. *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 69-85.
- Puzon GJ, Tokala RK, Zhang H, Yonge D, Peyton BM, Xun L. Mobility and recalcitrance of organo–chromium(III) complexes. *Chemosphere* 2008; 70: 2054-2059.
- Pyrzyńska K, Wierzbicki T. Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* 2004; 64: 823-829.
- Raber G, Stock N, Hanel P, Murko M, Navratilova J, Francesconi KA. An improved HPLC–ICPMS method for determining inorganic arsenic in food: Application to rice, wheat and tuna fish. *Food chemistry* 2012; 134: 524-532.
- Rai D, Eary LE, Zachara JM. Environmental chemistry of chromium. *Science of The Total Environment* 1989; 86: 15-23.

- Rai D, Zachara JM, Eary LE, Ainsworth CC, Amonette JE, Cowan CE, *et al.* Geochemical Behavior of Chromium Species, Electric Power Research Institute, Palo Alto, California, EA-4544 (1986), 1988, pp. 324.
- Rauret G, F. Lopez-Sanchez J, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, *et al.* 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.
- Raven KP, Jain A, Loeppert RH. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 344-349.
- Razo I, Carrizales L, Castro J, Díaz-Barriga F, Monroy M. Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 2004; 152: 129-152.
- Redman AD, Macalady DL, Ahmann D. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology* 2002; 36: 2889-2896.
- Reid SD. 8 - Molybdenum and chromium. In: Chris M. Wood APF, Colin JB, editors. *Fish Physiology*. Volume 31, Part A. Academic Press, 2011, pp. 375-415.
- Reimer KJ, Thompson JA. Arsenic speciation in marine interstitial water. The occurrence of organoarsenicals. *Biogeochemistry* 1988; 6: 211-237.
- Remoundaki E, Hatzikioseyan A, Tsezos M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. *Journal of chemical technology and biotechnology* 2007; 82: 802-808.
- Rey NA, Howarth OW, Pereira-Maia EC. Equilibrium characterization of the As(III)–cysteine and the As(III)–glutathione systems in aqueous solution. *Journal of Inorganic Biochemistry* 2004; 98: 1151-1159.
- Richard FC, Bourg ACM. Aqueous geochemistry of chromium: A review. *Water Research* 1991; 25: 807-816.
- Rickard D. The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006; 70: 5779-5789.
- Riedel GF, Sanders JG, Osman RW. The effect of biological and physical disturbances on the transport of arsenic from contaminated estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1987; 25: 693-706.
- Rochette EA, Bostick BC, Li G, Fendorf S. Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 4714-4720.
- Sánchez-Rodas D, Luis Gómez-Ariza J, Giráldez I, Velasco A, Morales E. Arsenic speciation in river and estuarine waters from southwest Spain. *Science of The Total Environment* 2005; 345: 207-217.
- Santelli CM, Welch SA, Westrich HR, Banfield JF. The effect of Fe-oxidizing bacteria on Fe-silicate mineral dissolution. *Chemical Geology* 2001; 180: 99-115.
- Santini JM, Vanden Hoven RN. Molybdenum-containing arsenite oxidase of the chemolithoautotrophic arsenite oxidizer NT-26. *Journal of bacteriology* 2004; 186: 1614-1619.
- Santosa SJ, Siswanta D, Sudiono S, Utarianingrum R. Chitin–humic acid hybrid as adsorbent for Cr(III) in effluent of tannery wastewater treatment. *Applied Surface Science* 2008; 254: 7846-7850.
- Saputro S, Yoshimura K, Matsuoka S, Takehara K, Narsito, Aizawa J, *et al.* Speciation of dissolved chromium and the mechanisms controlling its concentration in natural water. *Chemical Geology* 2014; 364: 33-41.
- Sass BM, Rai D. Solubility of amorphous chromium(III)-iron(III) hydroxide solid solutions. *Inorganic Chemistry* 1987; 26: 2228-2232.

- Sayel H, Bahafid W, Joutey NT, Derraz K, Benbrahim KF, Koraichi SI, *et al.* Cr (VI) reduction by *Enterococcus gallinarum* isolated from tannery waste-contaminated soil. *Annals of microbiology* 2012; 62: 1269-1277.
- Scheinost AC, Kirsch R, Banerjee D, Fernandez-Martinez A, Zaenker H, Funke H, *et al.* X-ray absorption and photoelectron spectroscopy investigation of selenite reduction by FeII-bearing minerals. *Journal of Contaminant Hydrology* 2008; 102: 228-245.
- Schlautman MA, Han I. Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems. *Water Research* 2001; 35: 1534-1546.
- Scholz F, Neumann T. Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Marine Chemistry* 2007; 107: 516-532.
- Schroeder D, Lee GF. Potential transformations of chromium in natural waters. *Water, Air, and Soil Pollution* 1975; 4: 355-365.
- Schulz HD, Zabel M. *Marine geochemistry*. Vol 2: Springer, 2006.
- Scott MJ, Morgan JJ. Reactions at Oxide Surfaces. 1. Oxidation of As(III) by Synthetic Birnessite. *Environmental Science & Technology* 1995; 29: 1898-1905.
- Seby F, Charles S, Gagean M, Garraud H, Donard OFX. Chromium speciation by hyphenation of high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma-mass spectrometry-study of the influence of interfering ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003; 18: 1386-1390.
- Sedlak DL, Chan PG. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1997; 61: 2185-2192.
- Shaw TJ, Gieskes JM, Jahnke RA. Early diagenesis in differing depositional environments: The response of transition metals in pore water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1990; 54: 1233-1246.
- Shen-Yang T, Ke-An LI. The distribution of chromium(VI) species in solution as a function of pH and concentration. *Talanta* 1986; 33: 775-777.
- Shen H, Wang Y. Characterization of enzymatic reduction of hexavalent chromium by *Escherichia coli* ATCC 33456. *Applied and environmental microbiology* 1993; 59: 3771-3777.
- Silver S, Phung LT. Genes and enzymes involved in bacterial oxidation and reduction of inorganic arsenic. *Applied and environmental microbiology* 2005; 71: 599-608.
- Silvester E, Charlet L, Manceau A. Mechanism of chromium(III) oxidation by Na-buserite. *The Journal of Physical Chemistry* 1995; 99: 16662-16669.
- Skovbjerg LL, Stipp SLS, Utsunomiya S, Ewing RC. The mechanisms of reduction of hexavalent chromium by green rust sodium sulphate: Formation of Cr-goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006; 70: 3582-3592.
- Šlejkovec Z, Bajc Z, Doganoc DZ. Arsenic speciation patterns in freshwater fish. *Talanta* 2004; 62: 931-936.
- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002; 17: 517-568.
- Smičiklas I, Onjia A, Raičević S. Experimental design approach in the synthesis of hydroxyapatite by neutralization method. *Separation and Purification Technology* 2005; 44: 97-102.
- Smith SL, Jaffé PR. Modeling the transport and reaction of trace metals in water-saturated soils and sediments. *Water Resources Research* 1998; 34: 3135-3147.
- Sohrin Y, Matsui M, Kawashima M, Hojo M, Hasegawa H. Arsenic Biogeochemistry Affected by Eutrophication in Lake Biwa, Japan. *Environmental Science & Technology* 1997; 31: 2712-2720.

- Sracek O, Bhattacharya P, Jacks G, Gustafsson J-P, Brömssen Mv. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry* 2004; 19: 169-180.
- Stauder S, Raue B, Sacher F. Thioarsenates in Sulfidic Waters. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 5933-5939.
- Stefánsson A, Arnórsson S, Sveinbjörnsdóttir ÁE. Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology* 2005; 221: 289-311.
- Suess E, Wallschläger D, Planer-Friedrich B. Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters. *Chemosphere* 2011; 83: 1524-1531.
- Sullivan K, Aller R. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996; 60: 1465-1477.
- Sumida T, Ikenoue T, Hamada K, Sabarudin A, Oshima M, Motomizu S. On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium(III) and chromium(VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta* 2005; 68: 388-393.
- Sun F. Arsenic chemistry with sulfide, pyrite, zero-valent iron and magnetite. Department of Civil and Environmental Engineering. Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State University, 2010, pp. 110 p.
- Sutton R, Sposito G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 9009-9015.
- Szalinska E, Dominik J, Vignati DAL, Bobrowski A, Bas B. Seasonal transport pattern of chromium(III and VI) in a stream receiving wastewater from tanneries. *Applied Geochemistry* 2010; 25: 116-122.
- Takahashi Y, Minai Y, Ambe S, Makide Y, Ambe F. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 815-836.
- Tang Y, Elzinga EJ, Jae Lee Y, Reeder RJ. Coprecipitation of chromate with calcite: Batch experiments and X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2007; 71: 1480-1493.
- Tessier E, Garnier C, Mullet J-U, Lenoble V, Arnaud M, Raynaud M, *et al.* Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine pollution bulletin* 2011; 62: 2075-2086.
- Thomas DJ, Waters SB, Styblo M. Elucidating the pathway for arsenic methylation. *Toxicology and Applied Pharmacology* 2004; 198: 319-326.
- Tian X, Gao X, Yang F, Lan Y, Mao JD, Zhou L. Catalytic role of soils in the transformation of Cr(VI) to Cr(III) in the presence of organic acids containing α -OH groups. *Geoderma* 2010; 159: 270-275.
- Torapava N, Radkevich A, Davydov D, Titov A, Persson I. Composition and Structure of Polynuclear Chromium(III) Hydroxo Complexes. *Inorganic Chemistry* 2009; 48: 10383-10388.
- Trouwborst RE, Clement BG, Tebo BM, Glazer BT, Luther GW. Soluble Mn (III) in suboxic zones. *Science* 2006; 313: 1955-1957.
- Ungureanu G, Santos S, Boaventura R, Botelho C. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. *Journal of Environmental Management* 2015; 151: 326-342.
- Van Den Berg CMG, Boussemart M, Yokoi K, Prartono T, Campos MLAM. Speciation of aluminium, chromium and titanium in the NW Mediterranean. *Marine Chemistry* 1994; 45: 267-282.
- Vershinin AV, Rozanov AG. The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. *Marine Chemistry* 1983; 14: 1-15.

- Villalobos M, Trotz MA, Leckie JO. Surface Complexation Modeling of Carbonate Effects on the Adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on Goethite. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 3849-3856.
- Wadhawan AR, Livi KJ, Stone AT, Bouwer EJ. Influence of Oxygenation on Chromium Redox Reactions with Manganese Sulfide (MnS(s)). *Environmental Science & Technology* 2015.
- Walker FP, Schreiber ME, Rimstidt JD. Kinetics of arsenopyrite oxidative dissolution by oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006; 70: 1668-1676.
- Walsh AR, O'Halloran J. Chromium speciation in tannery effluent—II. Speciation in the effluent and in a receiving estuary. *Water Research* 1996; 30: 2401-2412.
- Wang D, Aller RC, Sañudo-Wilhelmy SA. Redox speciation and early diagenetic behavior of dissolved molybdenum in sulfidic muds. *Marine Chemistry* 2011; 125: 101-107.
- Wang S-L, Liu CH, Wang MK, Chuang YH, Chiang PN. Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio. *Applied Clay Science* 2009; 43: 79-85.
- Wang Y, Xu J, Zhao Y, Zhang L, Xiao M, Wu F. Photooxidation of arsenite by natural goethite in suspended solution. *Environmental Science and Pollution Research* 2013; 20: 31-38.
- Weaver RM, Hochella Jr MF, Ilton ES. Dynamic processes occurring at the Cr(III)aq-manganite (γ -MnOOH) interface: simultaneous adsorption, microprecipitation, oxidation/reduction, and dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66: 4119-4132.
- Weaver RM, Hochella MF. The reactivity of seven Mn-oxides with Cr³⁺ aq: A comparative analysis of a complex, environmentally important redox reaction. *American Mineralogist* 2003; 88: 2016-2027.
- Webb SM, Dick GJ, Bargar JR, Tebo BM. Evidence for the presence of Mn (III) intermediates in the bacterial oxidation of Mn (II). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2005; 102: 5558-5563.
- Weerasooriya R, Tobschall HJ. Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000; 162: 167-175.
- Welz B, Šucmanová M. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry—Part 2. Interference studies and the analysis of copper and steel. *Analyst* 1993; 118: 1425-1432.
- Wen B, Shan X-Q, Lian J. Separation of Cr(III) and Cr(VI) in river and reservoir water with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile fiber for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 2002; 56: 681-687.
- Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 2001; 436: 309-323.
- Wersin P, Hochella Jr MF, Persson P, Redden G, Leckie JO, Harris DW. Interaction between aqueous uranium (VI) and sulfide minerals: Spectroscopic evidence for sorption and reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994; 58: 2829-2843.
- White AF, Peterson ML. Reduction of aqueous transition metal species on the surfaces of Fe (II)-containing oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1996; 60: 3799-3814.
- Widerlund A, Ingri J. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chemical Geology* 1995; 125: 185-196.
- Wilkin R, Wallschläger D, Ford R. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochemical Transactions* 2003; 4: 1.

- Wittbrodt PR, Palmer CD. Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic Acid. *Environmental Science & Technology* 1995; 29: 255-263.
- Wittbrodt PR, Palmer CD. Effect of Temperature, Ionic Strength, Background Electrolytes, and Fe(III) on the Reduction of Hexavalent Chromium by Soil Humic Substances. *Environmental Science & Technology* 1996; 30: 2470-2477.
- Wittbrodt PR, Palmer CD. Reduction of Cr(VI) by soil humic acids. *European Journal of Soil Science* 1997; 48: 151-162.
- Wu C-H, Lo S-L, Lin C-F. Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate, and selenite on γ -Al₂O₃. *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 2000; 166: 251-259.
- Wu Y, Zhang S, Guo X, Huang H. Adsorption of chromium(III) on lignin. *Bioresource Technology* 2008; 99: 7709-7715.
- Xing L, Beauchemin D. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25: 1046-1055.
- Xu H, Allard B, Grimvall A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution* 1991; 57-58: 269-278.
- Xu L, Luo M, Li W, Wei X, Xie K, Liu L, *et al.* Reduction of hexavalent chromium by *Pannonibacter phragmitetus* LSSE-09 stimulated with external electron donors under alkaline conditions. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 185: 1169-1176.
- Yang X, Sun Z, Wang D, Forsling W. Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)-oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; 308: 395-404.
- Yang J, Kukkadapu RK, Dong H, Shelobolina ES, Zhang J, Kim J. Effects of redox cycling of iron in nontronite on reduction of technetium. *Chemical Geology* 2012; 291: 206-216.
- Ye S, Laws EA, Gambrell R. Trace element remobilization following the resuspension of sediments under controlled redox conditions: City Park Lake, Baton Rouge, LA. *Applied Geochemistry* 2013; 28: 91-99.
- Yu X, Yan Y, Wang W-X. The distribution and speciation of trace metals in surface sediments from the Pearl River Estuary and the Daya Bay, Southern China. *Marine pollution bulletin* 2010; 60: 1364-1371.
- Yuan C-g, Shi J-b, He B, Liu J-f, Liang L-n, Jiang G-b. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International* 2004; 30: 769-783.
- Yuan C-G, Zhang K, Wang Z, Jiang G. Rapid analysis of volatile arsenic species released from lake sediment by a packed cotton column coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25: 1605-1611.
- Zachara JM, Girvin DC, Schmidt RL, Resch CT. Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science & Technology* 1987; 21: 589-594.
- Zhu W, Yang Z, Ma Z, Chai L. Reduction of high concentrations of chromate by *Leucobacter* sp. CRB1 isolated from Changsha, China. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 2008; 24: 991-996.

Chapitre 2. Prélèvements, matériels et méthodes analytiques

Chapitre 2. Prélèvements, matériels et méthodes analytiques

Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence que les transformations redox des éléments majeurs (*i.e.*, C, Fe, Mn, N, O, P et S) et certains processus bactériens (*i.e.*, méthylation, respiration, oxydation bactérienne) vont jouer un rôle clé sur le devenir et la spéciation de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de surface en modifiant éventuellement leur degré d'oxydation, leur réactivité chimique et en conséquence leur mobilité. La stratégie d'étude mise en place pour évaluer les différents processus régulant la dynamique sédimentaire d'As et de Cr est détaillée dans ce chapitre.

Après une présentation succincte du site d'étude, le chapitre 2 se focalisera sur la démarche analytique mise en place pour déterminer suivant des profils verticaux : les paramètres physico-chimiques (pH, oxygène dissous, ...), la spéciation en phase aqueuse et en phase particulaire des éléments majeurs (*i.e.*, C, Fe, Mn, N, P et S) et d'intérêt (As et Cr) au sein de carottes sédimentaires. Une description de la stratégie de prélèvement, de traitement et de conservation des échantillons est précisée avant d'aborder plus en détail les différentes méthodes utilisées et/ou optimisées pour analyser les fractions solides et dissoutes. Les méthodes de spéciation en phase aqueuse de l'arsenic et du chrome qui ont nécessité des développements analytiques importants font l'objet du chapitre 3.

1. Site d'étude et organisation des campagnes de prélèvements

Définir un site d'étude propice à l'étude de la dynamique sédimentaire des éléments traces sensibles aux variations redox a d'abord nécessité la réalisation de campagnes de prospection en octobre – novembre 2012 (Figure II-1). Ces campagnes ont permis d'évaluer la faisabilité pour la réalisation des prélèvements, de nous rendre compte de la présence éventuelle de trafic fluvial pouvant perturber le gradient redox dans les sédiments de surface, et enfin de déterminer les teneurs en As et en Cr à la fois dans les eaux porales et les particules sédimentaires dans les 5 premiers cm de la colonne sédimentaire. Le Tableau II-1 résume les principales données obtenues pour les différents sites échantillonnés.

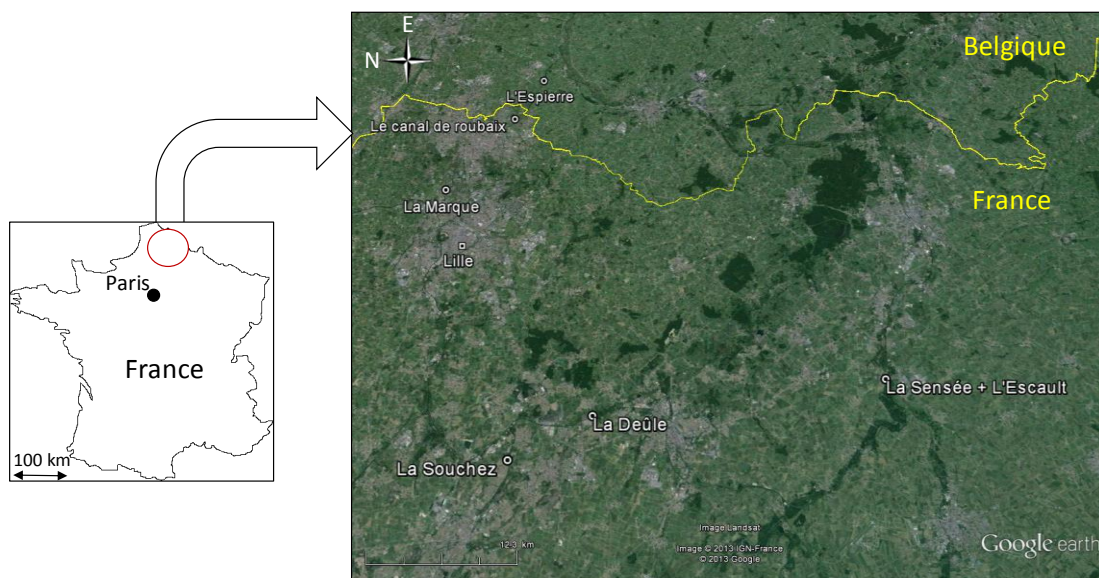


Figure II-1 : Localisation des sites sélectionnés pour les campagnes prospectives de 2012 (carte réalisée à partir de Google earth).

Tableau II-1 : Caractéristiques des sites échantillonnés lors des campagnes prospectives de 2012. Abréviations : +, ++ et +++ : échelle qualitative croissante désignant le niveau d'accessibilité des sites échantillonnés ; FE_{Al}^X : Facteur d'Enrichissement (FE) en As ou de Cr pour la phase particulaire normalisé par rapport à Al. Les calculs de facteur d'enrichissement dont la formule est présentée dans le chapitre IV, sont réalisés avec les valeurs de référence suivantes : $\{Al\}_{réf} = 50,9 \text{ g kg}^{-1}$; $\{As\}_{réf} = 10,2 \text{ mg kg}^{-1}$; $\{Cr\}_{réf} = 68,7 \text{ mg kg}^{-1}$.

Site échantillonné	Accessibilité	Distance laboratoire (km)	Trafic fluvial	Eau interstitielle		Phase particulaire	
				[As]	[Cr]	FE_{Al}^{As}	FE_{Al}^{Cr}
				$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$		
Canal de l'Espierre	+	20	Non	3,1	0,4	3	4
Canal de l'Escaut	+++	45	Oui	1,5	0,7	0,7	0,6
Canal de la Deûle	+++	30	Oui	3,4	1,2	2,5	6,8
Canal de la Sensée	+	45	Oui	3,6	3,3	1,1	1,2
Canal de la Souchez	++	32	Non	6,2	1,9	4,7	3,6
Canal de Roubaix	+	13	Oui	16,7	1,3	4,7	1,9
Rivière de la Marque	+++	10	Non	5,8	3	0,8	1,8

En effet, dans le cadre d'une étude de spéciation redox, le choix du site d'étude revêt une importance toute particulière. Il a été réalisé selon les critères suivants : (i) bonne accessibilité pour faciliter les prélèvements de carottes sédimentaires et pour pratiquer une découpe de carotte *sur site* ; (ii) sédiments fins et vaseux peu compacts plus propices pour l'extraction de grands volumes d'eaux interstitielles ; (iii) plus faible distance possible du site par rapport au laboratoire permettant de réaliser des analyses de spéciation dans la journée ; (iv) zones non naviguées pour atténuer la remise en suspension des sédiments (préservation de l'interface eau/sédiment) ; et (v) faibles apports anthropiques (*i.e.*, valeurs proche du bruit de fond géochimique) dans l'intention d'identifier les paramètres physico-chimiques affectant le devenir « naturel » d'As et de Cr dans les sédiments fluviaux. Les caractéristiques rencontrées dans les sédiments de la Marque répondent au plus près à ces critères, et ce site a donc été sélectionné pour la suite de l'étude.

Le bassin versant de la Marque s'étend sur environ 217 km² avec un relief assez uniforme caractérisé par une pente moyenne de 0,1 % (Figure II-2). La Marque prend sa source à Mons-en-Pévèle (sud du bassin versant). Après un parcours de 32 km avec un bassin amont péri-urbain jusqu'à Villeneuve-d'Ascq suivi d'un bassin plus urbain en aval, elle devient canalisée sur 7,6 km de Wasquehal jusqu'à Marquette-Lez-Lille, où elle se jette dans la Deûle. Le régime hydrologique de la Marque est caractérisé par un faible débit moyen de 1 m³ s⁻¹ à Forest-sur-Marque qui peut atteindre jusqu'à 5,4 m³ s⁻¹ en période de crue. Un suivi saisonnier de 9 mois a débuté dès février 2014 à Marcq-en-Barœul (Figure II-2). Les prélèvements ont été espacés de deux à trois mois afin d'observer d'éventuels changements de composition chimique des eaux interstitielles au cours du temps. Concernant les phases solides minérales et organiques, leur évolution nécessite des échelles de temps beaucoup plus longues (quelques années) n'impliquant pas le besoin de caractériser les constituants avec une fréquence aussi élevée que pour les eaux interstitielles.

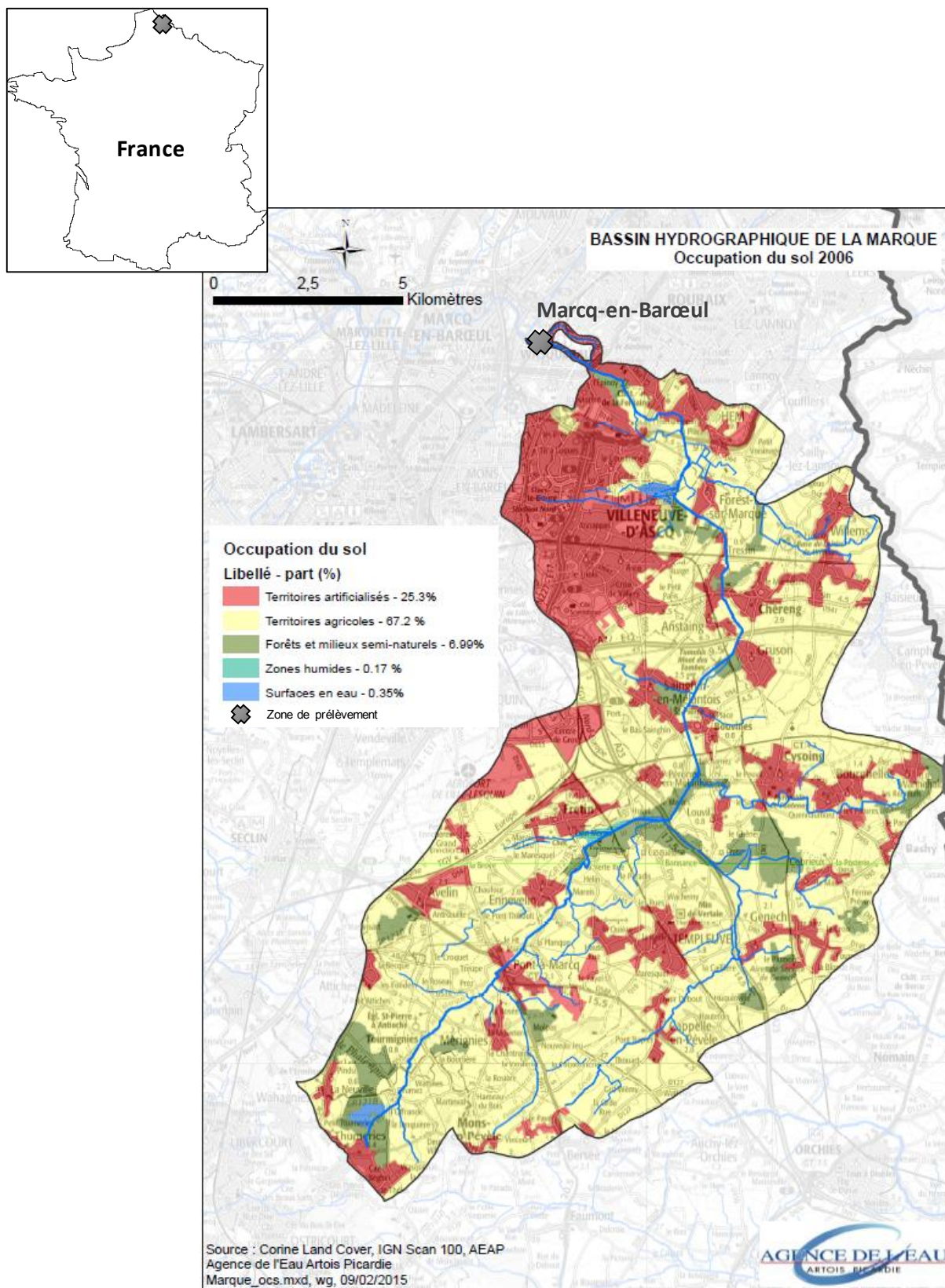


Figure II-2 : Occupation du sol du bassin hydrographique de La Marque en 2006 (AEAP, 2006), incluant également la localisation du site d'étude.

2. Stratégie d'échantillonnage

L'étude des sédiments nécessite un échantillonnage adapté et rigoureux au vu de la complexité de ce compartiment. Le sédiment se compose à la fois d'une fraction liquide (eaux interstitielles) et d'une fraction solide constituée de minéraux [argiles, carbonates, (oxo)-hydroxydes de fer et de manganèse, quartz, sulfures, etc.], de matière organique détritique (protéines, lipides, polysaccharides, substances humiques, etc.) et d'organismes vivants (micro- et macroorganismes benthiques). Le comportement de l'arsenic et du chrome dans les sédiments est fortement dépendant des conditions biogéochimiques du milieu comme l'abondance en oxydants et en réducteurs, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction (Eh), le pH, l'oxygène dissous. Ainsi, le prélèvement doit préserver autant que possible la structure et les propriétés initiales du sédiment pour limiter les biais lors des analyses en laboratoire.

2.1. Prélèvement de l'eau de surface et mesures *in situ*

Des prélèvements d'eau de surface ont été réalisés depuis la berge à l'aide d'une seringue de 50 mL. Les échantillons sont rapidement filtrés à un seuil de 0,45 µm sur une membrane en acétate de cellulose, et conditionnés dans différents flacons selon les analyses à effectuer : alcalinité, anions, cations métalliques, carbone organique dissous et spéciation redox de l'arsenic et du chrome. Seuls les échantillons pour le dosage des métaux totaux sont acidifiés à 2 % (v/v) par ajout d'HNO₃ ultrapur (Fischer, Optima grade). Des blancs sont également réalisés sur le terrain et en laboratoire pour mettre en évidence d'éventuelles contaminations lors du traitement des échantillons. Ils sont réalisés avec de l'eau MilliQ (Millipore système, Milli-Q gradient, 18,2 MΩ cm ; nommée par la suite H₂O mQ). Les paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau sont mesurés si possible *in situ* depuis la berge à l'aide de sondes : notamment pour l'oxygène dissous, la température, le potentiel d'oxydo-réduction et le pH.

2.2. Prélèvement des carottes sédimentaires

Lors des diverses campagnes, 5 à 7 carottes sédimentaires ont été prélevées à l'aide d'un carottier manuel en acier inox muni d'un tube en polycarbonate de 35 cm de long et de 7,5 cm de diamètre interne. Le carottage est réalisé à partir de la berge grâce à un système de perches reliées au carottier lui-même. Une fois extraits, les tubes sont fermés hermétiquement par des bouchons et conservés verticalement dans un support. Les prélèvements sont réalisés dans un périmètre aussi restreint que possible de manière à s'affranchir de l'éventuelle hétérogénéité du sédiment.

Le premier tube, percé de trous latéraux espacés tous les centimètres (et obstrués avant le prélèvement), a servi à la mesure du potentiel redox (Eh) et du pH en fonction de la profondeur. Les relevés ont été réalisés à l'aide de sondes résistantes aux milieux denses (Prolabo). Une seconde carotte sédimentaire est réservée à la détermination de la spéciation redox de l'arsenic et du chrome dans les eaux interstitielles. Elle est découpée sur le terrain sous atmosphère inerte (sous flux d'azote) afin de préserver au maximum les propriétés structurales et physico-chimiques de l'interface. Deux autres carottes sont dédiées à l'extraction des eaux interstitielles pour le dosage de l'alcalinité, des anions et des métaux. Des particules sédimentaires peuvent être également récoltées sous atmosphère inerte (après récupération des eaux interstitielles) pour la réalisation d'extractions séquentielles, de distillation anaérobie, etc. Les carottes sédimentaires restantes sont utilisées pour le déploiement de capteurs passifs (voir partie 3).

2.2.1. Découpage des carottes sédimentaires

Sur le terrain puis dès le retour au laboratoire, les carottes sédimentaires sont découpées tous les cm jusqu'à 6 cm de profondeur, puis tous les 2 cm jusqu'à 17 cm de profondeur. L'ensemble des opérations est réalisé sous atmosphère inerte selon le dispositif présenté Figure II-3. 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 gants rempli de diazote (Azote U, pureté $\geq 99.995\%$). Les tubes contenant les carottes sédimentaires sont alors introduits dans l'ouverture prévue à cet effet. Finalement un cric hydraulique, installé sous la carotte bouchée par un piston, permet d'extruder progressivement le sédiment dans le sac à gants tout en préservant l'anoxie initiale du milieu sédimentaire. L'oxydation des phases réduites comme telles que les sulfures est ainsi évitée.

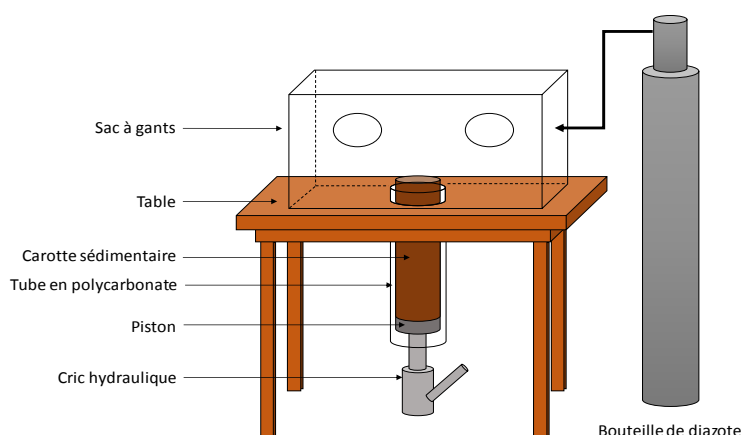


Figure II-3 : Schéma de la table à découper.

2.2.2. Traitement des échantillons sédimentaires

Chaque tranche de sédiment est transférée dans des godets de centrifugation pour séparer les eaux interstitielles des particules sédimentaires, et un aliquote de sédiment humide (5 g) est également introduit dans une seringue découpée en son extrémité en vue de déterminer la spéciation des sulfures dans la phase solide. La centrifugation des godets a été effectuée à 2500 tours min^{-1} pendant 20 min à température contrôlée (celle du terrain). Les eaux interstitielles centrifugées sont alors récupérées à l'aide d'une seringue, toujours sous atmosphère inerte, puis filtrées à 0,45 μm sur des filtres seringues (membrane en acétate de cellulose) et réparties dans différents flacons en fonction des analyses à réaliser. La méthode d'échantillonnage employée pour la caractérisation des eaux interstitielles est synthétisée Figure II-4. Seuls les échantillons dédiés au dosage des métaux totaux sont acidifiés à 2 % (v/v) par ajout d' HNO_3 ultrapur (Fischer, Optima grade). Aucun agent stabilisant n'est ajouté dans les échantillons dédiés à la spéciation, et ces derniers sont analysés par HPIC-ICP-MS dans les 24 h après découpage de la carotte.

La phase solide restante dans le godet de centrifugation est ensuite homogénéisée puis séparée en plusieurs fractions sous atmosphère inerte pour déterminer la spéciation en phase solide de différents éléments chimiques (Al, As, Cr, Fe, Mn, P et S). Une petite quantité (5-10 g) de sédiment frais est mise de côté pour la caractérisation granulométrique des particules sédimentaires. Le sédiment restant est finalement séché à température ambiante sous hotte à flux laminaire, puis broyé à l'aide d'un mortier afin d'obtenir une poudre fine et homogène. Ce nouvel échantillon, une fois tamisé à 63 μm , permettra d'atteindre les teneurs totales en éléments majeurs et mineurs dans la phase solide ainsi que le pourcentage de carbone particulaire total et inorganique (après calcination).

3. Échantillonneurs passifs : Diffusive Gradients in Thin film (DGT)

Développées par Davison et Zhang (1994), les méthodes de diffusion sur gel associées à des résines chélatantes (DGT) représentent une approche pertinente pour la détermination *in situ* d'espèces labiles (*i.e.* les métaux, les phosphates et les sulfures), mais aussi pour la spéciation redox de certains éléments (dont As et Cr). Ces dispositifs se composent d'un gel diffusif d'épaisseur connue derrière lequel est apposée une résine chélatante qui permet de concentrer la fraction labile des espèces métalliques dans les eaux naturelles. Par ailleurs, de par sa porosité inférieure à 20 nm (Zhang and Davison, 1999), le gel empêche également les macromolécules et colloïdes d'entrer en contact avec la résine.

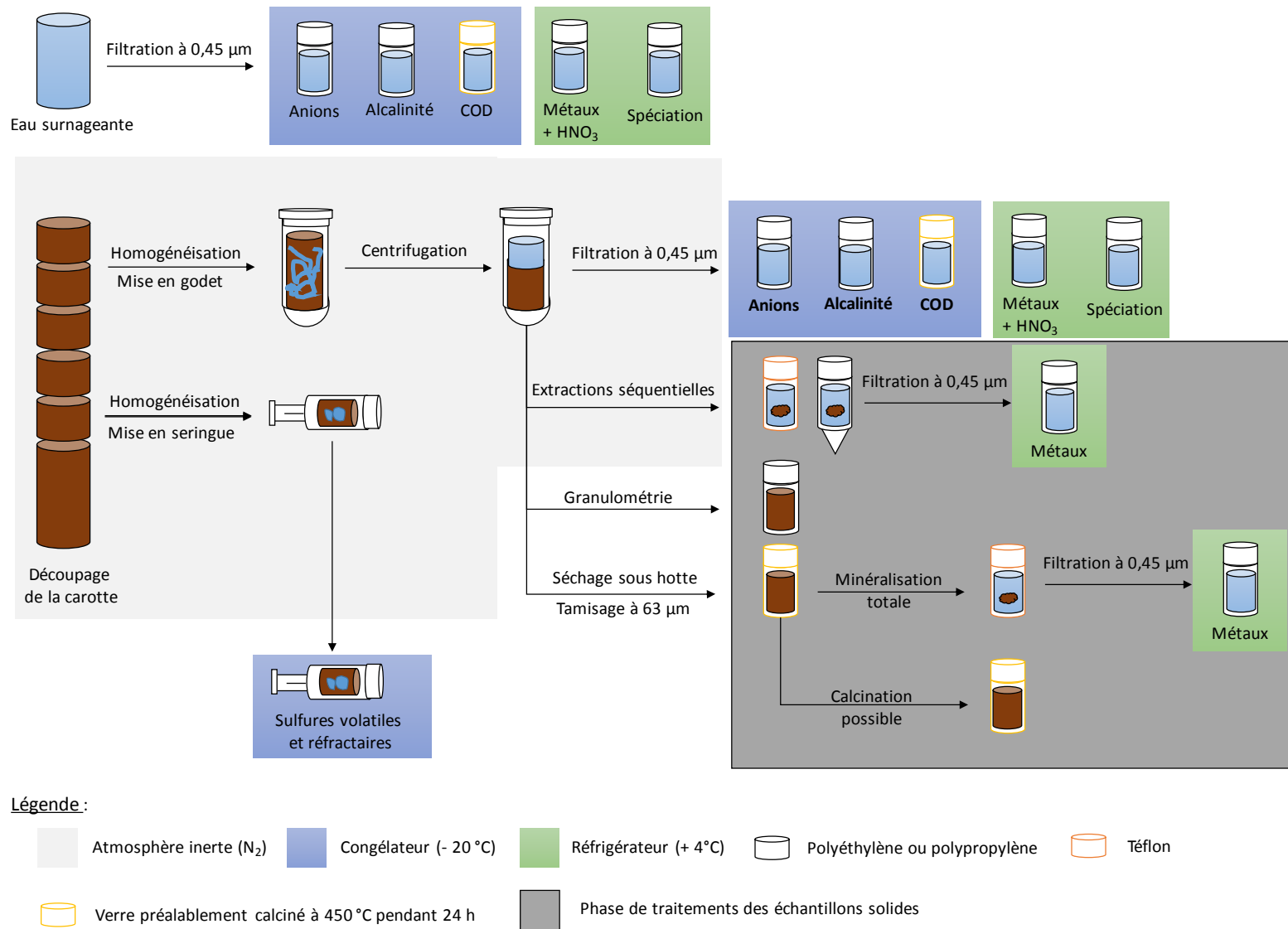


Figure II-4 : Schéma récapitulatif du traitement des eaux interstitielles et des particules sédimentaires.

Puisqu'en en première approximation la complexation/précipitation d'un métal sur la résine peut « s'apparenter » au phénomène d'assimilation à travers la membrane cellulaire d'un organisme, la fraction labile mesurée peut être considérée comme la fraction de métal biodisponible (Webb and Keough, 2002). Le principal avantage pour la détermination de la spéciation est de pouvoir s'affranchir des étapes conventionnelles d'échantillonnage, de filtration et de conservation puisque le dispositif DGT accumule passivement les espèces labiles en solution lors du déploiement. D'autre part, cette technique permet également la réalisation de profils sédimentaires avec une résolution de l'ordre du millimètre offrant ainsi une meilleure perspective pour l'évaluation des transitions redox. Dans les sédiments, les calculs de concentrations restent cependant sujets à discussion car la sonde DGT tend à appauvrir les teneurs dans les eaux interstitielles (Harper *et al.*, 1998). Cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre IV, section 2.3.3.

3.1. Préparation des dispositifs DGT

La Figure II-5 illustre la chaîne de préparation du gel diffusif et des six types de résines utilisées dans notre projet : AgI (Lesven *et al.*, 2008), Chelex (Zhang and Davison, 1995), Ferrihydrite (Zhang *et al.*, 1998), 3-MercaptoPropyl [abrégié par la suite par 3MP ; Bennett *et al.* (2011)], Metsorb [TiO₂ ; Bennett *et al.* (2010)] et Ferrite de zinc [ZnFe₂O₄ ; Gorny *et al.* (2015b)]. Les profils de concentration en sulfures sont déterminés à l'aide de la résine AgI, ceux des métaux cationiques [Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mn(II), etc.] avec la résine Chelex, celui d'As(III) avec la résine 3MP et finalement As total avec les résines restantes (Ferrihydrite, Metsorb et/ou ZnFe₂O₄). Les gels destinés à la fabrication des sondes DGT sont polymérisés entre 2 plaques de verre de dimensions variables constituant un « moule » d'épaisseur connue. Une fois les couches de gel et de résine préparées et découpées aux bonnes dimensions à l'aide d'un cutter en plexiglass, elles sont assemblées sur un support prévu à cet effet 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 ensuite recouverte par le gel diffusif puis par un filtre en acétate de cellulose (porosité : 0,45 µm) servant à protéger les gels du milieu extérieur vis-à-vis des particules sédimentaires.

3.2. Déploiement des sondes DGT

Les sondes DGT sont préalablement désoxygénées par bullage d'azote dans de l'eau ultrapure pendant une durée minimale de 24 h avant d'être exposées, pour une durée connue dans les carottes sédimentaires conservées en armoire thermostatée à la température du milieu. Le temps

de déploiement des dispositifs DGT peut varier de 24 h à quelques jours selon les concentrations initiales de l'analyte présent dans les eaux poreuses.

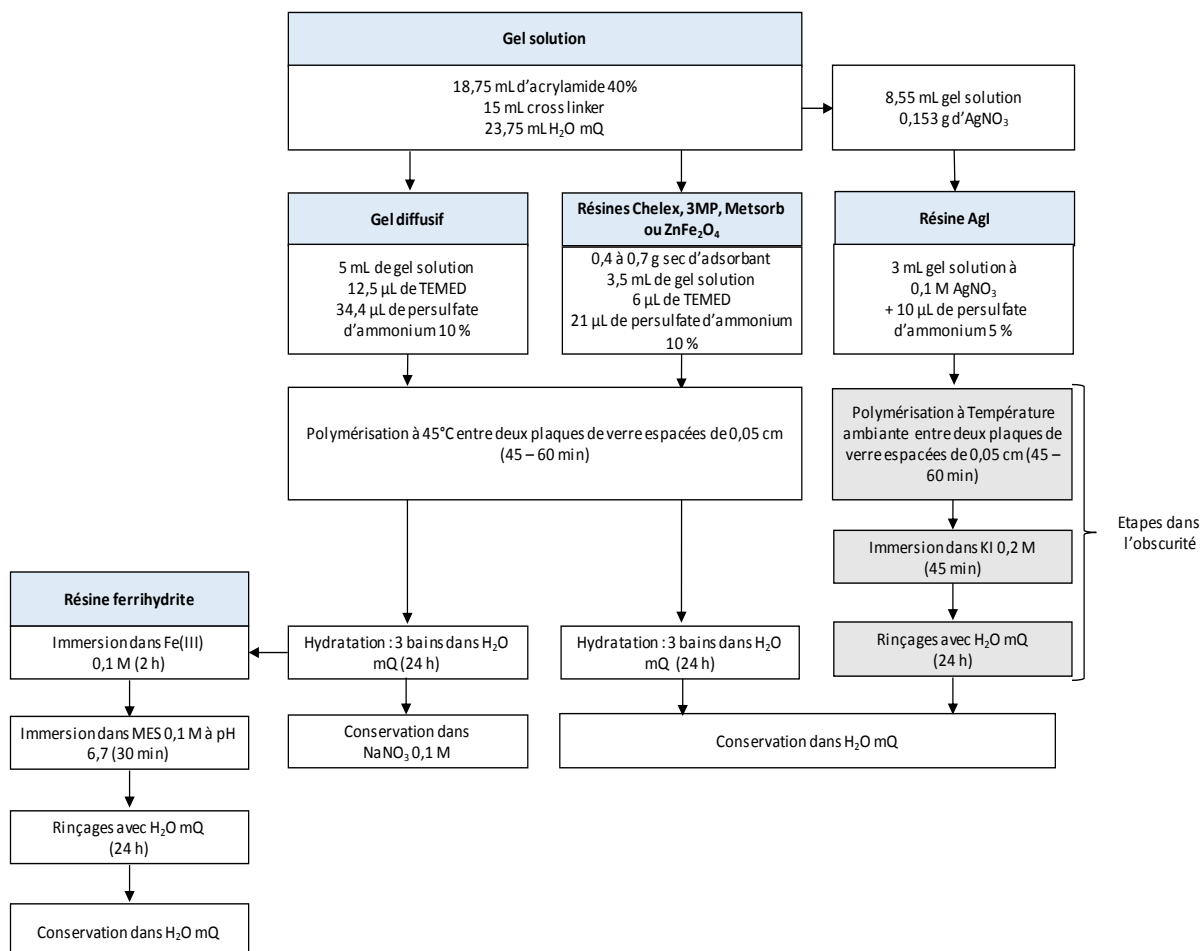


Figure II-5 : Étapes de préparation du gel diffusif et des résines pour la fabrication des sondes DGT. Abréviations : MES : Acide 2-(N-morpholino) éthane sulfonique ; TEMED : N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine.

3.3. Traitement et analyse des DGT

Les dispositifs DGT sont extraits des carottes sédimentaires ou des sédiments en place après un temps d'exposition connu, rincés abondamment avec de l'eau ultrapure pour éliminer les particules sédimentaires en surface et finalement démontés. Les concentrations en analyte sont mesurées dans la résine chélatante selon les procédures illustrées Figure II-6. Le protocole de traitement des résines AgI est détaillé dans le travail de thèse de Lesven (2008).

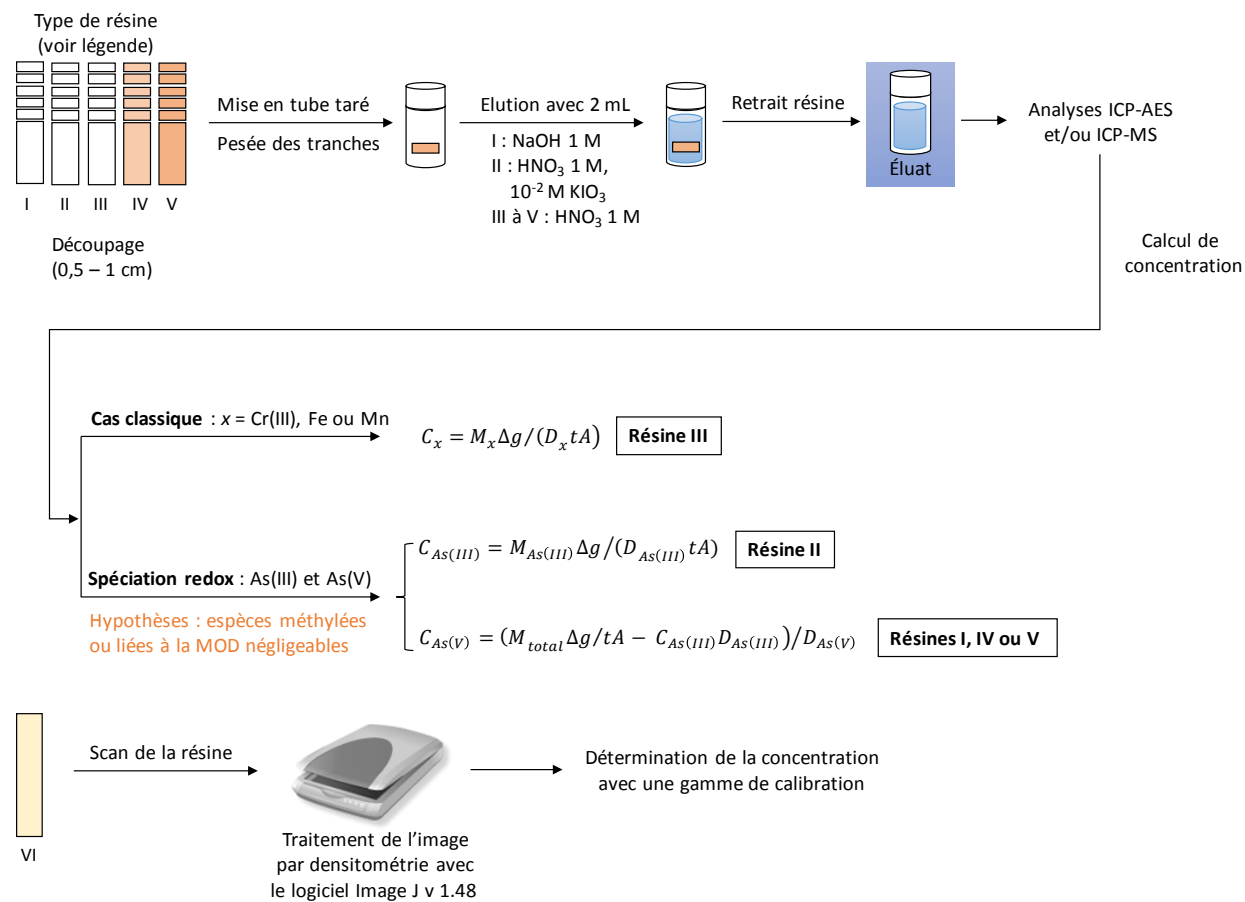


Figure II-6 : Étapes de traitement des différentes résines après le déploiement des dispositifs DGT. Abréviations : I : résine Metsorb ; II : résine 3MP ; III : résine Chelex ; IV : résine ferrihydrite ; V : résine ZnFe₂O₄ ; VI : résine AgI ; C : concentration de l'espèce labile mesurée dans le milieu par le dispositif DGT (μg L⁻¹) ; MOD : matière organique dissoute ; M : quantité de l'espèce accumulée dans la résine (μg) ; Δg : épaisseurs du gel diffusif et du filtre (dm) ; t : durée d'exposition du dispositif DGT (s) ; A : surface du gel en contact avec la solution (cm²) ; D : coefficient de diffusion (cm² s⁻¹).

4. Protocoles de traitement des particules sédimentaires

4.1. Humidité

Les pourcentages d'humidité sont calculés à partir du sédiment humide et homogénéisé, inséré dans des boîtes de pétri. La dessiccation a lieu à température ambiante sous une hotte à flux laminaire pendant une semaine.

4.2. Granulométrie

La distribution granulométrique des particules est déterminée sur du sédiment humide grâce à un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000). Au cours de la mesure, les particules sédimentaires passent au travers du faisceau focalisé d'un laser hélium/néon. Ces particules provoquent une diffusion et une diffraction de la lumière sous un angle qui est fonction de leur diamètre. Une série de détecteurs photosensibles mesure l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle et permet ainsi de déterminer par calcul la taille des particules dans une gamme comprise entre 0,02 et 2000 μm (Pansu and Gautheyrou, 2007).

4.3. Analyses élémentaires CHNS

La teneur en carbone organique contenue dans les particules sédimentaires a été déterminée sur la fraction sédimentaire $< 63 \mu\text{m}$ par différence entre le dosage total (échantillon brut) et celui de la fraction inorganique (échantillon calciné 24 h à 480°C), à l'aide d'un analyseur élémentaire (CHNS 932, LECO) (Billon *et al.*, 2001a). La teneur en azote organique et en soufre total particulaire a été également mesurée simultanément à partir des échantillons non calcinés (Billon *et al.*, 2001b; Lesven *et al.*, 2008). Ces analyses élémentaires reposent sur le principe de la combustion éclair à haute température ($\geq 1000^\circ\text{C}$) en présence d' O_2 des particules sédimentaires. Dans l'analyseur, les gaz primaires de combustion sont entraînés par l'hélium (gaz vecteur) et passent au travers de catalyseurs (oxydation/réduction) pour former à la sortie du four de combustion les gaz CO_2 , H_2O , NO_x et SO_2 . Les gaz ainsi obtenus sont alors séparés par une colonne chromatographique et détectés par infrarouge pour CO_2 , H_2O et SO_2 , et par conductivité thermique pour NO_x après réduction en N_2 (Pansu *et al.*, 2001).

4.4. Minéralisation par attaque acide totale pour le dosage des métaux

Le dosage des métaux traces dans le sédiment se réalisant à partir d'échantillons liquides, une étape préalable de minéralisation est obligatoire. La minéralisation par attaque acide consiste à mettre en contact une quantité connue de sédiment avec un volume d'acides concentrés afin de

solubiliser les différentes phases porteuses (*i.e.* les argiles, les carbonates, la matière organique particulaire, les oxydes et les sulfures) et libérer les métaux traces associés.

Dans notre cas d'étude, 200 mg de sédiment sec et tamisé à 63 μm sont introduits dans des tubes d'attaque en téflon, en présence de 10 mL d'HF 40 % (Merck suprapur) et de 5 mL d' HNO_3 65 % (Merck EMSURE). Les tubes sont chauffés à 110 °C pendant 48 h afin de permettre la mise en solution des carbonates, de certains oxydes et sulfures, des silicates et des aluminosilicates. Après évaporation à la goutte du résidu, le sédiment est attaqué par 6 mL d'eau régale (HCl/HNO_3) et chauffé 24 h à 120 °C, dans le but de solubiliser le reste des oxydes, des sulfures et des matières organiques. Cette étape peut être répétée une seconde fois si nécessaire. Après réduction du volume d'attaque à 1 mL, le résidu est chauffé 1 h à 110°C, avec 10 mL d' H_2O MQ. La solution est finalement filtrée à 0,45 μm sur acétate de cellulose (Lesven *et al.*, 2009).

Pour valider la procédure de minéralisation, du sédiment certifié (PACS-2) a été minéralisée simultanément à chaque série d'attaque. Les rendements d'extraction obtenus par ICP-OES et ICP-MS, sont tous supérieurs à 75 % (hormis Na avec 30 %), ce qui valide la méthode de minéralisation. Les valeurs de blanc de la méthode ont également été mesurées pour chaque série de minéralisations afin de vérifier qu'aucune contamination significative n'était apportée, et des répliquats d'analyses ont été effectués. Les blancs obtenus sont systématiquement négligeables, et les écart-types sur la mesure des différents répliquats d'échantillons sont inférieurs à 10 %.

4.5. Distribution en phase solide d'Al, de Fe et de Mn

La détermination des teneurs totales en Al, Fe et Mn est une information importante pour évaluer le stock présent dans le sédiment. Cependant, elle ne renseigne pas sur les phases présentes [aluminosilicates, carbonates, (hydr)-oxydes, sulfures, etc.] susceptibles d'interagir avec As et Cr. Pour appréhender la présence de ces phases, trois types d'extractions simples ont été employés : ascorbate, dithionite et acide chlorhydrique (Anschutz *et al.*, 2005; Chaillou *et al.*, 2006; Haese *et al.*, 2000; Kostka and Luther, 1994). Ces extractions en une seule étape ont été réalisées à température ambiante sous atmosphère inerte et avec des solutions extractantes désoxygénées par un bullage au diazote avant utilisation.

L'attaque avec une solution d'ascorbate permet la mise en solution des (hydr)-oxydes de fer et de manganèse amorphes (*i.e.* facilement réductibles par les bactéries). L'intérêt de cette attaque est de quantifier la teneur en (hydr)-oxydes de fer et de manganèse néoformés consécutivement

aux réactions diagénétiques. La procédure utilisée est la suivante : 250 mg de sédiment humide sont mis en contact sur une période de 24 h avec 20 mL de solution d'ascorbate. À la fin des 24 h d'agitation, les échantillons sont centrifugés pendant 20 min à 2500 tours min^{-1} , puis filtrés à 0,45 μm avec des filtres en acétate de cellulose. La solution d'ascorbate est obtenue en solubilisant 10 g de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$), 10 g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) et 4 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) dans 200 mL d' H_2O mQ. L'hydrogénocarbonate sert de tampon pour maintenir le pH à 7,5 ; le citrate de sodium permet la complexation des métaux mis en solution ; l'acide ascorbique sert de réducteur vis-à-vis des oxydes.

L'extraction à la dithionite qui s'effectue à la suite de l'attaque à l'ascorbate, permet la solubilisation des oxydes de fer et de manganèse ayant cristallisé au cours des processus diagénétiques ou étant déjà présents sous cette forme. Les particules sédimentaires restantes sont mises en suspension dans la solution de dithionite pendant 1 h. La solution de dithionite est réalisée à partir de 10 mL d'acide acétique 100 %, 29,4 g de citrate de sodium, 12,5 g de dithionite de sodium, et l'ensemble est dissout dans 500 mL d' H_2O mQ. L'acide acétique sert de tampon pour maintenir le pH à 4,8 ; le citrate de sodium permet la complexation des métaux mis en solution ; la dithionite, réducteur plus fort que l'ascorbate, permet la dissolution des oxydes plus récalcitrants. Une filtration à 0,45 μm des échantillons a été opérée à la suite de la centrifugation (2500 tours min^{-1} pendant 20 min).

L'utilisation d' HCl (1 M) comme acide fort permet la mise en solution des (hydr)-oxydes d'aluminium, de fer et manganèse (amorphes et cristallisés), des carbonates, des phosphates apatitiques, des ETM liés à divers sites de complexation organiques, des sulfures métalliques hors ceux de type pyritique et ceux liés au cuivre, au mercure et au nickel (Cooper and Morse, 1998), et par conséquent des ETM associés à l'ensemble de ces phases. Le protocole utilisé est le suivant : 2 g de sédiment humide ont été mis en contact avec 20 mL d'HCl à 1M sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Le protocole de récupération des solutions est identique à celui des deux extractions précédemment décrites.

4.6. Distribution en phase solide du phosphore

La procédure normalisée de Ruban *et al.* (2001) a été employée pour déterminer la distribution dans la phase solide du phosphore. L'extraction du phosphore total est réalisée une fois le sédiment calciné (dégradation de la matière organique particulaire) en le solubilisant à l'aide d'HCl 3,5 M. Concernant le phosphore inorganique, deux attaques sélectives, réalisées

successivement sur un sédiment humide et anoxique, permettent d'extraire d'une part les phosphates faiblement liés aux (hydr)-oxydes et/ou à la matière organique (fraction NaOH-P), et d'autre part de solubiliser les minéraux phosphatés, notamment les apatites (fraction HCl-P). Le phosphore organique est finalement déduit par différence entre le phosphore total et inorganique.

L'extraction du phosphore inorganique se réalise selon la procédure suivante : 200 mg en équivalent sec de sédiment humide sont mis en contact sur une période de 16 h avec une solution de NaOH 1 M. À la fin des 16 h d'agitation, les échantillons sont centrifugés pendant 20 min à 2500 tours min^{-1} , puis filtrés à 0,45 μm avec des filtres en acétate de cellulose. Le filtrat est acidifié par ajout d'HCl 3,5 M jusqu'à atteindre pH 1 (pour précipiter les acides humiques solubilisés en milieu basique). Le culot obtenu après centrifugation est rincé deux fois par ajout de 12 mL de NaCl 1 M. Finalement, 20 mL d'une solution d'HCl 1 M sont ensuite ajoutés. Le mélange est agité sur une période de 16h, puis centrifugé et la solution contenant le phosphore est filtrée à 0,45 μm avec des filtres en acétate de cellulose. Les solutions extractantes sont conservées à 4 °C avant analyse en ICP-AES.

L'extraction du phosphore total est réalisée à partir de 200 mg de sédiment séché et non tamisé, calciné pendant 3 h à 450 °C. Les sédiments sont ensuite agités durant 16h, en présence de 20 mL de HCl 3,5 M, puis centrifugés 15 min à 2000 tours min^{-1} . La procédure de récupération et de conservation des extraits restent la même.

4.7. Détermination des phases sulfurées réduites

Les sulfures dans les sédiments sont regroupés en deux grandes familles : (i) les AVS (Acid Volatile Sulfides) se composant de précipités de sulfure peu stables principalement associées au fer en milieu non contaminé [*i.e.* sulfure de fer amorphe (FeS_{am}), greigite (Fe_3S_4) et mackinawite (FeS_{1-x})], et à d'autres cations métalliques (Cd, Pb et Zn) en milieu contaminé ; et (ii) les CRS (Chromium Reducible Sulfur) étant constitués de pyrite (FeS_2), un composé moins facilement oxydable que les sulfures de fer, et dans une moindre mesure de soufre élémentaire (S^0) et de sulfures métalliques (Cu, Hg et Ni) (Cooper and Morse, 1998; He *et al.*, 2008).

La méthode d'extraction des AVS est établie de la manière suivante. Dans un sac à gants rempli de diazote, environ 1 g de sédiment humide est prélevé dans la seringue contenant le sédiment (Figure II-4) puis introduit dans un réacteur préalablement purgé à l'azote afin d'éviter l'oxydation des sulfures (dispositif d'extraction présenté en Figure A-1 en annexe). Après assemblage du montage d'extraction, 40 mL d'HCl 6 M sont ajoutés au réacteur. La dissolution

des AVS libère du sulfure d'hydrogène gazeux (H_2S) qui est véhiculé par un courant d'azote jusqu'à une solution basique (constituée de NaOH 1 M et d'EDTA 0,2 M) dans laquelle il est piégé sous forme de sulfures dissous (S^{2-}). La réaction se déroule en 1 h à température ambiante (Billon *et al.*, 2001a; Cornwell and Morse, 1987).

Les CRS sont ensuite décomposés (après renouvellement du piège basique) en attaquant le résidu de la réaction avec 40 mL de Cr(II). Ce dernier est synthétisé *in situ* dans une colonne de Jones par réduction de Cr(III) sur un amalgame zinc-mercure en milieu acide. L'extraction se produit sous azote et à chaud (100 °C) durant 2 h. Les gaz sont piégés comme précédemment dans la solution basique (Billon *et al.*, 2001a; Canfield *et al.*, 1986).

Les sulfures sont dosés par potentiométrie (Methrom 736 GP Titrino), en utilisant une solution de chlorure de cadmium (100 mg L^{-1}). L'électrode de travail est une électrode spécifique aux sulfures à membrane polycristalline d' Ag_2S (Orion), et l'électrode de référence est une électrode au sulfate mercurieux $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/[\text{K}_2\text{SO}_4] = 3 \text{ M}$ saturé (Metrohm) (Lourino-Cabana *et al.*, 2014).

4.8. Distribution en phase solide d'As et de Cr

Deux protocoles d'extraction, un spécifique à As et l'autre à Cr, ont été appliqués aux particules sédimentaires. Ces protocoles permettent de déterminer les concentrations élémentaires associées aux différentes fractions constitutives du sédiment comme les carbonates, les oxydes, la matière organique et la fraction résiduelle. Le choix des protocoles est basé sur plusieurs critères : (i) quatre étapes au maximum pour permettre la détection des éléments dans chaque fraction suivant un protocole utilisable en routine, (ii) des procédures normalisées à utiliser préférentiellement ; et (iii) des extractants compatibles avec les outils analytiques disponibles. Généralement, ces procédures nécessitent de conserver le sédiment sous diazote, les deux premières étapes étant réalisées en milieu anoxique. Les solutions utilisées pour les extractions sous sac à gants sont désoxygénées par un bullage de diazote avant utilisation. L'ensemble des protocoles est schématisé Figure II-7. Une fois filtrés, les échantillons sont analysés par ICP-OES ou par ICP-MS.

La procédure de Damris *et al.* (2005) a été initialement utilisée pour déterminer la distribution en phase solide d'As, mais elle a été abandonnée suite à une incompatibilité analytique avec l'ICP-MS. En effet, les analyses élémentaires dans les solutions de K_2HPO_4 diluées provoquaient un bouchage progressif des cônes de l'appareil, sans doute par un dépôt de P_4O_{10} , induisant une baisse notable de la sensibilité des mesures en ICP-MS (Gorny *et al.*, 2015a).

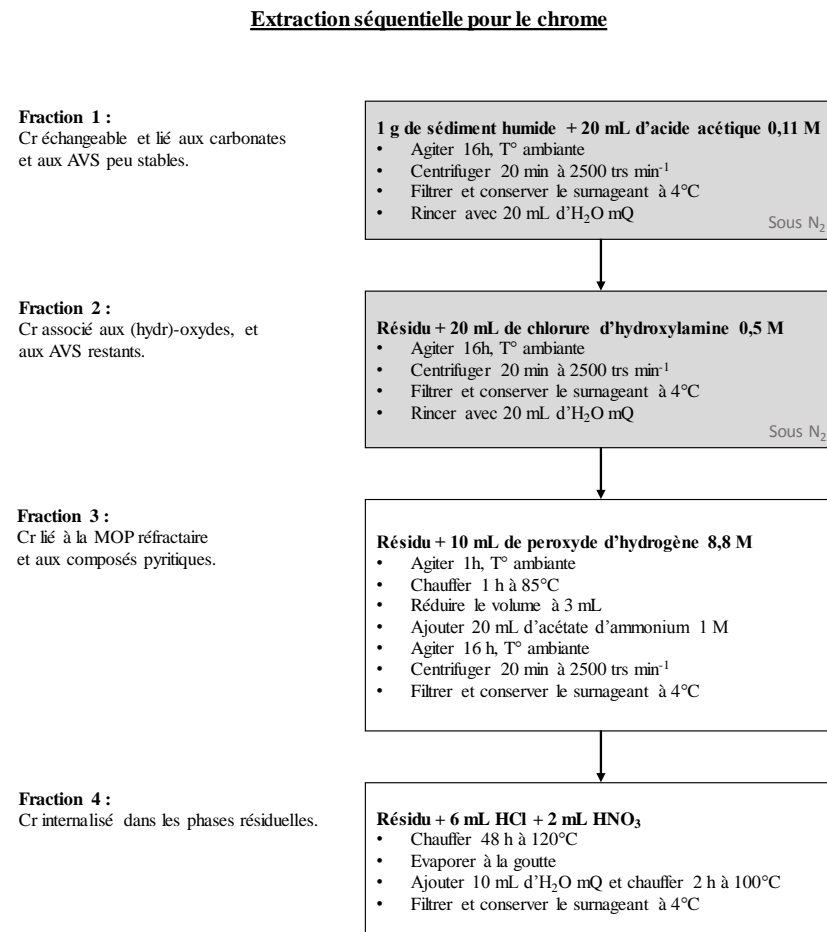
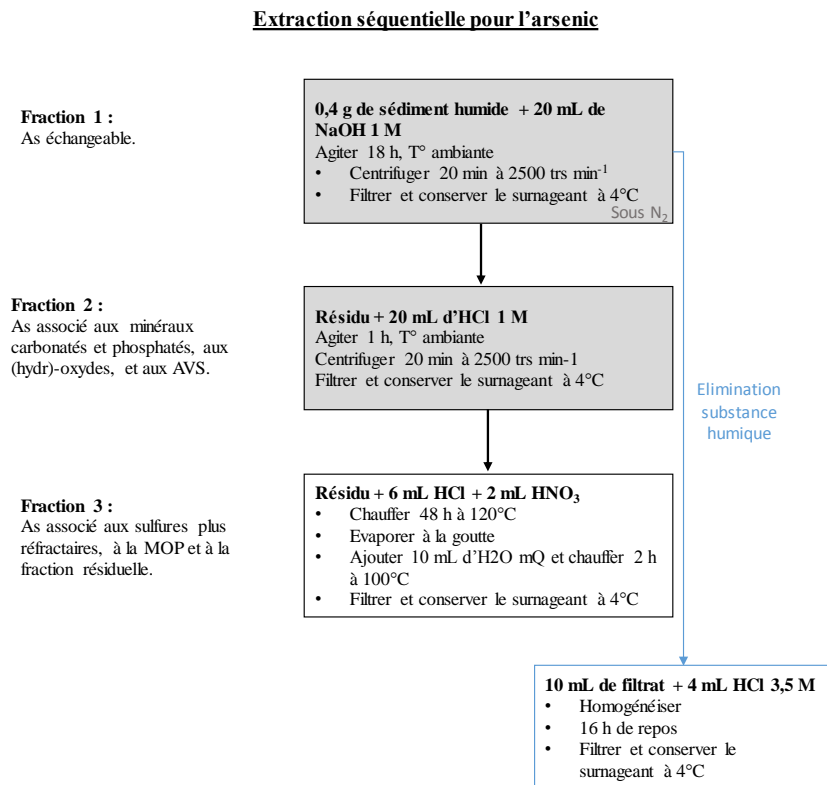


Figure II-7 : Schématisation des protocoles d'extraction séquentielle pour la détermination de la distribution en phase solide de l'arsenic [procédure modifiée de Ruban et al. (2001)] et du chrome [procédure du Bureau Communautaire de Référence (BCR) optimisée par Rauret et al. (1999)]. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; MOP : Matière Organique Particulaire.

Les procédures d'extraction proposées par Keon *et al.* (2001), Paul *et al.* (2009) et Wenzel *et al.* (2001) n'ont pas non plus été utilisées puisqu'elles nécessitent également l'utilisation d'extractants contenant des phosphates.

Ruban *et al.* (2001) ont développé une procédure dédiée à la détermination de la distribution phosphore inorganique en phase solide (décrite précédemment). Utiliser cette procédure semble être une bonne alternative pour déterminer la distribution en phase solide de l'arsenic puisque les comportements chimiques de l'arsenic et des phosphates sont voisins. Le choix des extractants (NaOH 1 M et HCl 1 M) est justifié par leur utilisation dans le cadre d'extraction en une seule étape (Dang *et al.*, 2014; Jang *et al.*, 2005). Il est néanmoins nécessaire d'ajouter une étape supplémentaire (attaque partielle avec de l'eau régale) afin de caractériser la fraction d'As associée aux sulfures réfractaires, la MOP et la fraction résiduelle. Cependant, l'utilisation de cette procédure pour déterminer la distribution d'As en phase solide n'est pas courante dans la littérature, ce qui limite les comparaisons avec d'autres études.

Concernant la distribution en phase solide du chrome, le protocole d'extraction mis en place par le Bureau Communautaire de Référence (BCR) et optimisé par Rauret *et al.* (1999) a été appliqué aux sédiments de la Marque.

5. Techniques d'analyses des eaux

5.1. Mesure du pH et du potentiel d'oxydo-réduction

Les mesures d'Eh et de pH ont été réalisées par potentiométrie, respectivement à l'aide d'une électrode de platine combinée (Prolabo) et une électrode de verre combinée (Metter Toledo). Les électrodes de référence sont dans les deux cas Ag/AgCl avec [KCl] = 3 M.

5.2. Analyse de l'alcalinité dans les eaux

L'alcalinité (ou réserve alcaline) se définit comme la quantité d'acide fort pour neutraliser l'ensemble des bases présentes dans l'échantillon. Différentes bases peuvent être présentes dans les eaux naturelles, majoritairement les carbonates, les hydrogencarbonates et dans une moindre mesure les borates, les silicates et les phosphates. Dans notre cas, les valeurs d'alcalinité sont assimilées aux concentrations d' HCO_3^- . Le dosage est réalisé par potentiométrie (titrateur automatique Metrohm 848 Titrino plus) sur 1 mL d'échantillon. Le dispositif est muni d'un capillaire qui ajoute progressivement la solution titrante d'HCl ($5,3 \cdot 10^{-2}$ M) et d'une micro-électrode de verre combinée à une électrode de référence (Metrohm Ag/AgCl avec [KCl] = 3 M) (Lourino-Cabana *et al.*, 2014).

5.3. Analyse du carbone organique dissous

Les concentrations en carbone organique dissous (COD) des échantillons d'eau ont été déterminées au laboratoire à l'aide d'un TOC-V_{CSH} (Schimadzu). L'échantillon est d'abord prélevé et placé dans une cellule dans laquelle sont ajoutés 3 % d'HCl 2 M pour éliminer le carbone inorganique dissous (CID) sous un flux d'air synthétique. L'échantillon est ensuite placé dans un four à 680 °C pour oxyder le COD restant en présence d'un catalyseur de billes de platine, également sous flux d'air. Le CO₂ ainsi généré est finalement quantifié à l'aide d'un détecteur infrarouge (Álvarez-Salgado and Miller, 1998). L'aire du pic obtenu permet de déterminer la concentration en COD à partir d'une courbe d'étalonnage réalisée avec de l'hydrogénophthalate de potassium (C₈H₅KO₄). Cette dernière possède un domaine de linéarité compris entre 0,05 et 25 mg C L⁻¹, et trois à cinq mesures de chaque échantillon sont réalisées dans le but d'obtenir un écart-type relatif inférieur à 5 %.

5.4. Dosage des anions dans les eaux

Les anions (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻ et SO₄²⁻) ont été dosés au laboratoire par chromatographie ionique Dionex munie d'un générateur d'éluant (module EG50), d'une pompe à gradient quaternaire (module GP40), d'une cellule conductimétrique (module ED40). L'appareil est équipé d'une boucle d'injection de 100 µL, d'une colonne de garde IonPac AG-18 (10 µm, 50 x 4 mm ; Dionex) et d'une colonne analytique IonPac AS-18 (10 µm, 250 x 4 mm ; Dionex).

Le principe de la méthode consiste à injecter 100 µL d'échantillon dans une colonne chromatographique à résine échangeuse d'anions. La résine constitue la phase stationnaire. Elle est composée de billes de latex sur lesquelles ont été greffés des groupements fonctionnels d'ammonium quaternaire alkylés chargés positivement. Un flux de KOH, constituant la phase mobile, est appliqué de manière continue sur la résine. Il se produit une compétition entre les ions à analyser, fixés plus ou moins fortement sur la phase stationnaire, et les ions hydroxydes présents dans l'éluant. L'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les anions à séparer est plus ou moins forte, en fonction de la taille, de la charge, de la polarité et du degré d'hydratation des anions présents. Les petits ions à faible charge seront peu retenus et sortiront les premiers de la colonne. Progressivement les ions de l'éluant vont remplacer les anions de l'échantillon, qui vont ainsi migrer jusqu'à la sortie de la colonne, où ils seront détectés par conductimétrie (Tessier, 2012). Une gamme d'étalonnage préparée à partir de solutions monoélémentaires (Merck) à 1 g L⁻¹ permet de déterminer les temps de rétention propre à chaque espèce et de convertir l'aire de pic trouvé dans les échantillons en termes de

concentrations. Des tests de contrôle sont réalisés tous les dix – quinze échantillons en utilisant une solution multistandard afin de s'assurer que la déviation standard reste inférieure à 10 %. Les manipulations sont réitérées dans le cas contraire.

5.5. Dosage de l'ammonium

Le dosage de l'ammonium est réalisé par spectrométrie en utilisant un spectromètre VARIAN Cary 300 Scan UV-Visible suivant la norme AFNOR T 90-015-2 (1975). En milieu alcalin ($8 < \text{pH} < 11,5$), l'ammonium dissous réagit sur l'hypochlorite (ClO^-) pour former une monochloramine. Ce composé, en présence de phénol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) et d'un excès d'hypochlorite (milieu oxydant) donne lieu à la formation d'un bleu d'indophénol après 6 h de réaction. La réaction est catalysée par le nitroprussiate de sodium ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \bullet 2\text{H}_2\text{O}$). La mesure de l'absorbance, que l'on relie à la concentration par l'intermédiaire d'une gamme de calibration ($0,01 - 0,2 \text{ mg L}^{-1}$), est réalisée au niveau du maximum d'absorption, c'est-à-dire à la longueur d'onde de 630 nm.

5.6. Dosage des éléments majeurs, mineurs et traces dans les eaux

Le dosage des éléments majeurs, mineurs et traces (As, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Si, Ti, V et Zn) dans les échantillons aqueux a été effectué par spectroscopie. Selon leur concentration, les éléments sont soit dosés par un spectromètre d'émission optique (ICP-OES, Varian, modèle Vista Pro à visée axiale) soit par un spectromètre de masse (ICP-MS, Thermo Elemental X-series). Le principe de la mesure en ICP-OES est basé sur la nébulisation puis l'atomisation de l'échantillon liquide dans un plasma d'argon ($6000-8000^\circ\text{C}$). Les électrons des couches externes de l'échantillon sont excités à un niveau énergétique supérieur. Leur retour à l'état fondamental est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques caractéristiques de chaque élément dans la gamme du spectre UV-visible. Les différentes longueurs d'ondes sont séparées grâce à un spectromètre contenant un réseau et un prisme, puis détectées simultanément par un détecteur CCD (Coupled Charge Device ou dispositif à couplage de charge). L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément sur une large gamme (Frayret *et al.*, 2012). Lorsque les concentrations des éléments sont sous la limite de détection de l'ICP-OES (typiquement de quelques $\mu\text{g L}^{-1}$ à quelques dizaine de $\mu\text{g L}^{-1}$), les analyses sont alors réalisées par un spectromètre de masse (ICP-MS) plus sensible. Dans ce cas, 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 multiplicateur d'électrons à dynodes discrètes (Paucot, 2010).

Chaque spectromètre est calibré avec des solutions standards préparées dans HNO₃ 2% (v/v) avec dans certains cas, l'ajout de la matrice (notamment pour les extractions séquentielles). Pour l'ICP-OES, des tests de contrôle qualité sont réalisés tous les 10 – 15 échantillons en utilisant une solution standard proche en terme de concentration. Ceci permet de s'assurer d'un bon recouvrement (incertitude acceptée de 10 %) tout au long de la séquence d'analyse. Pour les mesures en ICP-MS, Bi et Ge (10-25 µg L⁻¹ ; Astasol, Czech Metrology Institute) sont employés comme étalons internes pour corriger la dérive instrumentale au cours des analyses. Les étalons internes sont introduits dans tous les échantillons (concentration finale comprise entre 10 à 25 µg L⁻¹) en utilisant un kit trident (Glass expansion) qui est connecté en sortie de pompe péristaltique. L'ensemble des analyses en ICP-MS a été réalisé en mode chambre de collision/réaction (CCT®), en employant du dihydrogène (0,5 mL min⁻¹) et de l'hélium (3,5 mL min⁻¹), afin d'éliminer les interférences spectrales. Les analyses en chambre de collision/réaction ont été associées à l'emploi d'un filtre en discrimination en énergie cinétique (DEC) dont l'action est de bloquer les ions polyatomiques (énergie cinétique plus faible que les ions monoatomiques). La séparation de l'analyte ciblé et des ions interférents est réalisé par l'augmentation du potentiel transversal par l'application d'une différence de potentiel (2 V) entre l'hexapole de la cellule de collision/réaction et le quadripôle du filtre de masse.

6. Outils de modélisation

L'analyse de la composition chimique élémentaire des eaux interstitielles donne des informations sur les processus géochimiques et sur le devenir des ETM dans la colonne sédimentaire. Ces données peuvent également être introduites dans des modèles d'équilibres thermo-chimiques pour prédire la spéciation des éléments en phase aqueuse et la présence éventuelle de certains minéraux d'intérêt afin de mieux appréhender les processus biogéochimiques. Au cours de la thèse, le logiciel Visual Minteq 3.0 (Gustafsson, 2011) a été utilisé avec les bases de données thermodynamiques suivantes : comp_2008.vdb (base de données des composés), thermo.vdb (base de données des espèces inorganiques), genericha08.nic et genericafa.nic (base de données dédiées à la formation des complexes organiques avec les acides humiques et fulviques, respectivement). Quatre espèces dissoutes ont été ajoutées dans les deux dernières bases de données pour simuler les interactions As-MOD (Tableau II-2). Le principe du logiciel Visual Minteq repose sur différents concepts mathématiques qui sont présentés par ci-après.

Les données d'entrée du modèle sont les concentrations totales des différents composés présents dans les eaux interstitielles sans considérer les réactions redox : As(III), As(V), Ca²⁺, Cl⁻, Cr(III), Cr(VI), COD, Fe²⁺, K⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, HS⁻, Si(OH)₄. Le pH est fixé à la valeur mesurée dans les sédiments. L'alcalinité est prise en compte dans le calcul en considérant qu'elle est principalement représentée par le carbone inorganique dissous. L'évaluation des effets de la matière organique dissoute (MOD) sur le système modélisé a été réalisée à l'aide du modèle NICA-Donnan en supposant que le COD était composé à 100 % soit d'acides fulviques, soit d'acides humiques (Charriau *et al.*, 2011). Dans les deux cas, la densité de sites complexant est paramétrée avec la valeur par défaut du ratio MOD / DOC (1,2). Les données de sortie sont principalement la spéciation en phase aqueuse de chaque composant, les indices de saturation des minéraux arséniés, chromés, carbonatés, phosphatés, sulfurés et silicatés.

Tableau II-2 : Données sur l'arsenic ajoutées dans les bases de données *generic08.nic* et *generic09.nic*. Les valeurs de $\log K$ proviennent des travaux de Dang *et al.* (2014). La distinction entre HFA1 et HFA2 est liée aux différences de propriétés acido-basiques.

Complexes organiques dissous	Réactions de complexation	$-\log(K)$
HFA1-As(III)	$\text{HFA1}^- + \text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow (\text{HFA1H}_3\text{AsO}_3)^-$	-11
HFA2-As(III)	$\text{HFA2}^- + \text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow (\text{HFA2H}_3\text{AsO}_3)^-$	-11
HFA1-As(V)	$\text{HFA1}^- + \text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{HFA1HAsO}_4)^{3-}$	-15
HFA2-As(V)	$\text{HFA2}^- + \text{HAsO}_4^{2-} \leftrightarrow (\text{HFA2HAsO}_4)^{3-}$	-15

6.1. Calculs de la spéciation en phase aqueuse

Pour l'ensemble des calculs géochimiques, l'hypothèse faite sur le système étudié est qu'il se trouve à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, les considérations d'ordre cinétique ne sont pas prises en compte dans les simulations, bien que les facteurs cinétiques jouent un rôle important dans les systèmes naturels. Cette limitation constitue donc une simplification qui peut dans certains cas apporter des biais au niveau des résultats, notamment en ce qui concerne les réactions d'oxydo-réduction. Les composants d'entrée (par exemple Fe²⁺, H⁺, CO₃²⁻, PO₄³⁻) sont les composés de base à partir desquelles l'ensemble des espèces du système [par exemple Fe(OH)⁺, FeCO₃(aq), FeH₂PO₄⁺ et FeHPO₄(aq)] va être décrit. L'équation de conservation de

la matière permet ainsi de relier l'activité de chaque composé X_j aux activités des différentes espèces S_i :

$$X_j = \sum \beta_{ij} \times (S_i) \quad \text{Eqn II-1}$$

où β_{ij} désigne le coefficient stœchiométrique du composé X_j dans l'espèce S_i .

À titre d'exemple pour le composant Fe^{2+} , l'équation de conservation de la matière permet de relier l'activité totale $(\text{Fe}^{2+})_t$ aux activités des différentes espèces :

$$\begin{aligned} (\text{Fe}^{2+})_t = & (\text{Fe}^{2+}) + (\text{Fe}(\text{OH})^+) + (\text{Fe}(\text{OH})_2) + (\text{Fe}(\text{OH})_3^-) + (\text{FeH}_2\text{PO}_4^+) + (\text{FeHPO}_4) \\ & + (\text{FeHCO}_3^+) \end{aligned} \quad \text{Eqn II-2}$$

L'équilibre mettant en jeu une espèce en fonction des différents composants est défini par la loi d'action de masse :

$$K_i = (S_i) \prod (X_j)^{-\beta_{ij}} \quad \text{Eqn II-3}$$

avec K_i la constante d'équilibre de formation de l'espèce S_i et Π le produit de tous les composants X_j du composé S_i affectés de leur coefficient stœchiométrique (β_{ij}). La constante K est dépendante de la température et classiquement la variation de K en fonction de la température est corrigée par la loi de Van't Hoff (Allison *et al.*, 1991).

Pour la réaction de formation de $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, on obtient la relation suivante :

$$K = \frac{(\text{FeH}_2\text{PO}_4^+)}{(\text{Fe}^{2+})(\text{H}^+)^2(\text{PO}_4^{3-})} \quad \text{Eqn II-4}$$

L'activité d'une espèce chimique est calculée par le produit de sa concentration $[S_i]$ et du coefficient d'activité γ_i . Ce dernier est dépendant de la force ionique (I) de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^n [S_i] \times z_i^2 \quad \text{Eqn II-5}$$

dont $[S_i]$ et z_i correspondent à la concentration et la charge de chaque espèce aqueuse majeure en solution.

Le coefficient d'activité des espèces dans la solution peut être déterminé par l'équation de Davies (Eqn II-6), l'équation étendue de Debye-Hückel (Eqn II-7) ou l'équation de WATEQ Debye-Hückel (Eqn II-8) :

$$\text{Log}(\gamma_i) = -A \times z_i^2 \times \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - 0,3 \times I \quad \text{Eqn II-6}$$

$$\text{Log}(\gamma_i) = \frac{-A \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B \times a_i \times \sqrt{I}} \quad \text{Eqn II-7}$$

$$\text{Log}(\gamma_i) = \frac{-A \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B \times a_i \times \sqrt{I}} + b_i \times I \quad \text{Eqn II-8}$$

où A et B sont des constantes dépendantes de la température, z_i la charge de l'espèce, I la force ionique, a_i le diamètre de l'ion et b_i le coefficient spécifique de l'ion. Sans spécification particulière, pour des espèces chargées, le logiciel Visual Minteq applique l'équation de Davies, applicable lorsque la force ionique est inférieure à 0,5 M (ce qui est notre cas pour les eaux et sédiments de la Marque). L'équation étendue de Debye-Hückel est applicable pour des solutions peu concentrées ($I < 0,1$ M) et celle de WATEQ Debye-Hückel pour une force ionique pouvant atteindre 1 M (par exemple une eau de mer). pour des espèces neutres, l'équation de WATEQ Debye-Hückel est appliquée et réduite à $\log(\gamma_i) = b_i \times I$ où $b_i = 0,1$, sauf indication spécifique (Merkel *et al.*, 2015).

Lors d'un calcul d'équilibres thermodynamiques chimiques, le logiciel Visual Minteq permet la résolution du problème sous la forme d'équations algébriques non-linéaires. Chaque équation algébrique correspond à une expression de bilan de masse spécifique à chaque composé d'entrée. Ceci peut s'exprimer mathématiquement par les équations suivantes :

$$(S_i) = K_i \prod_{j=1}^n (X_j)^{\beta_{ij}} \quad \text{pour } i = 1, m \quad \text{Eqn II-9}$$

$$Y_j = \sum_{i=1}^m \beta_{ij} \times [S_i] - [T_j] \quad \text{pour } j = 1, n \quad \text{Eqn II-10}$$

Où (X_j) et $[X_j]$ désignent l'activité et la concentration du composé j, (S_i) et $[S_i]$ l'activité et la concentration de l'espèce i, K_i la constante d'équilibre pour l'espèce i, $[T_j]$ la concentration totale du composé j, β_{ij} le coefficient stœchiométrique de l'espèce j, m le nombre d'espèces et n le nombre de composés.

Dans ce cas, l'objectif est de définir X_j , de sorte que la valeur de Y_j soit le plus proche de zéro pour des conditions données (*e.g.*, K_i , $\beta_{i,j}$ et T_j). Afin de résoudre un problème d'équilibres thermodynamiques, le logiciel part d'une hypothèse initiale pour X_j et ensuite trouve itérativement la solution du problème des équations non-linéaire en utilisant la méthode de

Newton-Raphson. A chaque itération, un ajustement de la valeur de X_j est réalisé. Ceci est répété jusqu'à un seuil de tolérance (dans notre cas 1 ‰; Shecher and McAvoy, 1992).

6.2. Calculs des indices de saturation

Rappelons brièvement que, pour un minéral de formule X_nY_p formé ou non au sein des sédiments, le produit d'activité ionique (PAI) se définit de la manière suivante :

$$\text{PAI} = (X)^n \times (Y)^p \quad \text{Eqn II-11}$$

où (X) et (Y) représentent les activités des espèces X et de Y estimées à partir des calculs thermodynamiques et n, p les coefficients stoechiométriques.

Ce produit ionique permet de quantifier l'état de saturation de l'élément X par rapport au minéral X_nY_p en opérant une comparaison avec le produit de solubilité K_s de ce minéral. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- si $\text{PAI} < K_s$: le minéral X_nY_p est instable et peut se dissoudre dans la solution;
- si $\text{PAI} = K_s$: la solution et le minéral X_nY_p sont à l'équilibre;
- si $\text{PAI} > K_s$: la solution est instable, le minéral X_nY_p est stable et peut précipiter à partir de la solution.

Le premier cas se rencontre lorsque : (i) l'activité de l'ion libre en solution est très limitée par des réactions de complexation ; (ii) une phase minérale moins soluble limite l'activité d'un ou plusieurs ions communs ; et/ou (iii) les activités des espèces ne sont pas suffisantes pour atteindre l'état de sursaturation. L'indice de saturation ne permet cependant pas toujours de représenter fidèlement la réalité puisque les notions de cinétiques de précipitation et/ou de dissolution ne sont pas intégrées dans les calculs. En cas de sursaturation, le logiciel Visual Minteq peut permettre aux minéraux concernés de précipiter. Cette option n'a pas été sélectionnée dans notre cas d'étude.

7. Conclusion du chapitre 2

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé les méthodologies mises en œuvre pour caractériser les profils verticaux de spéciation en phase aqueuse et la distribution en phase solide de nombreux composants des sédiments de surface. Ces données générales sont essentielles dans un premier temps pour caractériser l'état d'avancement des processus diagénétiques au fur et à mesure de l'enfouissement de la matière organique particulaire, et dans un second temps pour identifier les paramètres clés affectant la dynamique sédimentaire d'As et de Cr. Les outils de

modélisation contribuent à l'interprétation des résultats par l'évaluation de la distribution des différentes espèces en phase aqueuse, mais également par la détermination du niveau de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis d'un cortège minéralogique (minéraux arséniés, chromés, sulfurés, etc.).

Si les calculs d'équilibres thermodynamiques peuvent aider à l'interprétation, l'étude expérimentale de la spéciation redox d'As et de Cr reste nécessaire pour bien comprendre le devenir de ces deux éléments sous gradient redox. Des méthodes analytiques ont été spécifiquement développés pour caractériser la distribution des espèces arséniées et chromées présentes dans les eaux interstitielles.

Références bibliographiques

- NF T 90-015-2 (1975) Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Partie 2 : méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol., pp. 118-122.
- AEAP. Bassin hydrographique de la Marque - Occupation des sols (Agence de l'eau Artois-Picardie), 2006.
- Allison JD, Brown DS, Kevin J. MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Athens, GA, 1991.
- Álvarez-Salgado XA, Miller AEJ. Simultaneous determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater by high temperature catalytic oxidation: conditions for precise shipboard measurements. *Marine Chemistry* 1998; 62: 325-333.
- Anschutz P, Dedieu K, Desmazes F, Chaillou G. Speciation, oxidation state, and reactivity of particulate manganese in marine sediments. *Chemical Geology* 2005; 218: 265-279.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. *Analytical Chemistry* 2010; 82: 7401-7407.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of AsIII by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel. *Analytical Chemistry* 2011; 83: 8293-8299.
- Billon G, Ouddane B, Boughriet A. Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* 2001a; 126: 1805-1809.
- 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* 2001b; 53: 971-981.
- 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. *Chemical Geology* 1986; 54: 149-155.
- Chaillou G, Anschutz P, Lavaux G, Blanc G. Rare earth elements in the modern sediments of the Bay of Biscay (France). *Marine Chemistry* 2006; 100: 39-52.
- Charriau A, Lesven L, Gao Y, Leermakers M, Baeyens W, Ouddane B, *et al.* Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 80-90.

- Cooper DC, Morse JW. Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 1076-1078.
- Cornwell JC, Morse JW. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments. *Marine Chemistry* 1987; 22: 193-206.
- Damris M, O'Brien GA, Price WE, Chenhall BE. Fractionation of sedimentary arsenic from Port Kembla Harbour, NSW, Australia. *Journal of Environmental Monitoring* 2005; 7: 621-630.
- Dang DH, Tessier E, Lenoble V, Durrieu G, Omanović D, Mullet J-U, *et al.* Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. *Marine Chemistry* 2014; 161: 34-46.
- Frayret J, Mermet J-M, Paucot H. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique: Ed. Techniques Ingénieur, 2012.
- Gorny J, Dumoulin D, Lesven L, Noiriél C, Madé B, Billon G. Development and application of a HPIC-ICP-MS method for the redox arsenic speciation in river sediment pore waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2015a; 30: 1562-1570.
- Gorny J, Lesven L, Billon G, Dumoulin D, Noiriél C, Pirovano C, *et al.* Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: Application to the redox speciation of arsenic in river sediments. *Talanta* 2015b; 144: 890-898.
- Gustafsson J. Visual MINTEQ ver. 3.0. KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver 2011; 4: 1991.
- Haese R, Schramm J, Van Der Loeff MR, Schulz H. A comparative study of iron and manganese diagenesis in continental slope and deep sea basin sediments off Uruguay (SW Atlantic). *International Journal of Earth Sciences* 2000; 88: 619-629.
- Harper MP, Davison W, Zhang H, Tych W. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1998; 62: 2757-2770.
- He YT, Wilson JT, Wilkin RT. Transformation of reactive iron minerals in a permeable reactive barrier (biowall) used to treat TCE in groundwater. *Environmental Science & Technology* 2008; 42: 6690-6696.
- Jang M, Hwang JS, Choi SI, Park JK. Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents. *Chemosphere* 2005; 60: 344-354.
- Keon NE, Swartz CH, Brabander DJ, Harvey C, Hemond HF. Validation of an Arsenic Sequential Extraction Method for Evaluating Mobility in Sediments. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 2778-2784.
- Kostka JE, Luther GW. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994; 58: 1701-1710.
- Lesven L. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique Ecole doctorale des SMRE Université de Lille 1, 2008.
- 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* 2008; 407: 447-459.
- 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* 2009; 198: 31-44.
- Lourino-Cabana B, Billon G, Lesven L, Sabbe K, Gillan DC, Gao Y, *et al.* Monthly variation of trace metals in North Sea sediments. From experimental data to modeling calculations. *Marine pollution bulletin* 2014; 87: 237-246.

- Merkel BJ, Planer-Friedrich B, Nordstrom D. Groundwater geochemistry. A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems 2005; 2.
- Pansu M, Gautheyrou J. Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods: Springer Science & Business Media, 2007.
- Pansu M, Gautheyrou J, Loyer J-Y. Soil analysis: sampling, instrumentation and quality control: AA Balkema, 2001.
- Paucot H. ICP-MS: couplage plasma induit par haute fréquence–spectrométrie de masse: Ed. Techniques Ingénieur, 2010.
- Paul CJ, Ford RG, Wilkin RT. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)-oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 2009; 152: 137-144.
- Rauret G, F. Lopez-Sanchez J, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, *et al.* 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.
- Ruban V, López-Sánchez J, Pardo P, Rauret G, Muntau H, Quevauviller P. Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material. *Journal of Environmental Monitoring* 2001; 3: 121-125.
- Schecher WD, McAvoy DC. MINEQL+: a software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems* 1992; 16: 65-76.
- Tessier E. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Université de Toulon et du Var, 2012.
- Webb JA, Keough MJ. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): A comparison of techniques. *Marine pollution bulletin* 2002; 44: 222-229.
- Wenzel WW, Kirchbaumer N, Prohaska T, Stingeder G, Lombi E, Adriano DC. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 2001; 436: 309-323.
- Zhang H, Davison W. Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry* 1995; 67: 3391-3400.
- Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* 1999; 398: 329-340.
- Zhang H, Davison W, Gadi R, Kobayashi T. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* 1998; 370: 29-38.

Chapitre 3. Développement d'outils analytiques de spéciation

Chapitre 3. Développement d'outils analytiques de spéciation

Introduction

Le chapitre 2 a introduit les méthodologies mises en œuvre pour obtenir la distribution verticale de différents paramètres physico-chimiques dans la phase solide, mais également dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque. Les données obtenues, associées aux calculs d'équilibres thermodynamiques, doivent permettre en partie d'expliquer le devenir des éléments traces métalliques (ETM) sous contraintes redox. Mais l'établissement de la spéciation d'As et de Cr par calcul n'est pas suffisamment pertinente en raison des problèmes inhérents à la mesure du potentiel redox sur électrode de platine par potentiométrie, et du fait que les calculs avec le logiciel Visual Minteq 3.0 supposent que le système se trouve à l'équilibre thermodynamique local, ce qui n'est à priori pas toujours avéré.

Ce chapitre est donc consacré au développement de méthodes de spéciation du chrome et de l'arsenic en tenant compte des contraintes inhérentes à la matrice sédimentaire (matrice anoxique et complexe, faible volume échantillonné d'eaux interstitielles, faibles concentrations en analyte, etc.). De nombreux efforts analytiques ont été mis en œuvre en premier lieu pour développer deux méthodes chromatographiques permettant de séparer et quantifier différentes espèces arséniées [As(III), As(V), acide diméthylarsinique (DMAA^V) et acide monodiméthylarsinique (MMAA^V)] et chromées [Cr(III) et Cr(VI)] en employant un système de Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC) couplé à un ICP-MS. Ces efforts ont abouti à la mise au point d'une méthode semi-quantitative pour évaluer la spéciation de Cr dans les eaux interstitielles (difficultés analytiques non résolues en raison de la présence de carbonates), et d'une autre méthode totalement opérationnelle en routine pour la spéciation d'As décrite dans l'article Gorny *et al.* (2015b).

Évaluer la spéciation de l'arsenic sans passer par l'étape d'extraction des eaux interstitielles fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre en employant la technique de diffusion sur gel (DGT : Diffusive Gradient in Thin films). La phase de développement analytique a servi à proposer notamment un nouveau gel chélatant contenant des particules de ferrite de zinc pour mesurer les concentrations en As total, alors que les concentrations en As(III) ont été estimées à partir d'un gel chélatant existant : la 3-mercaptopropyl (Bennett *et al.*, 2011). Ce travail a conduit à

une publication dans la revue *Talanta* (Gorny *et al.*, 2015c). Enfin, bien que non présentés dans ce manuscrit, des essais d'accumulation de Cr(VI) ont été tentés sans réel succès. Les concentrations en Cr(III) libre et cinétiquement labile ont été tout de même mesurées à l'aide de la technique DGT (gel chélatant Chélex) mais n'ont pas fait l'objet de développements complémentaires par rapport à la littérature existante (Giusti and Barakat, 2005).

1. Couplage HPIC-ICP-MS

1.1. Cas du chrome

Des essais ont été réalisés pour mettre au point une méthode chromatographique pour déterminer la spéciation du chrome dans les eaux interstitielles. Ceux-ci n'ont pas été totalement concluant malgré les différentes conditions chromatographiques testées pour séparer les espèces chromées Cr(III) et Cr(VI). Toutefois, sont présentées les démarches analytiques mises en œuvre pour sélectionner les meilleures conditions chromatographiques, puis tester leur robustesse (*i.e.*, limite de détection, stabilité au cours du temps et génération d'interférences spectrales avec les espèces susceptibles d'être présentes dans les eaux interstitielles). Les difficultés rencontrées lors de la phase de développement analytiques seront également détaillées : (i) la réduction de Cr(VI) dans les phases mobiles acides ($\text{pH} < 2$) ; (ii) la formation de dépôts de sels sur les cônes de l'ICP-MS ; (iii) l'optimisation du temps d'analyse en moins de 10 min ; (iii) la co-élution entre les pics de Cr(III) et de carbonates ; et (iv) la décomposition du pic de Cr(III) en présence de fortes concentrations de carbonates. Enfin, comme les développements analytiques concernant As ont donné lieu à des publications (voir section 1.2 et 2, ci-après), le développement analytique pour le chrome est présenté avec une structure d'article pour conserver une bonne homogénéité de présentation.

1.1.1. Intérêt de la méthode

Comprendre le devenir du chrome dans les sédiments de surface est toujours délicat. En effet, les études sur la spéciation du chrome dans les eaux interstitielles restent rares parce que la matrice sédimentaire est à la fois complexe et anoxique (Tableau I-3). L'échantillonnage est délicat : les sédiments et les eaux interstitielles doivent être maintenus sous atmosphère inerte jusqu'à l'analyse pour éviter toute modification de la spéciation redox d'éléments tels que Fe, Mn et S. En outre, le volume disponible pour l'analyse est souvent limité à quelques mL et la concentration en chrome peut être très faible (quelques $\mu\text{g L}^{-1}$), notamment dans les sites faiblement contaminés. Les outils de spéciation consommateurs en échantillon (> 10 mL) et long à mettre en œuvre, *e.g.* la voltammétrie (Bobrowski *et al.*, 2004; Bobrowski *et al.*, 2009;

Borge *et al.*, 2012) ou l'électrophorèse capillaire (Kubáň *et al.*, 2003; Timerbaev *et al.*, 1996; Yang *et al.*, 2003), sont moins fréquemment utilisés par rapport au couplage HPIC-ICP-MS.

Comme les formes redox de Cr sont amphotères [positives ou neutre pour Cr(III) et négatives pour Cr(VI) dans une gamme de pH compris entre 0 et 11,5], plusieurs méthodologies analytiques ont été envisagées pour séparer les espèces chromées. Les mesures de spéciation de Cr sont couramment réalisées en utilisant le couplage HPIC-ICP-MS (Michalski *et al.*, 2011). Des agents complexants peuvent être utilisés pour modifier la charge partielle de l'une des deux espèces, communément Cr(III). Par exemple, Inoue *et al.* (1995) ont utilisé les propriétés chélatantes de l'EDTA afin de convertir la charge partielle de Cr(III), passant de +III à -I, et permettre de séparer par chromatographie ionique Cr(VI) en utilisant une colonne anionique Excelpak ICS-A23. La formation des complexes Cr(III)-EDTA nécessite un ajustement du pH suivi d'un traitement thermique pour augmenter la cinétique de la réaction de complexation. Cependant, l'ajout d'agents complexants peut s'avérer problématique en raison du risque de modification de la spéciation. Burbridge *et al.* (2012) ont testé la fiabilité de cette démarche analytique sur des eaux interstitielles dopées en Cr(VI) en opérant des analyses de spéciation avec ou sans ajout d'EDTA. Il s'est avéré qu'aucune trace de Cr(VI) n'était détectée dans les échantillons ayant subi l'ajout d'agent complexant. Selon les auteurs, la stabilité de Cr(VI) semble compromise par l'étape du traitement thermique. Ainsi, conserver l'échantillon dans son état originel est préférable dans le cadre d'une étude de spéciation. L'analyse sans prétraitement des échantillons naturels a pu être réalisée avec le développement de nouveaux matériaux échangeurs stricts de cations [rétention des formes cationiques de Cr(III)] (Seby *et al.*, 2003) ou mixtes [rétention des formes ionisées de Cr] (Kutscher *et al.*, 2012; Xing, 2010).

Une méthode chromatographique sensible et fiable visant à déterminer la spéciation de Cr dans les eaux interstitielles a été développée et optimisée afin de mieux appréhender le devenir de Cr dans les sédiments de surface. Les quatre principaux objectifs de la méthode proposée sont les suivants : (i) définir les conditions chromatographiques préservant la spéciation redox de Cr ; (ii) atteindre une séparation effective de Cr(III) et Cr(VI) en un minimum de temps (de l'ordre de quelques minutes) ; (iii) éliminer efficacement les éventuelles interférences isobariques et polyatomiques lors de la détection par ICP-MS ; et (iv) tester l'efficacité opérationnelle de la méthode sur des eaux interstitielles extraites de sédiments fluviaux non-contaminés en chrome.

1.1.2. Matériel et méthodes

A. Réactifs chimiques

Toutes les solutions sont préparées en utilisant de l'eau ultrapure (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), appelée par la suite MQ. Des monostandards (1 g L^{-1}) de Cr(III) et de Cr(VI) sont préparés dans H_2O MQ à partir des sels $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar) et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (VWR, normapur). Le pH du monostandard de Cr(VI) est ajusté à 8 en utilisant une solution concentrée de NaOH (Backer analysis) pour limiter l'oxydation de Cr(VI) (Xing and Beauchemin, 2010). Avant utilisation, des analyses de spéciation sont réalisées chaque semaine pour vérifier la stabilité des espèces dans des solutions non acidifiées. Les solutions (1 g L^{-1}) de chlorures et de sulfates employées dans cette étude proviennent de Merck (Analytical grade), tandis que les solutions de carbonates ont été fabriquées à partir de NaHCO_3 solide (Labkem, Analytical Grade). Les phases mobiles ont été préparées à partir d' HNO_3 (Fischer scientific, Optima grade) et de NH_4NO_3 solide (Sigma-Aldrich, analytical grade). Le pH des solutions de NH_4NO_3 est ajusté à 4 en utilisant une solution diluée d' HNO_3 .

B. Instrumentation

Séparation chromatographique — La séparation est réalisée à l'aide d'un système de Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC) Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+, constitué d'un injecteur (boucle d'injection $25 \mu\text{L}$), d'une pompe à gradient, d'un compartiment à colonne thermostaté (30°C) et d'un dégazeur d'éluant (Figure III-1). La séparation des espèces chromées a été testée sur diverses colonnes Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac : (i) AG7 [diamètre des particules (d.p.) $10 \mu\text{m}$, diamètre interne (d.i.) $2 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$] ; (ii) CG5A [d.p. $10 \mu\text{m}$, d.i. $4 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$] et CS5A [d.p. $10 \mu\text{m}$, d.i. $4 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$] ; et (iii) AG7 et AS7 [d.p. $10 \mu\text{m}$, d.i. $2 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$], dont les caractéristiques sont présentées Tableau III-1. Le débit de la phase mobile est fixé à 400 ou $1200 \mu\text{L min}^{-1}$ suivant le diamètre interne de la colonne utilisée (2 ou 4 mm , respectivement). La sortie de la colonne est directement connectée au nébuliseur de l'ICP-MS à l'aide d'un tube capillaire en PEEK (PolyEtherEtherKetone) de 25 cm ($125 \mu\text{m}$ de diamètre interne).

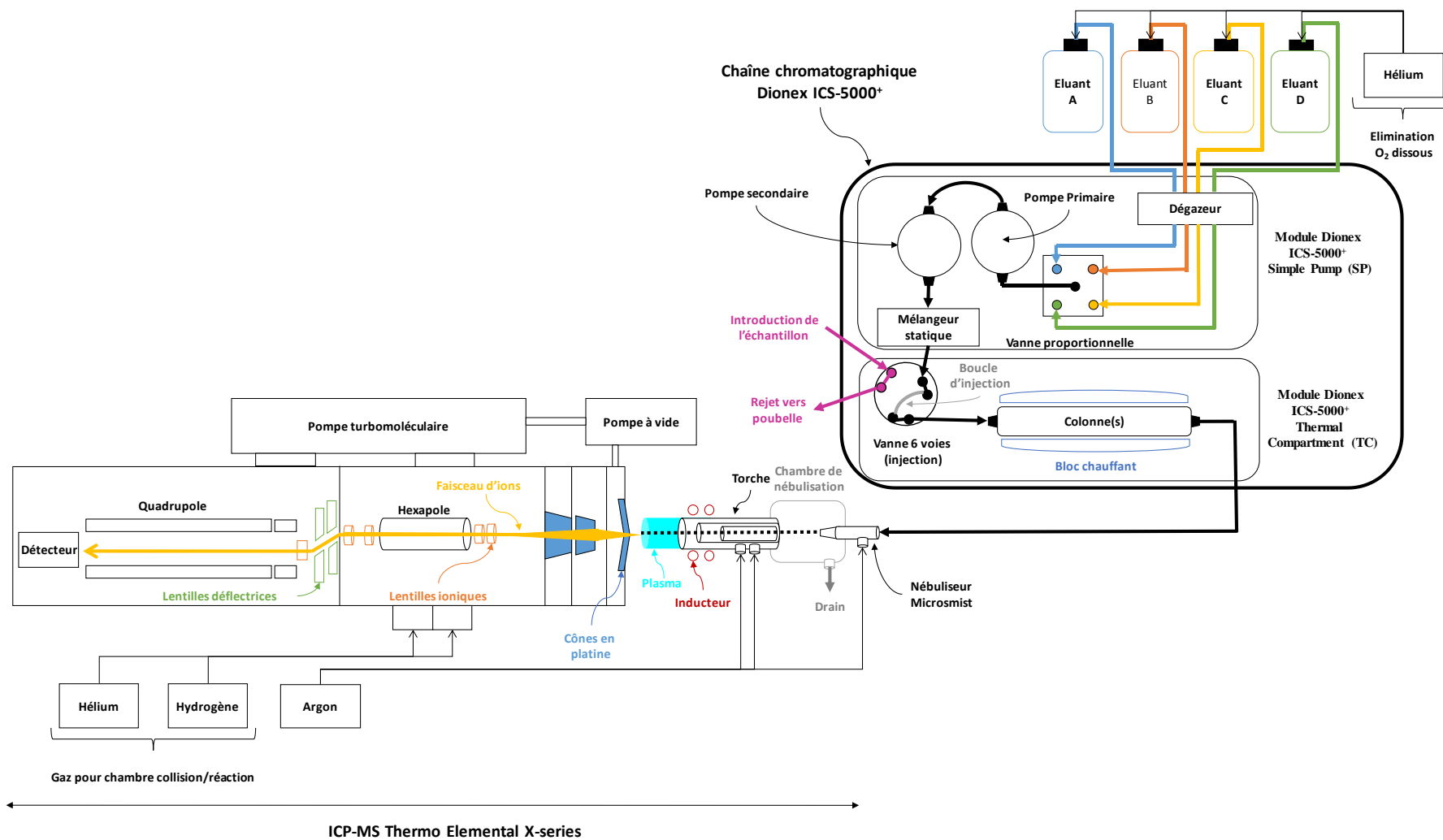


Figure III-1 : Schéma du couplage entre la chaîne chromatographique Dionex ICS-5000+ et l'ICP-MS Thermo Elemental X-series.

Les phases mobiles sont purgées avec de l'hélium pour éliminer la présence d'oxygène dissous, en complément du dégazeur à vide présent dans la chaîne chromatographique.

ICP-MS — Un ICP-MS simple quadripôle, modèle Thermo Elemental X-Series, a été utilisé comme détecteur chromatographique. Cet appareil est équipé d'une chambre de collision/réaction (CCT®), de cônes échantillonneur et écrêteur en platine (SCP Sciences), d'une chambre de nébulisation à bille d'impact (SCP Sciences) refroidie par effet Peltier à 3°C, ainsi qu'un nébuliseur Micromist™ (Glass Expansion). L'optimisation des paramètres de l'ICP-MS est réalisée avec un mélange de TuneCAL (SCP Sciences), la concentration des éléments étant de 10 µg L⁻¹. Le traitement des chromatogrammes est réalisé par intégration de l'aire du pic avec le logiciel Thermo Elemental PlasmaLab 2.5.

1.1.3. Résultats et discussion

A. Sélection des conditions chromatographiques

Les différentes conditions chromatographiques ayant été testées pour séparer les espèces chromées sont présentées dans le Tableau III-1. Ces phases mobiles [NH₄NO₃ (pH 4) et/ou HNO₃] ont été choisies pour les raisons suivantes : (i) leur compatibilité avec les analyses en ICP-MS ; (ii) leur faible pouvoir de former des composés insolubles avec les espèces présentes dans les eaux interstitielles, contrairement aux carbonates [*e.g.* rhodochrosite (Mn^{II}CO₃) et sidérite (Fe^{II}CO₃) (Jensen *et al.*, 2002)] et aux phosphates [*e.g.* vivianite (Fe^{II}₃(PO₄)₂•8H₂O) (Fagel *et al.*, 2005)] ; (iii) et éviter la précipitation des (hydr)-oxydes de Cr(III), de fer et de manganèse dans le cas où les valeurs de pH seraient supérieures à 5. Des inter-conversions redox ont été observées avec les conditions chromatographiques de Seby *et al.* (2003) et Kutscher *et al.* (2012). Ce phénomène est facilement identifié en analysant les chromatogrammes sur lesquels apparaissait un pic au temps de rétention de Cr(III) alors qu'initialement seule une solution de Cr(VI) avait été injectée. Nous supposons que les phases mobiles constituées uniquement d'HNO₃ (pH <2) mènent à la réduction de Cr(VI) par H₂O rendant impossible les analyses de spéciation du chrome. Diminuer le pouvoir oxydant de Cr(VI) est possible en diminuant la concentration en HNO₃ pour atteindre une valeur de pH ≥ 4 (Metze *et al.*, 2005). Cette action engendrera néanmoins une diminution des teneurs en anions échangeables (NO₃⁻), ce qui ralentira l'élution de Cr(VI). Une phase mobile constituée de NH₄NO₃ (pH 4) peut être un bon compromis pour la préservation de Cr(VI) tout en augmentant la concentration en NO₃⁻, suivi de l'élution de Cr(III) avec une forte quantité de protons pour

faciliter sa désorption de la phase stationnaire. Bien que compatible avec l'ICP-MS, l'éluant constitué de NH_4NO_3 favorise un dépôt de sel plus important qu' HNO_3 .

Tableau III-1 : Conditions chromatographiques testées pour déterminer la spéciation du chrome

Colonne(s)	Nature	Phase mobiles	Instabilité redox	Remarques	Références
IonPac AG 7	Mixte	0,3 M HNO_3	Oui	Réduction de Cr(VI)	(Kutscher <i>et al.</i> , 2012)
IonPac CG5A-CS5A	Cationique	0,35-1 M HNO_3	Oui	Réduction de Cr(VI)	(Seby <i>et al.</i> , 2003)
IonPac AG7-AS7	Mixte	0,3 M NH_4NO_3 (pH 4) 0,8 M HNO_3	Non	Dépôt de sels	(Xing and Beauchemin, 2010)

L'optimisation des conditions chromatographiques de Xing and Beauchemin (2010) est décrite ci-dessous.

B. Optimisations chromatographiques

La séparation des espèces chromées est accomplie avec la colonne de garde AG7 et la colonne analytique AS7 qui peuvent retenir les espèces chromées ionisées, *i.e.* HCrO_4^- , $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ (Nesterenko and Haddad, 2000). L'optimisation des conditions chromatographiques est réalisée en utilisant des solutions contenant Cr(III) ou Cr(VI) à $20 \mu\text{g L}^{-1}$. La composition de la phase mobile est étudiée en premier lieu en faisant varier la concentration en NH_4NO_3 (pH 4) de 0,1 à 0,3 mol L^{-1} pour l'élution de Cr(VI), et la concentration en HNO_3 de 0,4 à 1 mol L^{-1} dans le but de trouver un bon compromis entre la sensibilité de la méthode, la résolution de séparation et la durée des analyses chromatographiques. Les évolutions des temps de rétention et de la hauteur de pic en fonction de la composition des éluants sont présentées Figure III-2 (A) et Figure III-2 (B), respectivement. L'augmentation de la concentration des constituants de la phase mobile conduit à la réduction des temps de rétention (t_r) et à l'augmentation de la hauteur de pic (h_p) des espèces chromées [Figure III-2 (A) et (B)]. La mobilité de Cr(VI) et de Cr(III) est accrue par des phénomènes de compétitions ioniques avec les nitrates et les ions hydroniums, respectivement. Les conditions optimales sont obtenues pour NH_4NO_3 (pH 4) 0,3 mol L^{-1} [$t_r \sim 2,95$ min et $h_p \sim 113000$ cps pour Cr(VI)] et HNO_3 1 M [$t_r \sim 1,5$ min et $h_p \sim 310000$ cps pour Cr(III)]. La combinaison de ces deux éluants au moyen d'un gradient d'élution, a permis de séparer Cr(III) et Cr(VI) en une analyse chromatographique avec les colonnes AG7 et AS7.

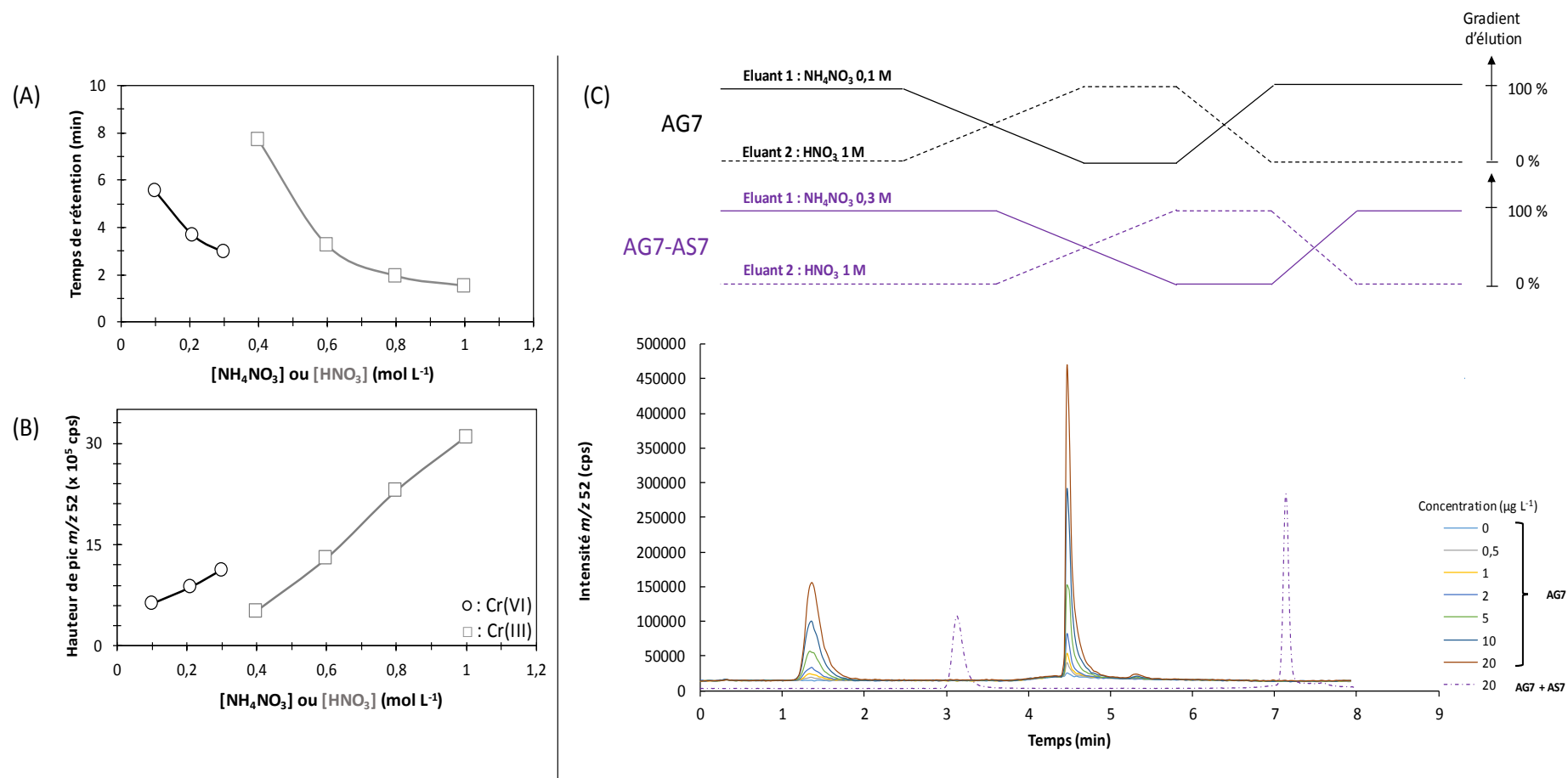


Figure III-2 : Influence de la composition des phases mobiles sur les temps de rétention (A) et les hauteurs de pics au rapport m/z 52 (B) en utilisant les colonnes IonPac™ AG7-AS7 ($[\text{Cr(III)}] = [\text{Cr(VI)}] = 20 \mu\text{g L}^{-1}$). Chromatogrammes de solutions standards de Cr avec une concentration croissante (C), où figurent les conditions optimales pour la séparation des espèces chromées sur la colonne IonPac™ AG7 et anciennement sur les colonnes IonPac™ AG7-AS7

La méthode chromatographique a été validée par injection d'un mélange contenant les deux espèces chromées à une concentration équimassique ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). Les temps de rétention de Cr(VI) et Cr(III) dans ces conditions optimisées sont de 3 et 7 min, respectivement. Ces conditions chromatographiques favorisent cependant, après quelques heures de travail, une formation non négligeable de sels sur les cônes de l'ICP-MS. L'obstruction des cônes s'avère gênante ; elle provoque une baisse progressive de la sensibilité de la méthode HPIC-ICP-MS. Diminuer la concentration de NH_4NO_3 de 0,3 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a été la seule alternative pour limiter le dépôt de sels sur les cônes avec cependant pour inconvénient majeur un temps d'analyse chromatographique de 20 min.

Par analogie avec la stratégie employée par Kutscher *et al.* (2012), il a été décidé de retirer la colonne analytique AS7 (moins de sites échangeurs d'ions). Ceci, en complément de la diminution de la concentration en NH_4NO_3 , a permis de faire un compromis entre un temps d'analyse court (incluant la phase de stabilisation) et un dépôt réduit de sels sur les cônes de l'ICP-MS. Les temps de rétention de Cr(III) et Cr(VI) nouvellement acquis sont respectivement de 1,4 et 4,5 min [Figure III-1 (C)].

Avec des phases mobiles à $\text{pH} \leq 4$, les mesures de spéciation de Cr ne seront pas altérées par la précipitation de Fe^{2+} et de Mn^{2+} sous forme d'(hydr)-oxydes (sursaturation estimé pour $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{libre}} = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{libre}} \geq 1 \text{ mg L}^{-1}$ dès $\text{pH} > 9$). La spéciation en phase aqueuse du fer peut cependant être affectée par un changement de degré d'oxydation, notamment dans le cas de l'oxydation totale de Fe^{2+} en Fe^{3+} (phases mobiles trop oxydantes ou forte teneur dans l'échantillon). En effet, cette dernière serait très inférieure au $\mu\text{g L}^{-1}$ pour $\text{pH} \geq 3$. Cela suggère une précipitation possible de Fe^{3+} sous forme d'(hydr)-oxydes dans la première phase mobile (NH_4NO_3 0,1 M à pH 4). L'hypothèse d'une oxydation totale de Fe^{2+} en Fe^{3+} dans la première phase mobile n'a pas été testée. Il suffirait de suivre l'évolution de la spéciation du fer dans NH_4NO_3 0,1 M à pH 4, par exemple en dosant Fe(II) dissous par une méthode spectrophotométrique avec de la ferrozine (Viollier *et al.*, 2000).

C. Performances analytiques de la méthode HPIC-ICP-MS

Gamme de calibration — L'étalonnage est effectué avec des solutions standards jusqu'à $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (*i.e.*, 0, 0,5, 1, 2, 5, 10 et $20 \mu\text{g L}^{-1}$) pour couvrir la gamme des concentrations couramment rencontrées dans les eaux porales. Les performances analytiques obtenues en mode normal pour les rapports m/z 52 et 53 (isotopes ^{52}Cr et ^{53}Cr), sont résumées dans le Tableau III-2. Ces rapports m/z sont sélectionnés en rapport à leur forte abondance isotopique (Tableau III-3),

contrairement à ^{50}Cr et ^{54}Cr dont les abondances sont inférieures à 5%. Les réponses surface de pic en fonction de la concentration sont linéaires dans la gamme de concentration étudiée ($R^2 > 0,995$). Par ailleurs, le rapport de sensibilité théorique entre ^{52}Cr et ^{53}Cr est de 8,82, valeur que l'on retrouve approximativement en pratique avec un ratio de 10,8.

Limites de détection — Les limites de détection (LD) (rapportées aux espèces chromées et non à l'élément chrome) sont estimées pour chaque espèce en fonction de l'intensité de la ligne de base (I_0) (avec $LD = 3.I_0$), et sont expérimentalement vérifiées avec des solutions standards proches de la LD calculée. Les résultats obtenus en mode normal sont présentés dans le Tableau III-2. Les LD sont inférieures à $1 \mu\text{g L}^{-1}$ pour chaque espèce, ce qui peut permettre la détermination de la spéciation redox dans les eaux interstitielles de sites faiblement contaminés.

Tableau III-2 : Performances de la séparation et de la détection par ICP-MS de Cr(III) et de Cr(VI). La détection en ICP-MS est uniquement réalisée en mode normal.

	Temps de rétention (min)	Pente (kcps L ms ⁻¹ μg ⁻¹)	Blanc (cps)	Coefficient de corrélation	Limite de détection (μg L ⁻¹)
$^{52}\text{Cr(VI)}$	1,4	69,1	11024	0,997	0,75
$^{53}\text{Cr(VI)}$		8,0	1359	0,995	0,15
$^{52}\text{Cr(III)}$	4,5	69,1	1083	0,997	0,5
$^{53}\text{Cr(III)}$		6,4	231	0,998	0,4

Stabilité du signal au cours du temps — Afin de s'assurer de la stabilité de la méthode HPIC-ICP-MS, des solutions standards contenant $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III) et de Cr(VI) sont analysées sur une échelle de temps de 2 h. Les mesures montrent une excellente reproductibilité avec moins de 10 % d'incertitude (Figure III-3). Ceci suggère que la dérive du signal au rapport m/z 52 et 53 n'a pas besoin d'être corrigée par ajout d'un étalon interne dans les échantillons. Néanmoins, des contrôles de qualité sont nécessaires tous les cinq – dix échantillons afin d'assurer le bon fonctionnement de la méthode de spéciation.

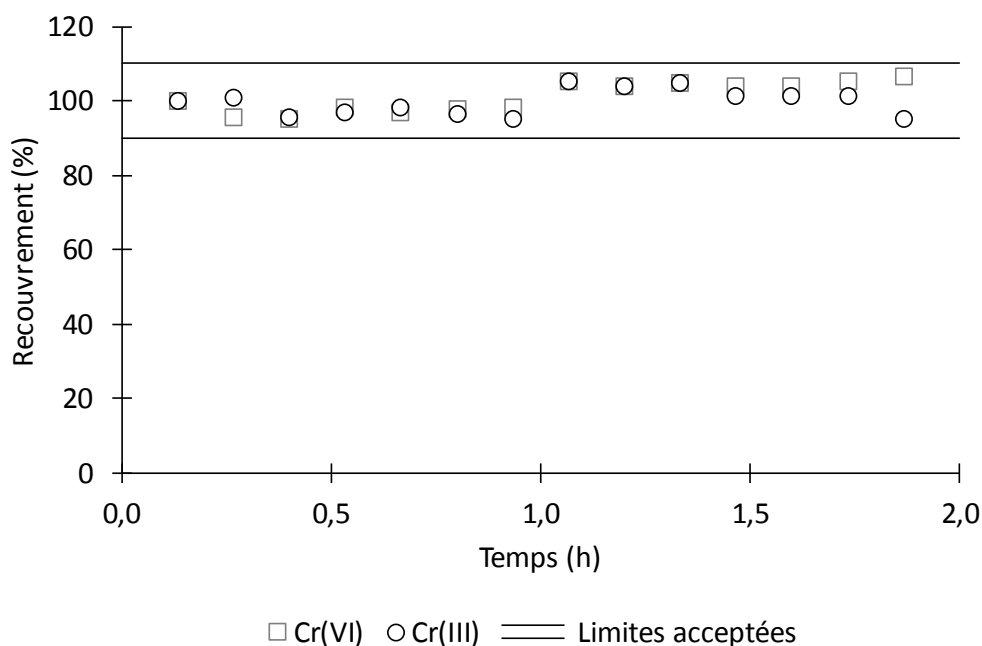


Figure III-3 : Test de stabilité de la méthode HPIC-ICP-MS optimisée au cours du temps pour les espèces chromées étudiées.

Études des interférences polyatomiques — Des ions polyatomiques peuvent se former à partir du plasma (Ar) et de certains constituants des eaux porales *i.e.* C, Cl, O et S (Tableau III-3). Leur formation peut interférer sur les mesures de spéciation par un recouvrement partiel ou total des pics de Cr(III) et/ou Cr(VI). Une étude de ces interférences polyatomiques est réalisée en augmentant la concentration en carbonates, en chlorures et en sulfates (jusqu'à 1000 mg L⁻¹) dans une solution contenant 20 µg L⁻¹ de chaque espèce chromée. Les chromatogrammes sont enregistrés en mode normal pour les rapports m/z 52 et 53. Les signaux aux m/z 48 et 51 sont parallèlement suivis pour caractériser les potentielles interférences spectrales par la formation d'ions ³²S¹⁶O⁺ et ³⁵Cl¹⁶O⁺. Le facteur de résolution (R_s) est déterminé entre chaque pics pour évaluer le degré de l'interférence spectrale sur les chromatogrammes (Eqn III-1) (Sheppard *et al.*, 1992).

$$R_s = \frac{1.176 \times (t_{r2} - t_{r1})}{w_{h1} + w_{h2}} \quad \text{Eqn III-1}$$

Avec t_r le temps de rétention (min) et w_h la largeur mesuré à mi-hauteur du pic (cps).

Une concentration en chlorure supérieure à 50 mg L⁻¹ génère un signal de faible intensité après 0,4 min uniquement au signal m/z 53 (³⁷Cl¹⁶O⁺, ³⁵Cl¹⁸O⁺ et ³⁵Cl¹⁷O¹H⁺) [Figure III-4 (A)]. Cependant, ce signal relatif aux chlorures n'interfère pas avec le pic de Cr(VI) (R_{S_{Cl}/Cr(VI)} = 1,51). Concernant les sulfates, un pic de faible intensité est détecté après 0,3 min pour m/z 52 (³⁴S¹⁸O⁺ et ³⁶S¹⁶O⁺) et 53 (³⁶S¹⁷O⁺), dès que la concentration en sulfates dépasse les 5 mg L⁻¹

[Figure III-4 (B)]. Toutefois, ce pic n'affecte pas les mesures de spéciation ($R_{S/Cr(VI)} \geq 1,94$). Des pics interférents $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ et $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ sont observés à 4,4 min pour une concentration en carbonates supérieure à 5 mg L^{-1} [Figure III-4 (C)]. Le pic de Cr(III) est partiellement recouvert par le signal des carbonates ($R_{S/Cr(III)} < 1$). Il est à noter également que l'augmentation croissante de la concentration en carbonates modifie la spéciation aqueuse de Cr(III), ce changement se traduisant par l'apparition de deux nouveaux pics ($t_r = 0,3$ et 1 min) avec un premier pic toujours intense. La somme des aires des trois pics de Cr(III) reste égale à celle du pic initial de Cr(III) en l'absence de carbonates. Le fractionnement de Cr(III) peut provenir du changement de charge partielle de $[\text{Cr}(\text{OH})_x]^{3-x}$ en fonction du pH ou de la formation de différents complexes entre Cr(III) et CO_3^{2-} dans les solutions standards (pH ~ 7) (Metze *et al.*, 2005; Seby *et al.*, 2003; Xing and Beauchemin, 2010). Ce phénomène de fractionnement reste relativement gênant, même en chambre de collision/réaction (diminution du signal des carbonates), pour la quantification de Cr(III) dans les échantillons d'eaux interstitielles où les concentrations en carbonates peuvent atteindre 1 g L^{-1} .

Tableau III-3 : Interférences spectrales pour les différents isotopes de Cr (May and Wiedmeyer, 1998).

Isotope	Abondance relative (%)	Type d'interférences spectrales		
		Isobarique ⁱ	Double charge ⁱⁱ	Polyatomique ⁱⁱⁱ
^{50}Cr	4,345	$^{50}\text{Ti}, ^{50}\text{V}$	$^{100}\text{Mo}^{2+}, ^{100}\text{Ru}^{2+}$	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+, ^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+, ^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+, ^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+, ^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+, ^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$
^{52}Cr	83,789		$^{104}\text{Pd}^{2+}$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+, ^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+, ^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+, ^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+, ^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+, ^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+, ^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+\text{H}^+, ^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
^{53}Cr	9,501		$^{106}\text{Pd}^{2+}$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+, ^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+, ^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+, ^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+, ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}^+, ^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+\text{H}^+, ^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+, ^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+, ^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$
^{54}Cr	2,365,	^{54}Fe	$^{108}\text{Pd}^{2+}$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+\text{H}^+, ^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+, ^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+\text{H}^+, ^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+, ^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+, ^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+\text{H}^+, ^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^+, ^{19}\text{F}_2^{16}\text{O}^+$

X : Argides à l'origine du bruit de fond mesuré en HPIC-ICP-MS

X : Interférences polyatomiques non détectées

X : Interférences polyatomiques de faible à moyenne intensité

X : Interférences polyatomiques de forte intensité

X : Isotopes non sélectionnés pour les analyses HPIC-ICP-MS en raison d'une très faible abondance relative

ⁱ Les interférents isobariques purs sont observés lorsque les isotopes de deux éléments possèdent un même ratio masse/charge (m/z) que le spectromètre de masse ne peut discriminer.

ⁱⁱ Les interférences aux ions doublement chargés sont dues à certains éléments chimiques s'ionisant deux fois en raison d'un faible second potentiel d'ionisation, ce qui a pour effet de donner un rapport m/z égal à la moitié de la valeur attendue et donc susceptible d'interférer sur un autre isotope.

ⁱⁱⁱ Les interférences polyatomiques sont généralement le résultat d'une dissociation incomplète ou d'une formation par recombinaison d'ions provenant de la matrice dans le plasma ou au niveau de l'interface entre la torche à plasma et le spectromètre de masse.

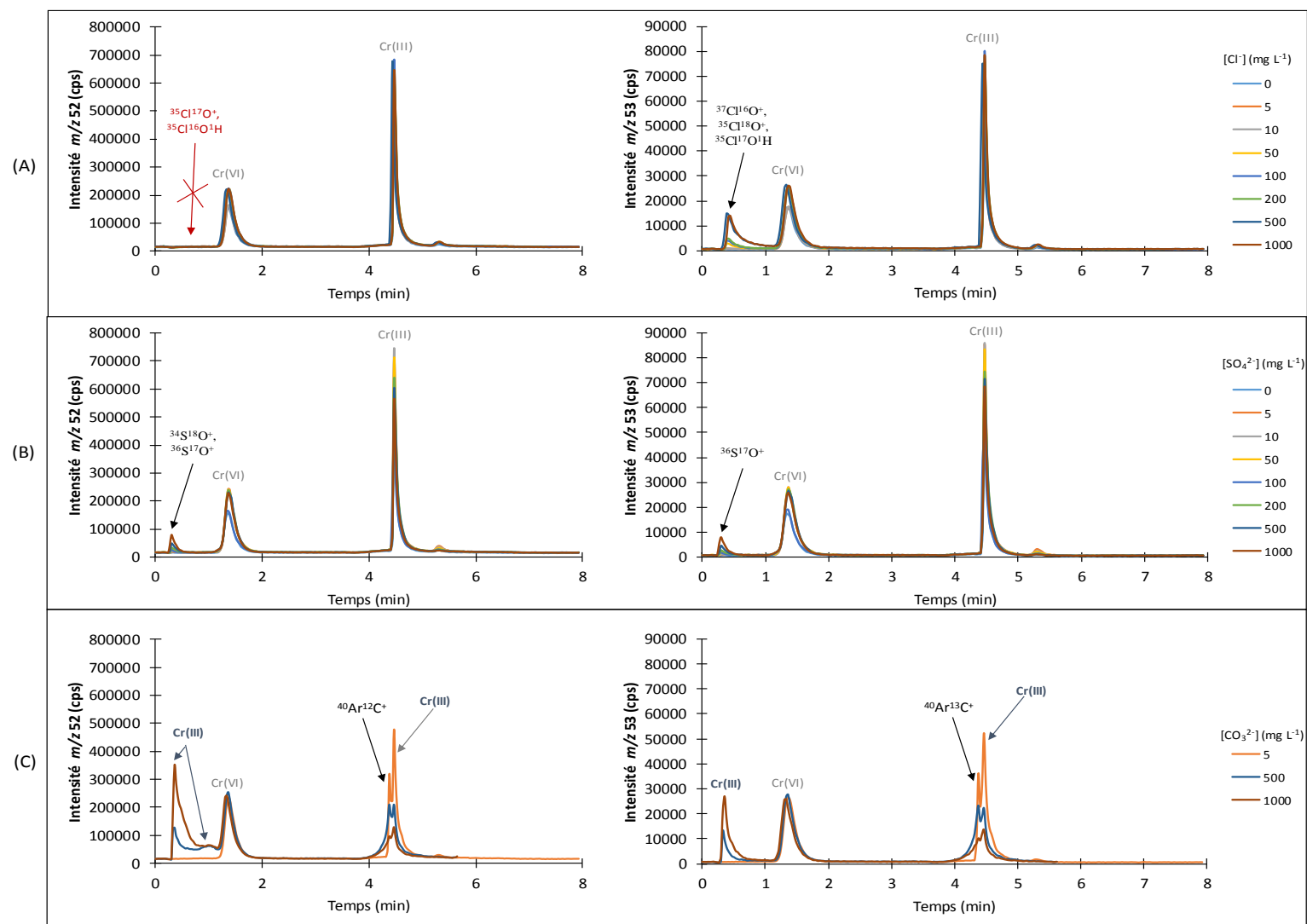


Figure III-4 : Chromatogrammes aux rapports m/z 52 et 53 de solutions contenant $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(III) et de Cr(VI) en présence (A) de chlorures, (B) de sulfates ou (C) de carbonates à différentes concentrations (0 à 1g L^{-1}).

1.1.4. Conclusion sur la détermination de la spéciation du chrome

La détermination de la spéciation redox de Cr reste complexe en raison de la co-élution de Cr(III) avec les carbonates, mais également en raison du dédoublement du pic de Cr(III) en présence de carbonates (produits de la minéralisation bactérienne relativement abondant dans les eaux interstitielles et/ou dissolution partielle des carbonates comme la calcite). Cette méthode n'est donc pas suffisamment robuste pour permettre de déterminer la spéciation du chrome dans les eaux interstitielles. D'autre part, bien que non présenté dans la phase performances analytiques, la formation de complexes organiques de Cr(III) pourrait être à l'origine de nouveaux pics interférents. Les conditions chromatographiques proposées dans cette étude ne sont donc pas appropriées pour des mesures fiables de spéciation redox de Cr.

La méthode HPIC-ICP-MS n'étant pas fiable, les mesures de spéciation redox ne seront pas effectuées durant les campagnes. Des essais ont été seulement réalisés en Février 2014 pour identifier semi-quantitativement quelles étaient les espèces chromées présentes dans les eaux interstitielles. Le profil de spéciation avec la profondeur obtenu sera présenté dans le chapitre 4.

Des alternatives devront être trouvées pour caractériser plus précisément la spéciation redox de Cr par HPIC-ICP-MS. Parks *et al.* (2014) ont proposé d'éliminer Cr(III) des échantillons en utilisant une cartouche échangeuse de cations. Ce traitement supplémentaire pourrait permettre une détermination indirecte de la spéciation redox du chrome.

1.2. Cas de l'arsenic

Une nouvelle méthode chromatographique sensible a été développée pour la spéciation de l'arsenic dans les eaux interstitielles anoxiques. En partant de 25 μL , les différentes espèces arsénées As(III) , As(V) , MMAA^{V} , DMMA^{V} sont séparées en moins de 4 min par HPIC-ICP-MS en utilisant les colonnes échangeuses d'anions IonPac® AG7-AS7 et HNO_3 dilué comme phase mobile. Les détections limites sont inférieures à $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ pour chacune des espèces arsénées, ce qui rend cette méthode opérationnelle pour déterminer la spéciation d'As dans les sédiments faiblement contaminés. De plus, aucune précipitation d'(hydr)-oxydes de fer et de manganèse n'a été observée puisque les échantillons anoxiques sont manipulés sous atmosphère inerte. Les interférences spectrales liées à la présence de chlorures sont éliminées par séparation chromatographique rendant possible les analyses de spéciation dans les échantillons estuariens ou marins. L'utilisation d'un étalon interne n'est pas nécessaire en raison d'une bonne stabilité du signal ($< 10\%$) au rapport m/z 75 sur une période d'analyse de 4 h. Une application environnementale a été réalisée, avec succès, dans la rivière de la Marque (Nord de la France). Les espèces arsénées inorganiques ont été détectées dans les eaux interstitielles à de faible concentration [en-dessous de 1 pour As(V) et $10 \mu\text{g L}^{-1}$ pour As(III)]. D'autres espèces arsénées, identifiées comme des composés thioarsénées, ont également été identifiées.

Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication parue en 2015 dans le *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* (volume 30, pages 1562-1570).

JAAS



PAPER



Cite this: *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 1562

Development and application of a HPIC-ICP-MS method for the redox arsenic speciation in river sediment pore waters

Josselin Gorny,^a David Dumoulin,^{*a} Ludovic Lesven,^a Catherine Noiriel,^b Benoît Madé^c and Gabriel Billon^a

1.2.1. Interest of method

Understanding the behavior of arsenic species in surface sediment is still challenging (Gorny *et al.*, 2015a). Indeed, studies on arsenic speciation in pore waters remain scanty because the sedimentary matrix is both complex and anoxic. Sampling is a delicate process as sediments and pore waters must be kept out of oxygen until analysis to avoid any modifications of the redox speciation of elements such as Fe, Mn, S and As. In addition, the volume available for analysis is often very limited, and arsenic concentration can be very low (a few $\mu\text{g L}^{-1}$) in poorly-contaminated sites.

While a number of analytical techniques can be used to determine arsenic speciation, such as voltammetry (He *et al.*, 2007), hydride generation (Anawar, 2012), or even capillary electrophoresis (Zhang *et al.*, 2001), the combination of chromatographic separation with element-specific spectrometric detection has proven to be the most useful strategy for analyzing the speciation of arsenic species at trace levels (Chen *et al.*, 2014; Komorowicz and Baralkiewicz, 2011). High-performance liquid chromatography (HPLC) is commonly used as a separation technique of arsenic species either in ion-pairing, ion-exchange, ion-exclusion or even size-exclusion modes (Gong *et al.*, 2002). Among these modes, anion exchange chromatography is the most frequently used technique due to the frequent anionic nature of arsenic species [mainly As(III), As(V), MMAA^V (MonoMethyl Arsenic Acid) and DMAA^V (DiMethyl Arsenic Acid)] in natural waters. Anionic arsenic species are separated in the column by anion-exchange interactions and eluted by competitive anions (*e.g.* acetates, carbonates, nitrates, phosphates, sulfates) present in the mobile phase (Chen *et al.*, 2007; Michalski *et al.*, 2011). In terms of detection, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) has become one of the most popular techniques for arsenic measurement due to its versatility and its sensitivity (Ponce de León *et al.*, 2002).

Several changes in As speciation have also been noticed using HPLC-ICP-MS. For example, Zheng *et al.* (2003) observe an advanced reduction step of As(V) to As(III) in sediment pore waters that is marked by the high proportion of thioarsenical species. Xie *et al.* (2002) could monitor changes in As speciation over time during toxicity testing experiments using *Chironomus tentans*. They suspect that a detoxification occurs due to the bacterial growth in solution *via* the oxidation of As(III) to As(V). Such examples demonstrate the power of HPLC-ICP-MS to characterize the redox fate of As in aquatic environments.

To better understand the fate of As in surface sediments with the above-mentioned constrains, a sensitive and reliable analytical method for determining the arsenic species in sediment pore water has been developed and optimized. Since only a small volume (a few mL) of pore waters can be commonly extracted from 1 cm slices of sediment cores, the development of a High Performance Ion Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (HPIC-ICP-MS) method has emerged. The three main objectives of the proposed method are: (i) removing efficiently isobaric and polyatomic interferences during the chromatographic and/or through the use of the collision/reaction cell; (ii) reaching an effective separation of As(III), As(V), MMAA^V and DMAA^V by HPIC-ICP-MS without any modifications of the original speciation, together with (iii) operational effectiveness of the method applied on pore waters extracted from non-contaminated river sediments by arsenic.

1.2.2. Experimental method

D. Reagents, materials and solutions

All solutions are prepared using ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and named further in the text MQ water. As(V) standard solution (1 g L^{-1}) is obtained from Merck [CertiPur, (H_3AsO_4) in 4 % (v/v) HNO_3]. Solutions of As(III), DMAA^V and MMAA^V (1 g L^{-1}) are prepared in 2 % (v/v) HNO_3 (Fischer scientific, Optima grade) from As_2O_3 (Fluka, analytical grade), $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Acros organic, pure) and $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Supelco, Analytical) salts, respectively. Note that the dissolution of As_2O_3 is initially improved in a dilute NaOH solution as described by Panther *et al.* (2008a), before adding HNO_3 . Prior to use, speciation analyses are performed weekly to check the stability of As species in non-acidified standard solutions. Calcium and chlorides solutions (1 g L^{-1}) used in this study are purchased from Merck (Analytical grade), H_3BO_3 and $\text{Na}_2\text{S}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ salts from Sigma (Analytical grade), certified waters for As content (SLRS-4 and SLEW-3) from NRCC (National Research Council Canada).

Dissolved Fe and Mn concentrations are determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; Varian Vista Pro, axial view) . Chlorides and phosphates determination are performed with a DionexTM ion chromatography [equipped with a separation column (IonPac AG18, 4 mm internal diameter (i.d.) \times 50 mm coupled with IonPac AS18, 4 mm i.d., \times 250 mm), an eluent generator (EG50) and an electrochemical detector (ED40)]. Arsenic measurements are carried out using Inductively Coupled Plasma Mass spectrometry (ICP-MS; X series, Thermo Elemental).

E. Instrumentation

Chromatographic separation — A Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000+ High-Performance Ion Chromatography (HPIC), consisting of an injector (25 μL PEEK injection loop), a simple gradient pump, a thermal compartment module and an eluent degasser, is used as a separating system. Separation of arsenic species is performed using a Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac AG7 guard column (10 μm particle diameter, 2 mm i.d. \times 50 mm) coupled with a Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac AS7 analytical column (10 μm particle diameter, 2 mm i.d. \times 250 mm). The flow rate of the mobile phase is fixed at 400 $\mu\text{L min}^{-1}$. The outlet of the HPIC column is directly connected to the nebulizer of the ICP-MS using a 25 cm PEEK capillary tubing (125 μm i.d.). Note that in addition to the vacuum degasser, the mobile phases stock solutions are purged continuously with helium to eliminate the presence of dissolved oxygen.

ICP-MS — A single quadrupole ICP-MS instrument, ThermoElemental™ X-series is used as a detector. It is equipped with a Micromist™ concentric nebulizer (Glass expansion), an impact bead spray chamber (SCP Sciences) cooled at 3°C, a quartz torch (SCP Sciences, 1.5 mm injector) and with platinum sampler and skimmer cones (SCP Sciences). Analyses are performed either in the normal mode or in the CCT mode (Collision Cell Technology™) using helium and hydrogen as additional gases with the aim to reduce the presence of polyatomic interfering ions. Operating conditions and data acquisition parameters are listed in Table III-4. Plasma parameters are tuned daily to get optimal signals using a mixture of PlasmaCal and AccuTrace (SCP Sciences) solutions at 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Treatment of chromatograms is carried out by integrating the peak area with the Thermo Elemental PlasmaLab 2.5 software.

Table III-4: Optimized ICP-MS and HPIC settings. *: Variable as a function of daily signal optimization; #: A Kinetic Energy Discrimination (KED) is applied by 2 V of potential difference between the hexapole and pole bias to attenuate polyatomic interference.

	Parameters	Normal mode	CCT mode	
ICP-MS	R.f. power (W)		1400	
	Nebulizer		Micromist® concentric nebulizer	
	Spray chamber		Impact bead spray chamber, cooled at 3°C	
	Ion sampling			
	Sampler cone		Platinum	
	Skimmer cone		Platinum, Xs	
	Extraction (V)		-550 – -500	
	Hexapole (V)#	3*		-6*
	Pole bias (V)#	5*		-8*
	Argon flow rates			
	Outer (mL min ⁻¹)			16.0*
	Intermediate (mL min ⁻¹)			1.10*
	Aerosol carrier (mL min ⁻¹)			0.80*
	Gas flow rates			
	H ₂ (mL min ⁻¹)	n.a.		0.5
	He (mL min ⁻¹)	n.a.		3.5
	Data acquisition parameters			
	Monitoring mass		<i>m/z</i> 51(chlorides interferences) and 75	
Scanning mode		Transient		
Dwell time (ms)		250 –400		
HPIC	Anion-exchange columns	IonPac™ AG7 (2 mm i.d. × 50 mm) and AS7 (2 mm i.d. × 150 mm)		
	Mobile phase A	1 mM HNO ₃		
	Mobile phase B	50 mM HNO ₃		
	Gradient program	0-1 min 100% A		
		2-3 min 100 % B		
		4-8 min 100% A		
	Flow rate (µL min ⁻¹)	400		
	Temperature (°C)	30		
Injected volume (µL)	25			

F. Application of the speciation method to anoxic sediment of Marque River

The optimized method is applied to analyze As speciation in pore waters from a riverine site (Marque River, North of France). Arsenic content in the surface sediments (0-20 cm) (data not shown) is presently close to the regional background concentrations {[As]_{background} ~ 8 mg kg⁻¹ in sedimentary parent materials for [Al]_{background} ~ 36 g kg⁻¹ (Sterckeman *et al.*, 2006)}. The enrichment factor in the sampling site normalized to Al is always lower than 1.1 [for more details concerning enrichment factor calculations, see for instance (Loska *et al.*, 2004)].

Three sediment cores have been collected in the Marque River on February 2014 using a manual corer with a 35 cm perspex tube (7.5 cm i.d.). Eh and pH measurements are carried out by potentiometry in the first core. Electrodes are inserted in holes situated every cm all along the tube and previously covered with tape. For that purpose, a platinum electrode (Mettler Toledo; 0.5 cm external diameter) and a glass electrode (Mettler Toledo, 1 cm external diameter) are used as working electrodes to measure E_h and pH, respectively. Both electrodes are combined with an Ag/AgCl ([KCl] = 3M) reference electrode, with a potential equal to 0.22 V versus the Hydrogen Normal Electrode (HNE). All potential values reported here are expressed versus the HNE electrode. The second core is introduced in a glove box previously flushed with nitrogen, and sliced every 1-2 cm after removing the overlying water. Back to the laboratory, each sediment slice is introduced in a centrifugation tube in order to extract interstitial water using a X 340 Prolabo centrifuge (rotation radius: 20 cm) for 20 min at a rotation speed of 2500 rpm. Pore waters are then filtered under nitrogen, on a 0.45 µm membrane (Sartorius filters, cellulose acetate membrane). An aliquot of the liquid is immediately acidified at 2 % (v/v) with HNO₃ (Merck, suprapur) for the analysis of total As, Fe and Mn concentrations using spectrometric methods, whereas the remaining volume is used for analysis of As speciation using HPIC-ICP-MS within the same day. Finally, an AgI-DGT probe is inserted in the third core for a 24 h exposition in a thermostatic chamber fixed to the field temperature, with the aim to measure sulfide concentrations as a function of depth (Gao *et al.*, 2009). Note that prior to deployment, the DGT probe is de-oxygenated with a flux of N₂ for 24 h in a 0.01 M NaNO₃ solution. After deployment, the probe is rinsed quickly with MQ water and put in a well humidified plastic box before treatment. The sulfide concentrations are determined as a function of the gray scale density related to each standard with a flatbed scanner (300 dpi). Overlying water is also sampled and treated like pore waters (but under oxic conditions in this case).

1.2.3. Results and discussion

A. Optimization of the chromatographic separation

Separation of As species [As(III), As(V), DMAA^V and MMAA^V] is performed using AG7-AS7 anion-exchange columns that allow separation of the anionic As species. Nitric acid is chosen as a mobile phase with the aim to determine the As speciation in anoxic and filtered pore waters while limiting the precipitation of iron and manganese (hydr)-oxides.

Optimisation of the chromatographic conditions is carried out using solutions containing As(III), As(V), DMAA^V or MMAA^V at 10 µg L⁻¹. The eluent composition is firstly studied by varying the concentration of HNO₃ from 0.1 to 50 mmol L⁻¹ in order to reach a good compromise between sensitivity of the method, separation of As species and duration of the chromatographic analysis. The evolution of the retention times and peak heights as a function of the eluent concentration and pH is presented in Figure III-5 (A) and Figure III-5(B).

As shown in Figure III-5 (A), the retention time of As(III) does not change ($t_r = 1$ min) whatever the pH of the mobile phase. This can be explained by the fact that As(III) exists as a neutral species in acid solutions (H₃AsO₃; pK_{a1} = 9.22). As a result, there is no interaction between As(III) and the anion exchange groups of the columns. The observations are similar for DMAA^V (pK_a = 6.2), and only minor changes in the retention times ($t_r \sim 3.15$ min) and peak heights (~ 11000 cps) are noticed in the working pH range. In contrast, the retention of both As(V) (pK_{a1} = 2.3) and MMAA^V (pK_{a1} = 3.4) is strongly dependent on the pH of the mobile phase. Indeed, retention times are found to increase when the pH of the mobile phase steps up, and are accompanied by a significant reduction of the peak heights. This is explained by a higher affinity of the deprotonated As(V) and MMAA^V forms [*i.e.* H₂AsO₄⁻ and CH₃As(O)₂(OH)⁻] for the stationary phase. Conversely, at the lower pH values, both As(V) and MMAA^V are protonated, thus decreasing their affinity for the stationary phase.

The separation of As(III), As(V), DMAA^V and MMAA^V can be carried out in the isocratic mode with a concentration of HNO₃ in the mobile phase ranging from 1 to 10 mmol L⁻¹; above 10 mmol L⁻¹ HNO₃ solution, the co-elution of organic As(V) species has been evidenced. However, the implementation of a pH gradient has shown to improve the separation. Results of the optimised method are presented in Figure III-6. The validation of the method is performed by injecting a mixture of the different As species at 10 µg L⁻¹. Triggering of the pH gradient (*i.e.* by increasing the HNO₃ concentration from 1 mM to 50 mM) is performed just after the elution of As(III) in order to avoid the co-elution of As(III) and MMAA^V, and to decrease the

elution time of both DMMA^V and As(V). The optimal retention times of As(III), MMAA^V, DMMA^V and As(V) are 1.0, 1.7, 3.3 and 3.9 min, respectively. The chromatographic resolution (R_s) between each As species is determined using the following equation (Eqn III-2) (Sheppard *et al.*, 1992).

$$R_s = \frac{1.176 \times (t_{r2} - t_{r1})}{w_{h1} + w_{h2}} \quad \text{Eqn III-2}$$

With t_r the retention time (min) and w_h the width measured at half peak height (cps).

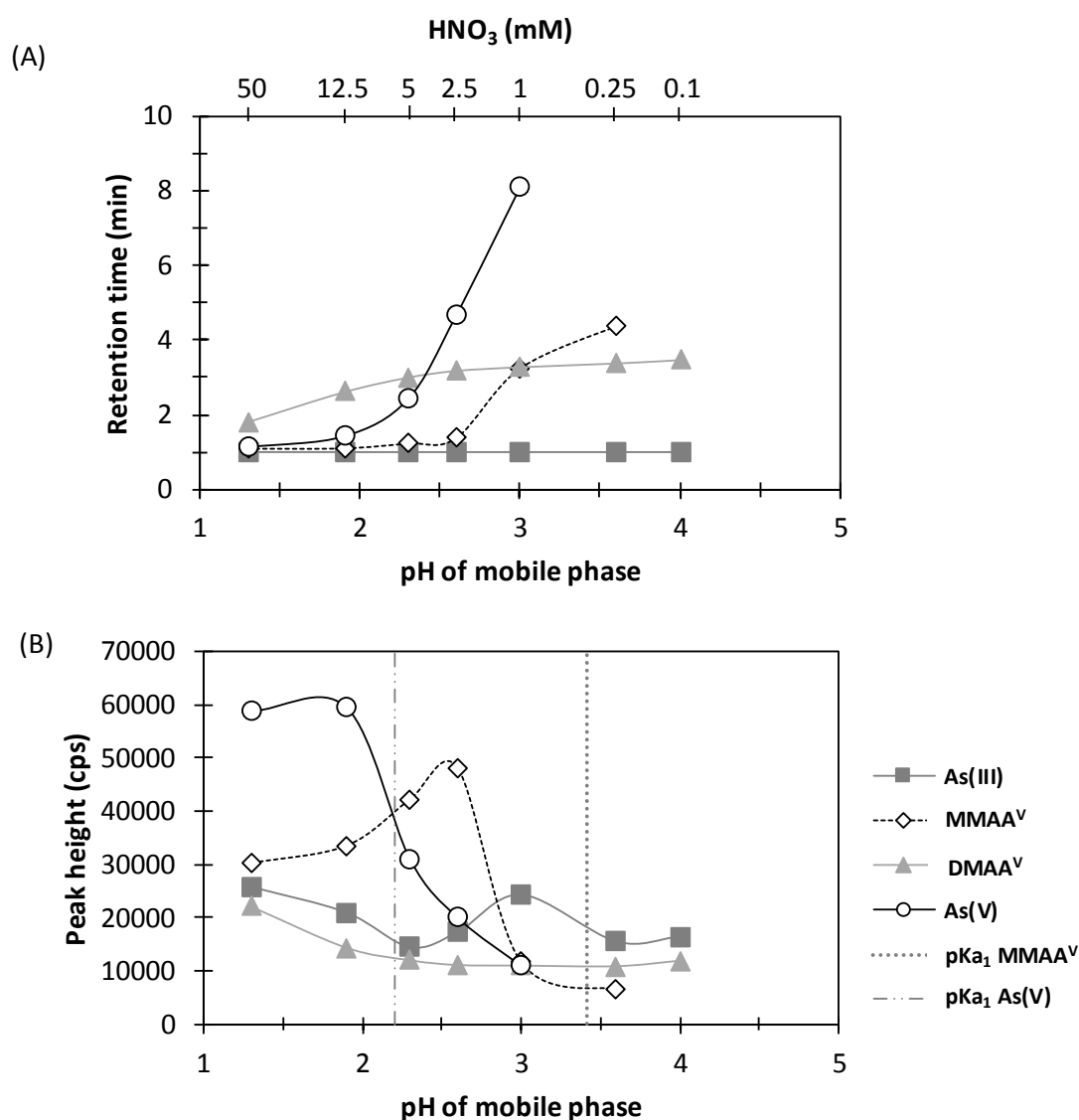


Figure III-5: Influence of the mobile phase concentration and pH on the retention time (A) and peak height (B) using the IonPac® AG7-AS7 columns ($[As(III)] = [As(V)] = [DMAA^V] = [MMAA^V] = 10 \mu g L^{-1}$).

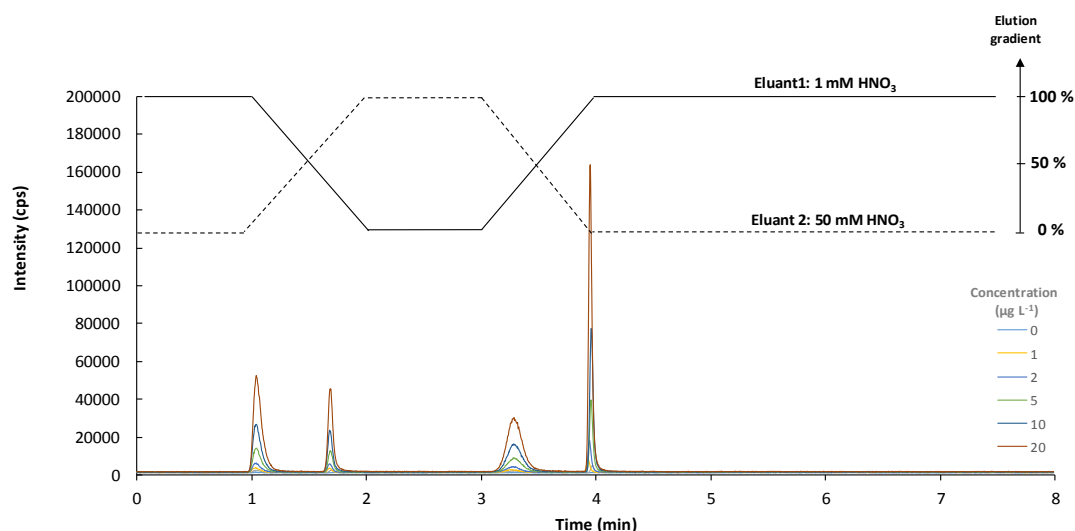


Figure III-6: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a solution containing $20 \mu\text{g L}^{-1}$ of As(III), As(V), DMMA^{V} and MMAA^{V} after optimization of separation onto the AG7-AS7 columns. The optimized gradient of HNO_3 concentration is also presented as a function of time.

For the operating conditions presented in Figure III-6, the achieved resolutions are satisfactory with the following values: $R_{\text{SAs(III)/MMAA}^{\text{V}}} = 6.0$; $R_{\text{SMMAA}^{\text{V}}/\text{DMAA}^{\text{V}}} = 9.1$; $R_{\text{SDMAA}^{\text{V}}/\text{As(V)}} = 3.9$.

B. Analytical performance of the HPIC-ICP-MS method

Calibration range — The calibration is performed with standard solutions up to $20 \mu\text{g L}^{-1}$ (*i.e.*, 0, 0.5, 1, 2, 5, 10 and $20 \mu\text{g L}^{-1}$) to cover the range of concentrations commonly encountered in pore waters. Analytical performances are summarized in Table III-5. Supposing a linear response within the concentrations range chosen, an acceptable coefficient of determination is attained ($R^2 > 0.995$).

Detection limits — The detection limits (DL) (expressed as As species concentrations) are estimated for each species based on the noise intensity of the baseline (I_0) (with $\text{DL} = 3 \cdot I_0$), and are experimentally checked with standard solutions close to the calculated DL. Results are presented in Table III-5 for each As species. DL are below or equal to $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for each As species whatever the analytical mode used. The results are in the same order of magnitude or slightly higher compared to those gathered by Komorowicz and Baralkiewicz (2011) (LD of As species $> 0.25 \mu\text{g L}^{-1}$).

Table III-5: Figures of merit for the separation and the detection by ICP-MS [in normal mode and with the Collision Cell Technology (CCT)] of As(III), As(V), MMAA^V and DMAA^V using IonPac® AG7-AS7 columns. Note that the detection limit values are expressed as As species concentrations.

	Retention time (min)	Slope		Blank		Coefficient of determination		Detection limit	
		(kcpsL ms ⁻¹ µg ⁻¹)		(cps)				(µg L ⁻¹)	
		Normal	CCT	Normal	CCT	Normal	CCT	Normal	CCT
As(III)	1	12.6	2.4	238	83	0.999	0.999	0.20	0.25
DMAA ^V	1.7	8.0	1.6	19	16	0.999	0.999	0.15	0.25
MMAA ^V	3.3	8.5	1.6	269	311	0.999	0.999	0.25	0.50
As(V)	3.9	15.4	3.1	72	24	0.999	0.999	0.05	0.10

Study of polyatomic interferences — A major limitation of ICP-MS is the spectral interferences arising from the formation of both polyatomic and isobaric ions in the plasma. The major potential mass spectral interferences for As ($m/z = 75$; only 1 single stable isotope) are polyatomic ions $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ and $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ (Chen *et al.*, 2007). A study of these interferences is carried out by increasing the concentration of chlorides (up to 1000 mg L⁻¹) to a solution containing 10 µg L⁻¹ of each inorganic As species. Chromatograms are recorded in the normal measurement mode to better visualize the formation of interference peaks. In parallel, the $m/z = 51$ is monitored to detect the potential interfering peak of chloride through the formation of the ions $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ (Guerin *et al.*, 2008). The interfering peak linked to the presence of chlorides is observed after about 5.7 min for chloride concentrations higher than 20 mg L⁻¹ (Figure III-7). However, using the optimized eluting conditions presented Table III-4, the chloride signal does not interfere with the peak of As(V) ($R_{S_{\text{As(V)/Cl}}} = 5.8$). Analysis of filtered seawater is also carried out to test the impact of a higher chloride concentration (Figure III-8). As expected, chlorides are eluted after inorganic As (V) with a sufficient resolution ($R_{S_{\text{As(V)/Cl}}} = 1.36$) to envisage analysis of arsenic speciation in estuarine and marine waters.

Possible $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}^+$ and $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}_2^+$ polyatomic interferences are also studied, but no peaks are detected at $m/z = 75$ for concentrations of calcium and potassium up to 1000 mg L⁻¹. Finally, the present HPIC-ICP-MS procedure appears to be robust enough to determine arsenic in pore waters without necessarily requiring the use of the CCT measurement mode, and thus allowing better detection limits of As species.

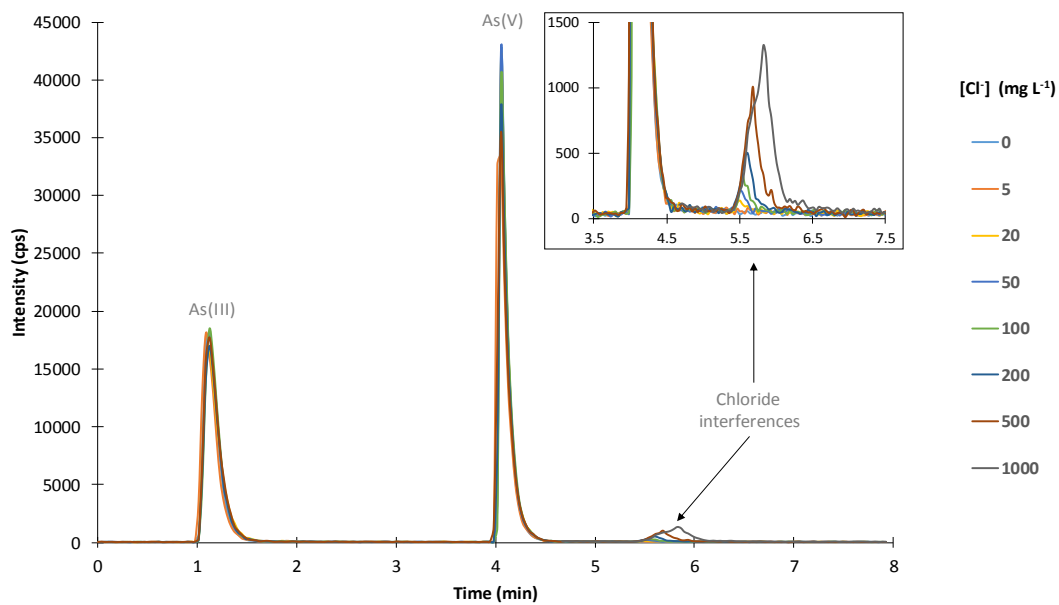


Figure III-7: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a solution containing $10 \mu\text{g L}^{-1}$ of each inorganic As species and in presence of chlorides at different concentrations.

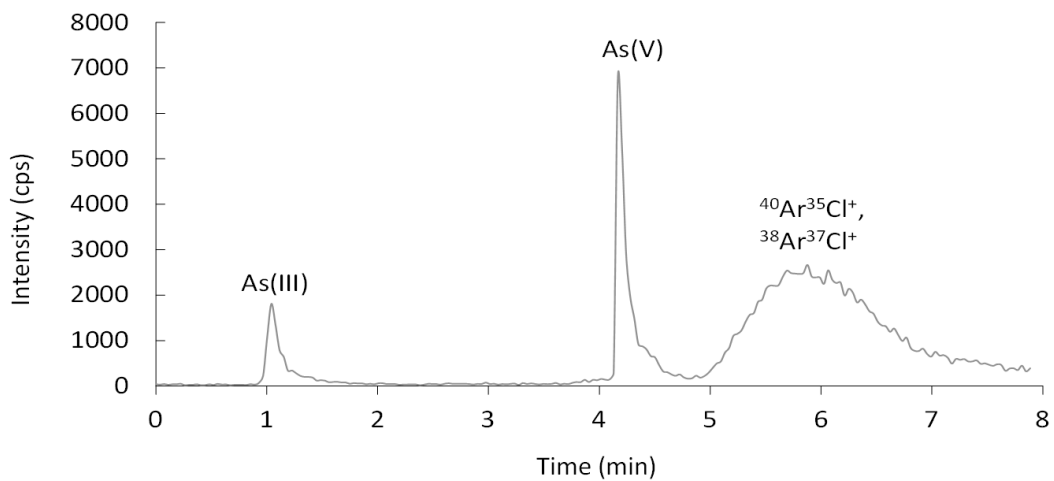


Figure III-8: HPIC-ICP-MS chromatograms at m/z 75 obtained for a filtered (at $0.45 \mu\text{m}$) sample of seawater from North Sea (France).

Signal stability over time —Standard solutions containing all the As species studied ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) are analysed during 4 hours in order to ensure the stability of HPIC-ICP-MS method over time. This duration also corresponds to the time expected for analysing all the samples of pore waters after a typical field campaign. The measurements show an excellent reproducibility with less than 10 % uncertainty (Figure III-9), suggesting that an internal standard is not necessary to correct a signal drift at m/z 75. Nevertheless, quality controls are necessary every 5-10 samples to ensure the proper functioning of the speciation method.

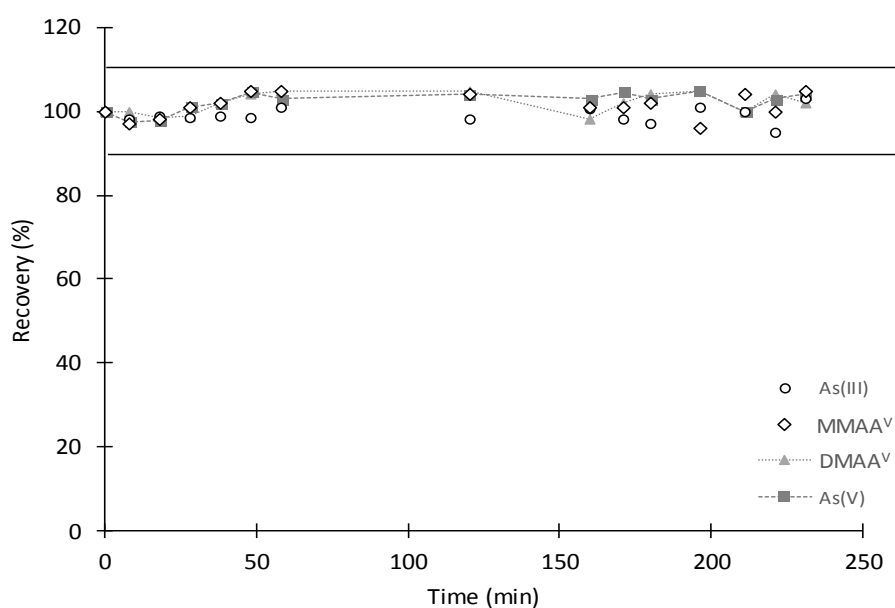


Figure III-9: Stability test of the optimized HPIC-ICP-MS procedure over the time for the studied As species.

Addition of an internal standard (such as antimony, germanium, indium, iridium or rhodium) to samples and standard solutions is generally achieved during HPLC-ICP-MS measurements of As speciation in complicated matrixes that are more impacted by drift signals (*e.g.*, enzymatic extract of marine organisms, sediment or soil extracts and human urine) (Bissen and Frimmel, 2000; Guerin *et al.*, 1997; Larsen *et al.*, 1993; Lintschinger *et al.*, 1998; Rattanachongkiat *et al.*, 2004). However, in the present case, this approach is not used for several reasons: (i) to prevent a possible modification of the initial As speciation since the internal standard is usually acidified, thus leading to possible redox reactions [like photo-oxidation of As(III) in the presence of dissolved Fe(III)], decomposition of methylated species... (Emett and Khoe, 2001; Hall *et al.*, 1999; Kumar and Riyazuddin, 2010; Smedley and Kinniburgh, 2002); (ii) due to the difficulty to add the internal standard in a glove bag; and/or (iii) due to the possible presence of these elements in pore waters. In this study,

preliminary tests using germanium as internal standard have been performed using a trident kit, allowing addition of the internal standard at the column outlet without any modifications of the original sample. However, these tests systematically lead to an intense peak deformation (essentially tailing) due to a perturbation of the chromatographic path.

Besides, no salt deposit on the Pt cones of ICP-MS is observed using dilute HNO₃ as a mobile phase after 4 h of analyses. The present operating conditions are therefore more adapted to ICP-MS measurements than those using phosphate mobile phases, which are known to obstruct and/or damage cones presumably through the deposition of P₄O₁₀ (Ammann, 2010). Additionally, for pH > 5 (Chen *et al.*, 2008; Michalski *et al.*, 2011), phosphate mobile phases are not compatible with As speciation measurement in pore waters. Indeed, Fe(II) present at potential high concentrations (commonly > 1 mg L⁻¹) in the samples can precipitate as (hydr)-oxides after a rapid re-oxidation and/or form various Fe-P compounds of low solubility [e.g. vivianite (Al-Borno and Tomson, 1994)].

Accuracy — Accuracy of the HPIC-ICP-MS method is checked using certified waters (SLRS-4 and SLEW-3) towards total As contents. Since there is no commercially available reference material specifically relative to As speciation, the analytical accuracy is evaluated only in terms of total concentration [*i.e.*, the sum of As(III) and As(V) concentrations]. Besides, accuracy of the sample preparation step cannot be taken into account since no certified raw sediments are available. Once the reference water sample analyzed, a standard deviation E_n is calculated with the following equation (Eqn III-3, ISO 3534 (1993)), with a confidence level of 95 %, the difference is statically considered as insignificant if E_n < 2:

$$E_n = \left| \frac{x_i - x_{cert}}{\sqrt{u_i^2 + u_{cert}^2}} \right| \quad \text{Eqn III-3}$$

with x_i the concentration measured, x_{cert} the certified reference concentration, u_i the standard deviation of the measurements, and u_f the standard deviation associated to the certified reference value.

As presented in Table III-6, the differences between the measured and the certified reference values are not significant ($E_n < 2$), meaning that the accuracy of the HPIC-ICP-MS for total As determination is acceptable.

Table III-6: Accuracy assessment of the HPIC-ICP-MS procedure (normal mode) by using water reference materials. E_n is related to a standard deviation (see Eqn III-3 in the text for more details).

	As(III)	As(V)	Total As	As _{ref}	E_n
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)	
SLRS-4 River water	0.48±0.5	0.13±0.1	0.61±0.06	0.68±0.06	0.82
SLEW-3 Estuarine water	1.08±0.11	0.11±0.01	1.19±0.19	1.34±0.09	0.69

C. Application of the speciation method to anoxic pore waters in the Marque River

The optimized method is applied to assess the As speciation in pore waters of the Marque River. Results are displayed in Figure III-10. In the water column, both inorganic As(III) and As(V) species have similar concentrations ($\sim 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$). No trace of methylated species is detected. At the water-sediment interface, a strong redox gradient occurs due to early diagenetic processes. Eh values are found to drop from approximately 415 to -10 mV within the 3 first cm and remain quite constant below 3 cm depth. The reduction of Mn and Fe (hydr)-oxides is also clearly underlined with maximal values of dissolved Mn^{2+} and Fe^{2+} at -2 cm ($\sim 1.7 \text{ mg L}^{-1}$) and -3 cm ($\sim 20 \text{ mg L}^{-1}$), respectively, indicating that Mn oxides are reduced slightly before Fe ones. Conversely to Chaillou *et al.* (2003), who estimated the As(V) content as the difference between total As and As(III) concentrations, our protocol allows to estimate directly each As species in the samples without calculation. Inorganic As(III) is the dominant specie all over the profile with a maximal value (weight ratio of As(III)/As(V) ~ 37) just below the water-sediment interface, suggesting that As(V) may be reduced slightly before Fe and Mn oxides and/or with the most reducible ones. This result also suggests that a fraction of As(V) should be rather adsorbed onto oxides surface than scavenged in the mineral structure. Inorganic As(V) species are detected in the 8 first cm depth of the core with concentrations closed to the detection limit. The proportion of As(V) accounted for less than 10 % of total As. The second reduction/dissolution zone of Fe in the sediment (6-14 cm) does not promote a release of As(V) and/or As(III) in the pore water, confirming the quantitative reduction of As within the water-sediment interface. In addition, similarly to the overlying water, no methylated As species are

detected in the pore waters. By comparing the total concentrations of As measured by ICP-MS with the sum of As species measured by HPIC-ICP-MS, the recovery is fairly good for the 6 first cm ($R^2 = 0.995$), suggesting that the analytical procedure is fully optimized and is not subject to matrix effects [35-55 mg L⁻¹ of chlorides in pore waters (Figure III-10)] and/or artifacts associated to sample handling (*e.g.* sorption of As species on filter and/or precipitation with (hydr)-oxides due to the presence of oxygen).

Below 6 cm, a significant difference in the arsenic recovery is noticed (Figure III-10) and is accompanied by several chromatographic peaks not clearly identified, one being generally still more intense at 4.2 min (Figure III-11). In anoxic environments where the presence of sulfides is evidenced, the formation of thioarsenic species such as thioarsenites ($\text{AsO}_{3-x}\text{S}_x^{3-}$ with $x = 1$ to 3) and thioarsenates ($\text{AsO}_{4-x}\text{S}_x^{3-}$ with $x = 1$ to 4) may occur (O'Day *et al.*, 2004; Wilkin *et al.*, 2003). However, dedicated studies to these species in anoxic sediments remain scanty. The existence of such species cannot be ruled out in our case, not only because the consumption of sulfates occurs in sediments (and probably close to the water interface) but also because sulfides species are clearly evidenced by AgI-DGT probes (Figure III-10). In order to go further on the possible As-S associations, new investigations have been carried out in a de-oxygenated 0.1 M H₃BO₃ solution adjusted to pH 8 by addition of 1 M NaOH and containing As(III) (20 µg L⁻¹), As(V) (1 µg L⁻¹) and sulfides (2 mg L⁻¹). As(V) is deliberately added at a low concentration for a better discrimination against the thioarsenic species. Evolution of As speciation in that solution is monitored as a function of the time by HPIC-ICP-MS with the aim to detect the potential formation of thioarsenic species. All the operations are performed in a glove bag under nitrogen atmosphere, and each aliquot is filtered (0.45 µm) before analysis. Results are shown in Figure III-11. The As(III) concentration is found to decrease down to 15 µg L⁻¹ just after the addition of sulfides, and remained then stable for the rest of the experiment. The emergence of new peaks attributed to As-S species could be noticed after 1 h of reaction time confirming the low kinetic formation of thioarsenic species observed by Rochette *et al.* (2000) and Zhang *et al.* (2014). Since the formation of thioarsenic species is controlled by low kinetic processes, it would be therefore not surprising to generate such species in buried sediments where the re-oxidation processes (due to bioturbation and/or sediment resuspension) is rather limited. Indeed, it is observed in the pore waters of the Marque River that the proportion of thioarsenic species increases below 6 cm of depth accounting for almost 40 % of the total arsenic content (based on chromatographic peaks area) (Figure III-10).

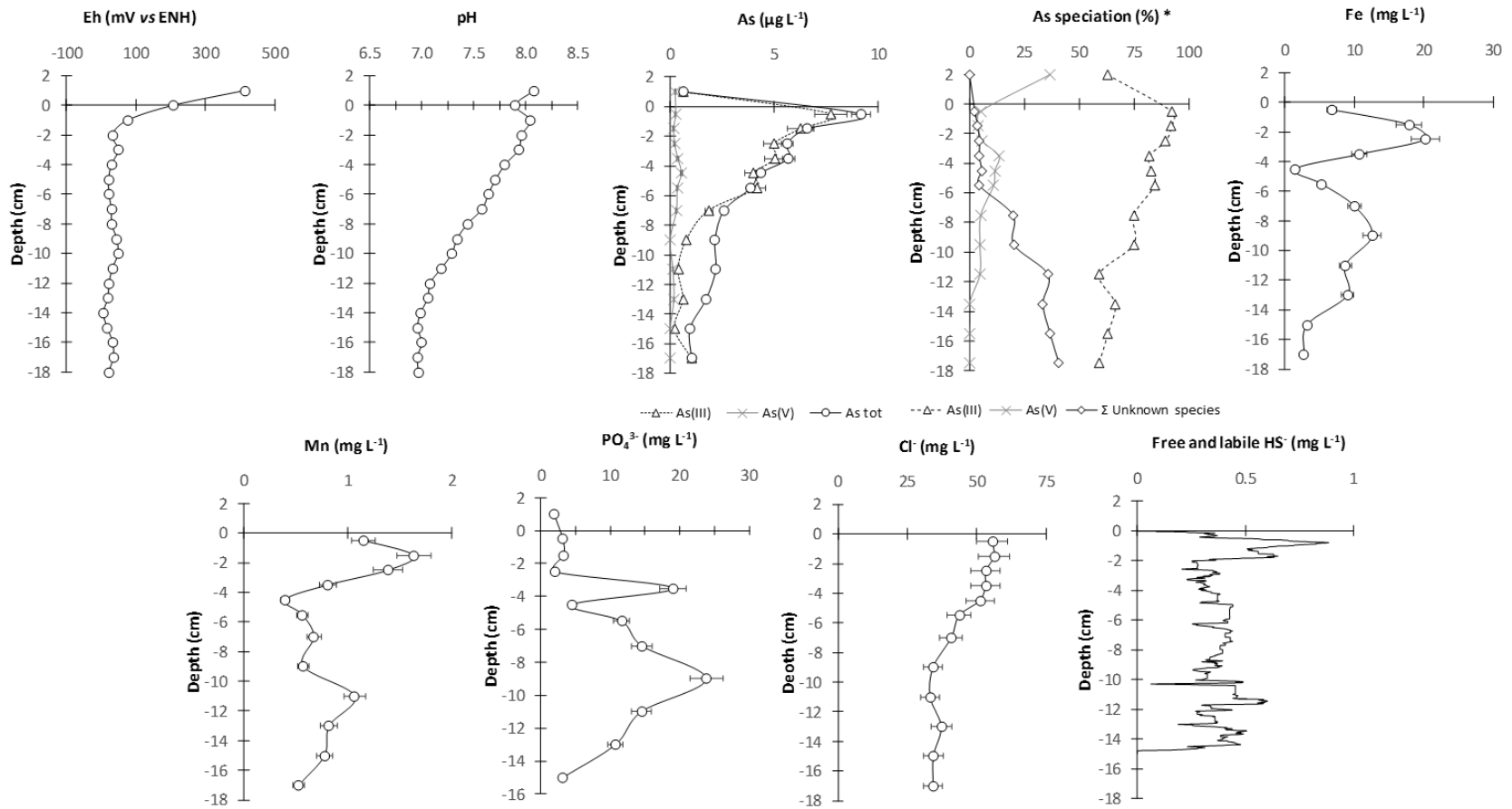


Figure III-10: Concentration profiles of As speciation, pH, potential redox (Eh), total element contents (As, Fe and Mn), chlorides, phosphates and sulfides (only free and/or labile fraction) in pore waters from a sediment core sampled in the Marque River in February 2014. *: Calibration of the peak area of thio-arsenical species is done using the calibration slope of As inorganic species, since no standards of As-S species are commercially available.

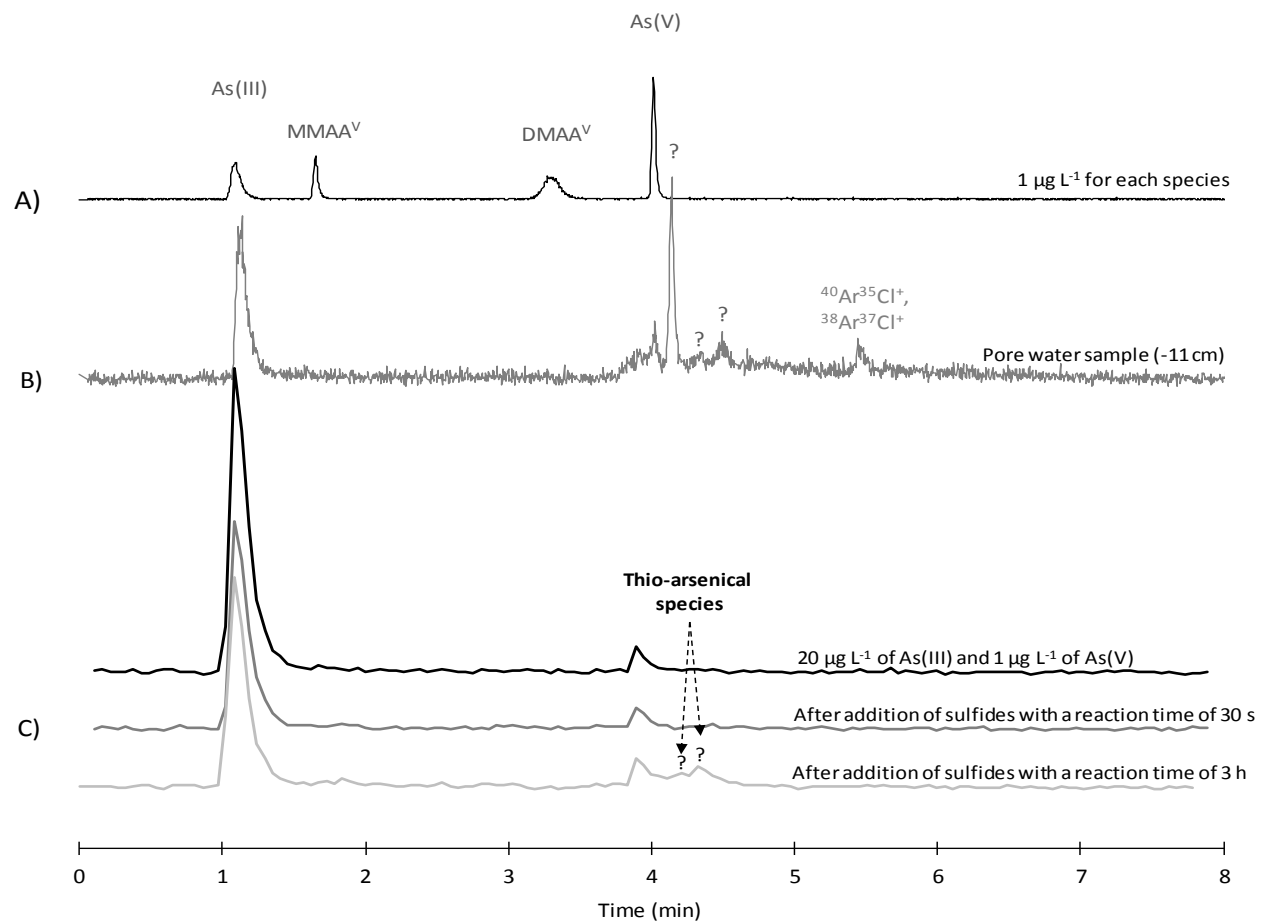


Figure III-11: HPIC-ICP-MS chromatograms: (A) in a standard solution containing $1 \mu\text{g L}^{-1}$ of each As species; (B) in a pore water sample from the Marque river sediment at 11 cm depth (ICP-MS signal $\times 5$); and (C) in a model solution containing a mixture of inorganic As(III), inorganic As(V) and HS^- , showing the generation of thio-arsenical species as a function of the time.

1.2.4. Conclusion on the determination of As speciation by HPIC-ICP-MS

A HPIC-ICP-MS method has been successfully developed in this paper to determine the speciation of arsenic at trace level (up to $20 \mu\text{g L}^{-1}$) and without stabilizing agents in sediment pore waters. The present method takes also into account of all problems relative to the oxidative precipitation of Fe(II) and Mn(II). Overall, the As species As(III), As(V), MMAA^V and DMAA^V are separated in less than 4 min using a set of IonPac® AG7-AS7 anion-exchange columns and a gradient of HNO₃ (1-50 mM). The detection limits are equal to or below $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ for each As species, which is of paramount importance for determining As speciation in poorly-contaminated sediments. Only small volumes of sample are required ($25 \mu\text{L}$) for analysis, which is really suitable for analyzing pore waters since the volume available for all the analyses (*e.g.*, alkalinity, anions, dissolved organic carbon, and elemental composition) is often limited to a few mL. In addition, the presence of chlorides in the sample which are known to produce strong interferences in arsenic analyses with low resolution ICP-MS ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ and $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$), do not interfere using our HPIC-ICP-MS method. In the present case, chlorides are efficiently removed during chromatographic separation, allowing for As speciation analyses in estuarine or seawater samples without employing the collision/reaction mode.

The optimized method has been further applied to the determination of As species in pore waters of the Marque River. Inorganic As species have been detected at low concentrations [< 1 and $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ for As(V) and As(III), respectively], while the presence of DMAA^V and MMAA^V has not been evidenced. Other As species have been identified as thioarsenic species, but their chemical characterization still requires further investigations. Finally, this method can be used in routine for environmental studies to better understand the fate of As under redox changes due for instance, to early diagenetic processes.

2. Méthodes DGT

Un nouveau gel chélatant contenant des particules de ferrite de zinc ($ZnFe_2O_4$) a été méthodiquement testé en utilisant la méthode DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour mesurer la concentration en As total [incluant As(III), As(V), $DMMA^V$ et $MMAA^V$] dans les eaux interstitielles de sédiments fluviaux. La synthèse du gel chélatant est simple, peu coûteuse et l'insertion des particules humides de $ZnFe_2O_4$ à l'intérieur du gel en acrylamide n'est pas problématique. Une importante série de tests en triplicat a été réalisée pour valider l'utilisation du gel chélatant $ZnFe_2O_4$ en routine pour l'étude de différentes matrices environnementales, dans le but de tester : (i) les effets du pH sur l'efficacité d'accumulation des espèces arsénées ; (ii) la reproductibilité des résultats ; (iii) les effets de la force ionique et de la présence possible d'anions compétiteurs ; et (iv) les capacités d'accumulation maximales de chaque espèce arsénée. À titre de comparaison, toutes les conditions expérimentales ont été reproduites en utilisant deux autres gels chélatants connus : ferrihydrite et Metsorb® HMRP 50. Les résultats montrent clairement que le gel chélatant $ZnFe_2O_4$ est au moins aussi bon que les deux autres gels chélatants, spécialement pour des valeurs de pH dépassant 8. De plus, en prenant en considération la diffusion d'As(III) et d'As(V) dans le gel diffusif, la combinaison du gel chélatant 3-mercaptopropyl [accumulant sélectivement As(III)] avec le gel chélatant $ZnFe_2O_4$ peut mener à la réalisation d'études de spéciation. Une étude environnementale le long de la rivière de la Marque illustre pleinement les capacités du nouveau gel chélatant pour les études de terrain.

Ce travail a été valorisé sous la forme d'une publication parue en 2015 dans *Talanta* (volume 144, pages 890-898).

Talanta 144 (2015) 890–898



Contents lists available at [ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com)

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta



Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: Application to the redox speciation of arsenic in river sediments



Josselin Gorny^a, Ludovic Lesven^a, Gabriel Billon^a, David Dumoulin^a, Catherine Noiriel^b, Caroline Pirovano^c, Benoît Madé^d

^a Laboratory LASIR, UMR CNRS 8516 – University Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France

^b Laboratory Géosciences Environnement Toulouse, Observatoire Midi-Pyrénées, UMR 5563 – University Paul Sabatier, CNRS, IRD, Toulouse, France

^c Laboratory UCES, UMR CNRS 8012 – University Lille 1, Villeneuve d'Ascq, France

^d French National Radioactive Waste Management Agency (Andra), Research and Development Division (DRD), Châtenay-Malabry, France

2.1. Interest of method

Both toxicity and bioavailability of arsenic are strongly dependent on its chemical speciation. While several possible oxidation states are listed in the literature, the two most common states of arsenic observed in sediments are +III and +V. Reduced inorganic species, *i.e.* arsenite [As(III)], are more toxic than the oxidized inorganic ones, *i.e.* As(V). In addition, the common organic As(V) species, such as MMAA^V and DMAA^V, are generally known to be less toxic than inorganic As species (Gorny *et al.*, 2015a). All these species also have their own physical and chemical characteristics, resulting in various degrees of mobility according to the biogeochemical properties of the matrix (Prohaska and Stingeder, 2005; Smedley and Kinniburgh, 2002). More particularly, in sediments where strong redox gradients occur within the first cm below the water-sediment interface, the geochemical behavior of As is still not fully understood (Gorny *et al.*, 2015a). The study of the aqueous speciation of As in pore waters is still challenging since the sediment matrix is anoxic and complex, and the concentrations of As are low (a few $\mu\text{g L}^{-1}$ or less).

Classical *ex situ* approaches are used to determine the concentration profiles of As speciation. They are generally divided into several steps: (i) sediment core sampling; (ii) core cutting into slices under nitrogen atmosphere; (iii) centrifugation of slices under N₂; (iv) filtration of the supernatants under N₂; (v) possible addition of stabilizing agents; and finally (vi) analyses of pore waters with speciation tools, *e.g.* voltammetry (He *et al.*, 2007), hydride generation (Anawar, 2012), HPIC-ICP-MS (High Performance Ionic Chromatography – Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy) (Gorny *et al.*, 2015b; Michalski *et al.*, 2011; Terlecka, 2005), etc. Due to high number of steps required, these approaches may be a source of potential errors (*e.g.* filtration and/or addition of stabilizing agents (Chapman *et al.*, 2002; Daus *et al.*, 2002; Gomez Ariza *et al.*, 2000)) modifying the original As speciation. Moreover the spatial resolution using these techniques is very low (in the range of 1-2 cm). Consequently, *in situ* measurement techniques (notably diffusive gel methods) seem to be an interesting alternative to replace at least partially traditional *ex situ* approaches with the aim to improve spatial resolution as well as to minimize artefacts in the determination of pore water composition.

The Diffusive Gradient in Thin film (DGT) technique, which associates the processes of mass transport through a diffusive gel with accumulation within a chelating binding gel (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2003; Zhang and Davison, 1995), has been used to determine inorganic As speciation by using two DGT probes with different selectivities (Bennett *et al.*, 2011) (Table III-7). In that case, one binding gel was strictly selective to As(III) and contained 3-mercaptopropyl functionalized silica (3MP) as a binding agent. However, the 3MP binding gel presents some disadvantages, such as brittleness and complex for synthesis. As(III) is also determined with binding gels sensitive to total As species but covered with an anionic membrane barrier (*e.g.* Nafion membrane) inhibiting the diffusion of anionic species in the range of pH 3-7 (Panther *et al.*, 2008b). The determination of total As content is possible from several binding gels with a binding agent such as ferrihydrite (Österlund *et al.*, 2012), Metsorb[®] HMRP 50 (Price *et al.*, 2013), ZrO (Sun *et al.*, 2014). Note that , Metsorb[®] HMRP 50 and ZrO binding gels are not well adapted to arsenic determination at low concentration due to some inherent analytical problems induced by the elution step with NaOH eluent (Jackson and Bertsch, 2001). The ferrihydrite binding gel is more appropriate for determining the total As content, because HNO₃ eluent is more compatible for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) measurements. However, the pH range of use is strongly limited to pH values below 8, a value that is frequently exceeded in surface sediment and overlying waters (Gorny *et al.*, 2015a).

The aim of this study is to propose, validate and apply in field conditions a new binding gel (zinc ferrite, ZnFe₂O₄) for the determination of total inorganic As in the range of pH frequently encountered in aquatic systems (*i.e.*, ranging from 5 to 9) (Gorny *et al.*, 2015a). This binding gel is costless, easy and quick to manufacture, to handle manually and to dissolve during the elution step. In addition, zinc ferrite appears to be a good candidate as it is insoluble at environmental pH values and has a high point of zero charge favourable in the accumulation of anionic As species. After describing the manufacture and performance of the new binding gel compared with the other pre-existing ones (3MP, ferrihydrite and Metsorb[®]), a field application is proposed for speciation determination of As in surface sediments sampled in the Marque River (northern France).

Table III-7: Selected examples of DGT binding gels used for determining As speciation. The values highlighted in grey correspond to those used in this paper.

Binding agent	pH range of use	Eluent	Elution efficiency (%)				Diffusion coefficients ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), corrected to 25°C				Experimental conditions		References
			As(III)	As(V)	DMAA ^V	MMAA ^V	As(III)	As(V)	DMAA ^V	MMAA ^V	[As] ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	
3-mercaptopropyl functionalized silica gel	3.5–8.5	HNO ₃ 1 M KIO ₃ 10 ⁻² M	85.6±1.7				9.24±0.24				20	8.2	(Bennett <i>et al.</i> , 2011)
		HNO ₃ 1 M	74.3±0.1	78.5±0.5									
	NaOH 1 M	87.0±16.4	100.7±9.2	100.6±15.0	108.2±10.7								(Österlund <i>et al.</i> , 2012)
Ferrihydrite							10.1±0.20	6.28±0.32			250	5-6	(Moreno-Jiménez <i>et al.</i> , 2013)
							5.95±0.30	4.90±0.13			?	5	(Panther <i>et al.</i> , 2008a)
							7.45±0.04	6.05±0.05			?	8.1	(Price <i>et al.</i> , 2013)
Ferrihydrite/Nafion	3-7	HClcc	100±5	n.a.									(Panther <i>et al.</i> , 2008b)
Metsorb®	3.5–8.5	NaOH 1 M	81.2±1.1	75.2±1.5	71.2	79.2	10.5±0.25	6.83±0.13			20	7.0	(Bennett <i>et al.</i> , 2010; Bennett <i>et al.</i> , 2011)
		NaOH 1 M H ₂ O ₂ 1M		92.1±2.5									
ZnFe ₂ O ₄ (this study)	4.5–9	HNO ₃ 1 M	100	100	100	100	7.2±0.70	4.2±0.60	0.58±0.12	3.25± 0.70			Present study
ZrO	2-9	NaOH 1 M H ₂ O ₂ 1M	92.1±4	91.2±3.4			10.5±0.38	7.02±0.31					(Sun <i>et al.</i> , 2014)

2.2. Experimental method

G. Reagents, materials and solutions

All solutions are prepared using ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, called after in the text MQ). As(V) standard solution (1 g L⁻¹) is obtained from Merck (CertiPur). Solutions of As(III), DMAA^V and MMAA^V (1 g L⁻¹) are prepared in 2 % (v/v) HNO₃ (Fischer scientific, Optima grade) from As₂O₃ (Fluka, puriss for analysis.), (CH₃)₂AsO₂Na.3H₂O (Acros organic, pure) and CH₃AsNa₂O₃.6H₂O (Supelco Analytical), respectively. Prior to use, speciation analyses are performed weekly to check the stability of As species in standard solutions.

Plastic containers and DGT components (DGT research Ltd.) are acid-cleaned in 10 % (v/v) HNO₃ and rinsed thoroughly with ultrapure water prior to use. In order to check the stability of temperature and pH, the test solutions are regularly controlled throughout each experiment. The stability of the concentrations of As species is controlled as well, by sampling at the beginning and at the end of each experiment aliquots for ICP-MS determination. Concentrations of dissolved elements are determined by using an ICP-MS (X series, Thermo Elemental). ICP-MS spectrometer is calibrated using standard solutions prepared in 2 % (v/v) HNO₃. Ge (Astasol, Czech Metrology institute) is used as internal standard to account for instrument drifts. It is added *on line* in all samples at around 15 µg L⁻¹ using a trident kit (Glass expansion) that is connected next to the peristaltic pump.

Arsenic speciation in solution is determined by coupling ICP-MS to a High Performance Ion Chromatography (HPIC; Dionex ICS 5000+ TC and SP) following the procedure described by Gorny *et al.* (2015b).

H. Synthesis and characterization of ZnFe₂O₄ particles

The synthesis of zinc ferrite precipitate is performed in laboratory by precipitation at pH 11 following the procedure described by Hu *et al.* (2007). Precipitation occurs according to Eqn III-4:



First, 20 mmol of ZnCl₂ (Acros Organics) and 40 mmol of Fe(NO₃)₃.6H₂O (Acros Organics) is dissolved in 200 mL of MQ water. The pH of the resulting mixture is then adjusted precisely to 11 using a 1 M NaOH solution (Backer analysis) while stirring vigorously. The mixture is heated at reflux (70°C) for 2 h to obtain a characteristic orange-red ZnFe₂O₄ precipitate. After

the formation of the precipitate, the supernatant solution is removed by centrifugation. ZnFe_2O_4 particles are washed 3 times with ultrapure water in order to remove the dissolved salts (*i.e.* Cl^- , NO_3^- , Na^+ and OH^-); the separation between the liquid and the solid phase is performed by centrifugation (2500 rpm during 20 min). Wet ZnFe_2O_4 particles are finally stored at 4°C in the dark before incorporation in an agarose–polyacrylamide hydrogel.

Grain size distribution of wet ZnFe_2O_4 particles is determined by laser granulometry (Malvern Master-sizer 3000 hydro LV). The air-dried and calcinated ZnFe_2O_4 particles are analyzed by X-ray diffraction, using a D8 advance Bruker AXS diffractometer equipped with a Cu anode (CuK_{α}) and a 1D LynxEye PSD detector. The specific surface area of zinc ferrite particles is measured with a Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface area analyzer (Sorptomatic 1990 Carlo Erba) at -196°C (Brunauer *et al.*, 1938). To characterize the point of zero charge of ZnFe_2O_4 particles, the zeta potential of ZnFe_2O_4 solution at 50 g L^{-1} is determined at 25°C in a pH range comprised between 2.5 and 12 using a Zetasizer Nano ZS90 Zetameter (Malvern Instruments).

I. General DGT procedures

Gel and binding gel preparation —The preparation of DGT pistons and probes is carried out according to Zhang *et al.* (1998) and Price *et al.* (2013) procedures. The “DGT pistons” (DGT Research Ltd) are 2.5 cm in diameter with a window of 2.0 cm in diameter and the DGT probes (DGT Research Ltd) are $180 \times 40 \text{ mm}$, with a window of $150 \times 18 \text{ mm}$ in contact with the sediment. An agarose-polyacrylamide hydrogel consisting of 15 % acrylamide (Merck) and 0.3 % agarose derived cross linker (DGT Research Ltd) is selected as a diffusive gel. Different binding agents are used to make the binding gel gels, *i.e.* 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO) for As(III), Metsorb[®] HMRP 50 (Graver technologies, Glasgow, DE, USA) and ZnFe_2O_4 for total As. 0.3-0.5 g equivalent dry of these binding agents are mixed with a 3.5 mL polyacrylamide gel solution (Zhang *et al.*, 1998). Afterwards, 20 μL of freshly prepared ammonium persulphate initiator 10 % (w/v) (Merck, electrophoresis) and 6 μL of *N, N, N', N'*-tetramethylethylenediamine (99 %, Merck, GR for analysis) are added and well mixed. These solutions are then cast between two acid-cleaned glass plates separated by a 0.5 mm plastic spacer and immediately placed into a 45°C oven for 45 min. Once the binding gel is completely polymerized, it is removed from the glass plates, rinsed 3 times and placed into a MQ water bath until reaching complete hydration. To prepare the ferrihydrite binding gel, the diffusive gels made previously are placed into a 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bath for at least 2 h.

Once the equilibrium is reached, the gels are rinsed briefly with MQ water in order to remove the excess of reagents and are then placed in a 2-(N-morpholino)-ethanesulfonic acid (MES) buffer solution (0.05 M; Acros Organics) adjusted at pH 6.7 in order to precipitate ferrihydrite in the gels. The new ferrihydrite binding gels are finally removed from the buffer solution after 30 min of contact, rinsed, and stored in MQ water. Note that the thickness of all the prepared binding gels is 0.8 mm after total hydration. DGT probes are assembled as detailed in Zhang *et al.* (1998) using a 0.45 μm cellulose nitrate membrane filter (Sartorius, Germany).

Elution time — After deployment, the DGT pistons or probes are recovered and rinsed with ultrapure water before the binding gels are put into pre-weighted clean plastic tubes. Each binding gel is weighed and then placed in 2 mL of eluent for 24 h before analysis. The eluent is composed, in this study, of ultrapure nitric acid (1 M) for 3MP, ferrihydrite and ZnFe_2O_4 binding gels, and, in addition contain KIO_3 at 0.01 mol L^{-1} for the treatment of the 3MP binding gel (Table III-7). A sodium hydroxide eluent (1 M) is exclusively used for Metsorb[®] binding gel.

Calculation of DGT concentration — The As(III) concentration ($C_{\text{As(III)}}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) in the solution measured by the use of the 3MP DGT is estimated using Eqn III-5 (Zhang *et al.*, 1998).

$$C_{\text{As(III)}} = M_{\text{As(III)}}\Delta g / (D_{\text{As(III)}}tA) \quad \text{Eqn III-5}$$

where $M_{\text{As(III)}}$ is the accumulated mass of As(III) (μg), Δg the thickness of both the diffusive gel and the filter membrane (dm), $D_{\text{As(III)}}$ is the diffusion coefficient of As(III) in the gel ($\text{dm}^2 \text{ s}^{-1}$), t is deployment time (s) and A is the exposure area (dm^2). The As(V) concentration ($C_{\text{As(V)}}$ in $\mu\text{g L}^{-1}$) is achieved indirectly (Eqn III-6 to Eqn III-8) by subtracting the fraction of As(III) from the total amount of As accumulated onto the ferrihydrite, Metsorb[®] or ferrite binding gels.

$$M_{\text{total}} = M_{\text{As(III)}} + M_{\text{As(V)}} \quad \text{Eqn III-6}$$

$$M_{\text{total}} = tA/\Delta g * (C_{\text{As(III)}}D_{\text{As(III)}} + C_{\text{As(V)}}D_{\text{As(V)}}) \quad \text{Eqn III-7}$$

$$C_{\text{As(V)}} = (M_{\text{total}}\Delta g/tA - C_{\text{As(III)}}D_{\text{As(III)}})/D_{\text{As(V)}} \quad \text{Eqn III-8}$$

where M_{total} and $M_{\text{As(V)}}$ are the mass accumulated of total As and As(V) respectively (μg), $D_{\text{As(V)}}$ is the diffusion coefficient of As(V) in the diffusive gel ($\text{dm}^2 \text{ s}^{-1}$). Since organic As(V) species concentration is very low in sediment pore waters (Gorny *et al.*, 2015a), it is assumed that they

will not contribute significantly to overestimating the As(V) fraction measured by DGT. The diffusion coefficients, as determined in the present study, and elution factors (3MP and Metsorb[®] binding gels) are used for calculating the DGT-measured concentrations (Table III-7). Since ferrihydrite and ZnFe₂O₄ particles are totally dissolved in 1 M HNO₃ after 24 h, the elution factor for ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gel is 100 % for total As.

J. Laboratory evaluation of the ZnFe₂O₄-DGT performances

For performance evaluation of the new ZnFe₂O₄ binding gel in DGT pistons, all the experiments are carried out in triplicate. Standard deviations are displayed graphically. In total, over 300 DGT pistons have been used for this study.

Evaluation of diffusion coefficients — The accumulation of As species over time is determined by deploying seven sets of triplicate DGT pistons using ZnFe₂O₄ binding gel in 6 L polypropylene (PP) containers of either As(III), As(V), DMAA^V or MMAA^V at 25 µg.L⁻¹ in a buffered solution [0.1 M H₃BO₃ (Acros organics)] adjusted to pH 7.5 with a 1 M NaOH solution. Accumulation tests of organic As(V) species (although generally negligible in sediment pore waters (Gorny *et al.*, 2015a)) are also performed in order to evaluate the selectivity of ZnFe₂O₄ binding gels. All of these experiments are carried out in a thermostatic room (20 °C) to maintain steady state conditions in solution during DGT pistons exposition. Pistons are removed after deployment times of 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 6, 9 and 24 h, washed with ultrapure water and stored at 4 °C in a sealed plastic bag until elution.

Diffusion coefficients, D_i (dm² s⁻¹), are calculated using Eqn III-9:

$$D_i = (\text{slope} * \Delta g) / C_i A \quad \text{Eqn III-9}$$

where A (dm²) is the exposed area, Δg (dm) is the thickness of diffusive gel and membrane filter, and C_i (µg dm⁻³) is the concentration of As species in the buffer solution (Zhang *et al.*, 1998). The slope (µg⁻¹ s⁻¹) was calculated from linear interpolation of the mass of As species as a function of the deployment time.

Effective elution time — A set of DGT pistons using ferrite binding gels are placed into 6 L plastic containers (PP) with ultrapure water and a spiking solution of As(III) or As(V) at 1 g L⁻¹ to adjust As concentration at 25 µg L⁻¹. After a 24 h deployment, the ZnFe₂O₄ binding gels are eluted using 2 mL of 1 M HNO₃. To optimize the elution time for the complete arsenic elution, several elution times are tested in triplicate: 0, 1, 3, 6, 9 and 24 h. Note that neither different concentrations of HNO₃ nor the use of other eluents (*e.g.* HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ or

NaOH) have been tested here. Indeed, spectral interferences are commonly encountered in ICP-MS analysis when using HCl eluent (May and Wiedmeyer, 1998) especially for arsenic, and non-spectral interferences (signal suppression, plasma instability and/or deposition on ICP-MS cones) can be produced when using H₂SO₄, H₃PO₄ or NaOH eluents (Ammann, 2010; Björn and Frech, 2001; Jackson and Bertsch, 2001).

Selectivity and complexing capacity as a function of pH — To evaluate the pH range of performance of the ZnFe₂O₄ binding gel, ZnFe₂O₄-DGT probes are deployed in 6 L plastic containers (PP) with either inorganic As(III) or As(V) (10 and 25 µg L⁻¹ tested) and pH ranging from 5 to 9 by addition of a buffer. Buffer solutions at 0.1 M are prepared from CH₃CO₂H solution [96 %, Merck] (pH_{buffer} = 5), sodium 2-(N-morpholino)ethanesulfonate [Acros Organics] (pH_{buffer} = 6), sodium 4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonate [Acros Organics] (pH_{buffer} = 7) and H₃BO₄salts [Merck, pro analysis] (pH_{buffer} = 8 and 9). pH values of these five solutions were adjusted using HNO₃ (1 M) or NaOH (1 M) solutions. The last experiments are performed in the same conditions using different sets of DGT probes coupled with the other binding gels (*i.e.*, 3MP, ferrihydrite and Metsorb[®]) for comparison. Note that in this study, organic As(V) species (MMAA^V and DMAA^V) are not taken into account since they are not detected during the field study.

Sorption capacity — The sorption capacity of ZnFe₂O₄ binding gel (*i.e.*, the maximum amount of analyte linearly accumulated according to DGT theory (Panther *et al.*, 2011)) are determined by deploying DGT probes in borate buffer solution adjusted at pH 7.5 spiked at 10 mg L⁻¹ of each inorganic As components separately. Several deployment times are tested in triplicate: 0, 1, 2, 3, 4, 7, 13 and 15 h.

Effect of ionic strength on DGT performance — To examine the efficiency of the ZnFe₂O₄ binding gel inside a wide ionic strength range at pH = 5 ± 0.2, DGT probes are placed into plastic containers spiked at 10 µg L⁻¹ of each inorganic As compound separately with the following concentrations of NaNO₃: 0, 0.01, 0.1 and 1 mol L⁻¹.

Effect of natural competing anions on binding gel performances — To compare the accumulation efficiency of the binding gels (ferrihydrite, Metsorb[®] or ZnFe₂O₄) for measuring total As in the presence of potential anionic species found in natural waters, DGT probes are deployed in 2 L plastic containers (PP) with either inorganic As(III) or As(V) (25 µg L⁻¹ tested) in the presence of phosphates (10 mg L⁻¹ prepared from a Astasol standard solution at 1 g L⁻¹), sulfates [2 g L⁻¹ prepared from Na₂SO₄ (Prolabo, RP normapur)] or chlorides [20 g L⁻¹ prepared

from NaCl (Prolabo, RP normapur)], at pH 8.5 [prepared with a mixture of boric acid (0.1 mol L⁻¹) and sodium hydroxide for adjusting the pH value (Merck, pro analysis)]. These values correspond to concentrations commonly found in river sediment pore waters for phosphates (Lesven *et al.*, 2010), and in seawaters for chlorides and sulfates (Gros *et al.*, 2008).

2.3. Results and discussion

A. Surface characterization of zinc ferrite particles

The freshly prepared ZnFe₂O₄ particles have a size ranging from 0.5 to 50 μm. More precisely, the volume diameter of particles defining the 10 %, 50 % and 90 % of the cumulative volume undersize is 4.58, 13.2 and 29.4 μm, respectively. The XRD diffraction analysis of the air-dried powder shows no peaks indicating that amorphous material is formed during the synthesis of the ZnFe₂O₄ particles. Once the powder has been calcined at 450 °C (48 h), only the characteristic peaks of ZnFe₂O₄ (Franklinite) have been identified using the JCPDS-International Center for Diffraction Data (ICDD) (JCPDS-ICDD file 22-1012). The specific surface area of the air-dried ZnFe₂O₄ particles is 152 m² g⁻¹. This value is relatively close to those of the ferrihydrite (180 m² g⁻¹) (Zhu *et al.*, 2011) and Metsorb[®] particles (196 m² g⁻¹) (Zhang *et al.*, 1998), suggesting similar sorption capacities. The point of zero charge of ZnFe₂O₄ particles is around 8.1 (Figure III-12), which is higher than the one reported for ferrihydrite (7.5) (Zhu *et al.*, 2011) and Metsorb[®] particles (5.8) (Zhang *et al.*, 1998). As a result, the number of cationic exchange sites should be more important for ZnFe₂O₄ particles than ferrihydrite and Metsorb[®] particles when pH is basic which is the case in most of sea or riverine water bodies. Consequently, stronger electrostatic interactions should be observed between ZnFe₂O₄ surface sites and anionic arsenic species at high environmental pH values, leading to a better As accumulation on the Zn-ferrite binding gel.

B. Mass accumulation over time

To validate the performances of the new Zn-ferrite binding gel as a DGT binding agent, its capacity to accumulate target species through time must be evaluated. For that purpose, the accumulation kinetic of arsenic species [As(III), As(V), DMAA^V and MMAA^V] onto the Zn-ferrite binding gel is studied separately up to 24 h of DGT deployments in solutions. As shown in Figure III-13, a lower accumulation rate is observed for inorganic As(III) and As(V) species over the first 30 min of deployment, corresponding to the diffusion time of analytes through the membrane filter and diffusive gel before the establishment of a steady-state concentration-

gradient. The residence time t_r (min) of dissolved As species in the membrane filter and the diffusive gel can be estimated using Eqn III-10 (Zhang and Davison, 2000):

$$t_r = (\Delta g')^2 / 2D \quad \text{Eqn III-10}$$

where $\Delta g'$ is the thickness of the membrane filter and diffusive gel (dm), and D the diffusion coefficient of species ($\text{dm}^2 \text{s}^{-1}$). The residence times estimated using Eqn III-10 are 11 and 18 min for As(III) and As(V), respectively. These results are consistent with the delay before a linear regime can be observed. After the transient period [15 and 30 min for As(III) and As(V), respectively], a linear regime is observed for each analyte with a strong linearity ($R^2 \geq 0.99$). These results confirm that the ZnFe_2O_4 binding gel is an appropriate sorbent to be used in DGT probes to sample total As species (including methylated species) in aquatic systems.

C. Diffusion coefficient

The diffusion experiments described above also allow the evaluation of the diffusion coefficients (D_i) for each arsenic species at fixed temperature using Eqn III-9. The calculated D_i values are given in Table III-7, and are of the same order of magnitude than values found in the literature (Table III-7). The relatively scattered values can be explained by both different experimental conditions (*e.g.* ionic strength, pH, As concentration tested and counter ions) and the manufacturing processes of DGT (*e.g.* chemical composition or porosity changes of the diffusive gel, (Zhang and Davison, 2000)). In this study, the mobility of As through the diffusive gel is classified in the following order: $\text{As(III)} > \text{As(V)} > \text{MMAA}^{\text{V}} > \text{DMAA}^{\text{V}}$. This result is in accordance with Eqn III-11 (Buffle, 1988), where the diffusive coefficient of an arsenic compound in water is found to be inversely proportional to the cubic root of its molar mass although other parameters such as hydration level of the gel, pH and ionic strength of solution are also important (Li *et al.*, 2005; Tanaka *et al.*, 2013).

$$D_i = 3.3 \cdot 10^{-5} / M_w^{1/3} \quad \text{Eqn III-11}$$

In Eqn III-11, D_i is the diffusion coefficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) and M_w the molar mass of the fully protonated species (g mol^{-1}). Calculated diffusion coefficients of the fully protonated As species are displayed Figure III-14. Important differences are observed for DMMA^{V} and MMAA^{V} between the experimental and the calculation determinations. Underestimation of the diffusion coefficients (determined experimentally) may result in a low accumulation on ZnFe_2O_4 binding gel at pH 7.5. Indeed, several studies have already established that increasing substitution of

methyl to hydroxyl groups of As(V) decreases As sorption on aluminum and iron oxide surfaces (Xu *et al.*, 1991; Zhang and Stanforth, 2005; Zhang *et al.*, 2007).

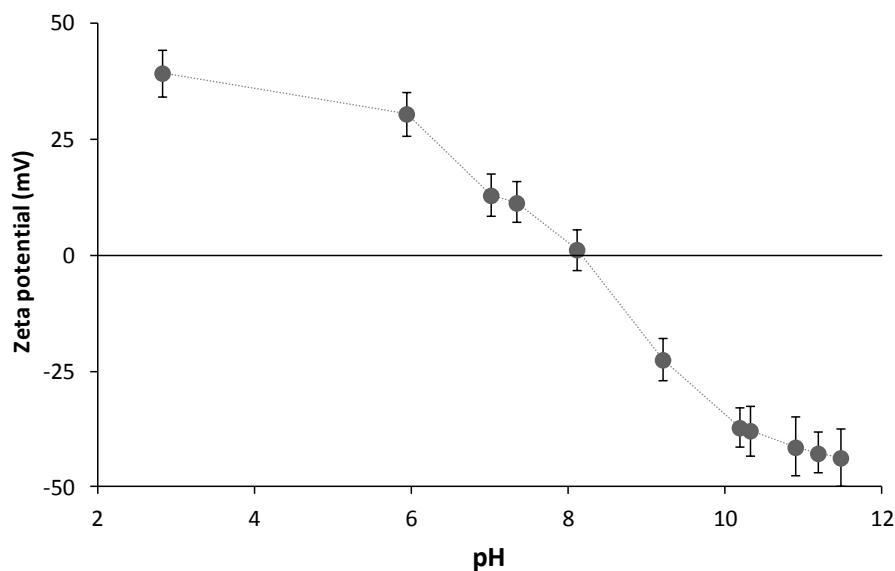


Figure III-12: Zeta potential of ZnFe₂O₄ vs pH.

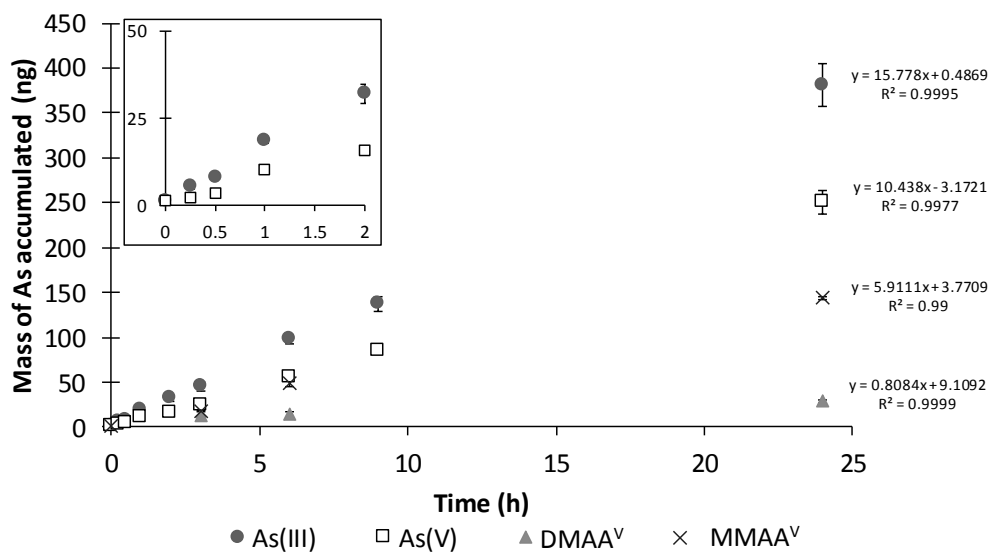


Figure III-13: Mass of As accumulated on ZnFe₂O₄ binding gel vs time. The linear regression coefficients and equation are plotted for the set of points. Experimental conditions: [As] = 20 μg L⁻¹; pH 7.50 ± 0.2.

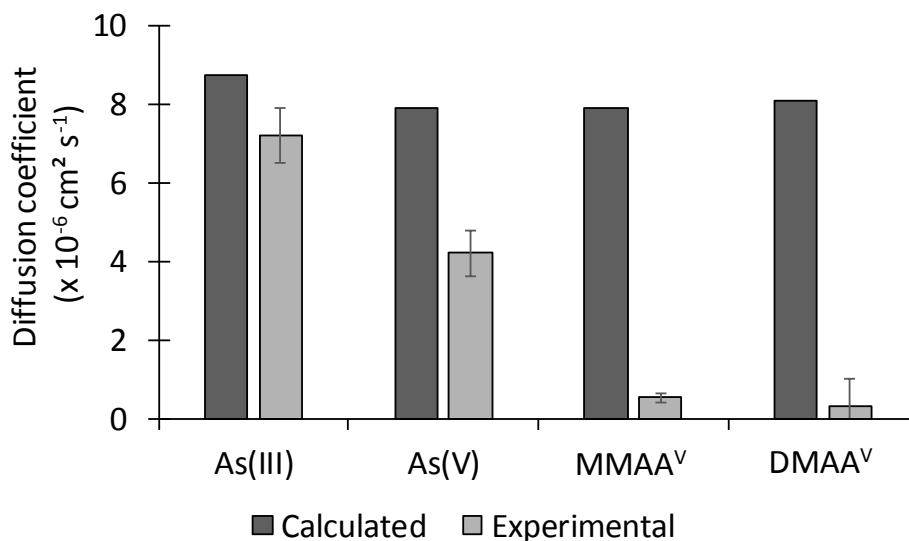


Figure III-14: Comparison of the diffusion coefficient values obtained by calculation (Eqn III-11) and experimentally.

D. Elution efficiency

Several elution times of ZnFe₂O₄ binding gel are tested after As exposition to evaluate the optimal recovery rate of each inorganic As species. The recovery rate of arsenic increases through the progressive dissolution of ZnFe₂O₄ particles dispersed in the polyacrylamide gel during elution. The release of As(III) occurs faster than As(V), suggesting different chemical bondings between inorganic As species and the surface sites of ZnFe₂O₄. Indeed, it is usually recognized that As(III) is more labile than As(V) (Fendorf *et al.*, 2010). The highest recovery rates are obtained after 24 h of elution where a complete dissolution of ZnFe₂O₄ particles has occurred, allowing for the total release of As(III) and As(V). Methylated As(V) species are also totally eluted after 24 h.

Consequently, ZnFe₂O₄ binding gels are eluted in 2 mL of 1 M HNO₃ for 24 h, and an elution factor of 1 is applied in the C_{DGT} calculations for all the experiments. Furthermore, As species can also be eluted using diluted NaOH (Table III-7), but the quantification of As concentration in the NaOH matrix is challenging due to a strong attenuation of signal [decrease of As ionization efficiency due to high sodium content] in ICP-MS measurements (Price *et al.*, 2013).

E. Sorption capacity

To ensure accurate calculation of As concentration through Eqns 5 and 8, it is necessary to estimate the maximal sorption capacity of ZnFe₂O₄ binding gel. Consequently, accumulation kinetic experiments with high As concentration (10 mg L⁻¹) have been performed to determine

this capacity for each inorganic As species. As presented Figure III-15, the mass of inorganic As species accumulated by ZnFe₂O₄ binding gel agrees well with calculated DGT response (dotted line) up to 3.5 and 7 h for As(III) and As(V), respectively. These results show also once again the better As(III) mobility into the diffusive gel than that of As(V).

The sorption capacities of ZnFe₂O₄ binding gel reach up to 54 000 and 37 000 ng for As(III) and As(V), respectively. For approximately the same amount of sorbent in binding gel (0.3 – 0.4 g), ferrihydrite and Metsorb[®] binding gels have lower capacity for As(III), their sorption capacity being respectively 22 500 and 8 500 ng (Bennett *et al.*, 2010). As for As(V), the sorption capacity decreases as follows: Metsorb[®] (82 000 ng) > ZnFe₂O₄ (37000 ng) > ferrihydrite (31 500 ng) (Bennett *et al.*, 2010). Finally, these results suggest that ZnFe₂O₄ binding gel is far from the saturation when the deployments of the DGT are performed for several days in aquatic systems with As concentrations at µg L⁻¹ levels.

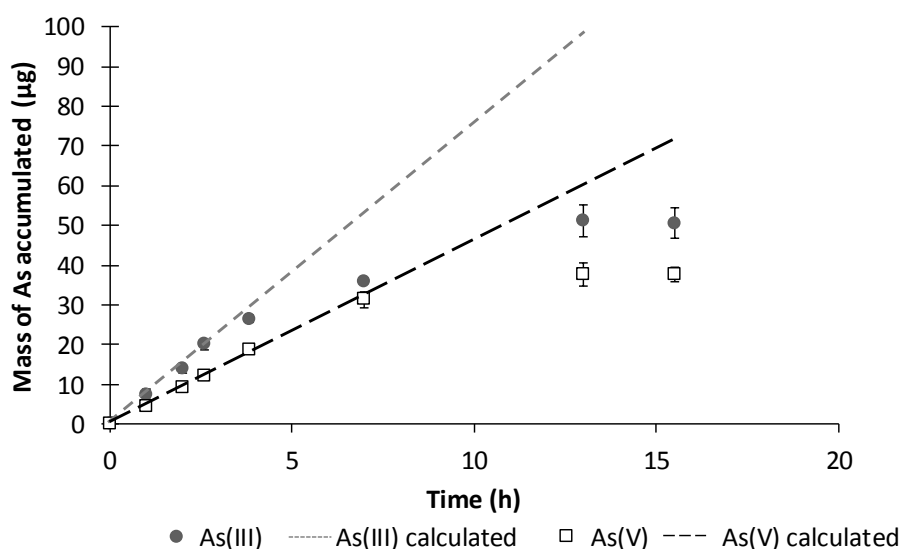


Figure III-15: Results of capacity experiment showing mass of inorganic As species accumulated by ZnFe₂O₄ binding gel as a function of time. The dotted line represents the predicted accumulated mass of inorganic As species calculated using the DGT equation. Experimental conditions: [As] = 10 mg L⁻¹; pH 7.50 ± 0.2.

F. Effect of pH and ionic strength

Several pH and ionic strengths are tested to assess the validity range of the ZnFe₂O₄ binding gel. These performances are also compared with the other binding gels (3MP, ferrihydrite and Metsorb[®]) from triplicate experiments performed simultaneously.

The influence of pH on the accumulation efficiency of As(III) and As(V) is presented in Figure III-16. Two limits are added to the graph to underline acceptable DGT performances assuming a 15 % error for $C_{DGT}/C_{solution}$ (Bennett *et al.*, 2011). DGT measurements using ZnFe₂O₄ binding gel are quantitative for a pH ranging from 5 to 9 and regardless the ionic strength (Figure III-17). These results highlight that this binding gel is a fully operational passive sampler for the determination of total dissolved As concentration in the pH range of natural waters (both freshwaters and seawaters).

Acceptable results for As(III) and As(V) are also obtained using ferrihydrite and Metsorb[®] binding gels in pH ranging from 5 to 8 (Figure III-16 B and C). However, the As(III) concentration (C_{DGT}) is underestimated by 20 - 30 % using the ferrihydrite binding gel between approximately pH 5 and 7, and an overestimation is observed for As(V) using the Metsorb[®] binding gel for pH > 8, contrary to the ZnFe₂O₄ binding gel. Note that the lack of reproducibility encountered with the Metsorb[®] binding gel can be related to the NaOH eluent, which is necessary for the elution of As species. Besides, the quantification limit, as determined with 10 DGT-blanks, is very high for the Metsorb[®] binding gel (~ 50 ng) compared with the 3MP, ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gels (~ 5 ng). Consequently, the Metsorb[®] binding gel is less useful for the determination of total As at ultra-trace levels. 3MP binding gel accumulates selectively As(III) (Figure III-16 D) with an acceptable sorption capacity whatever the pH values.

Finally, these tests reveal that the determination of As redox speciation in the aquatic systems is reliable through the deployment of two different DGT probes, *i.e.* the ZnFe₂O₄ binding gel for total As determination and the 3MP binding gel for As(III). The ferrihydrite binding gel also produces good results for pH > 7, whereas Metsorb[®] binding gel shows more scattered results whatever the pH.

G. Effect of competing anions

Additional experiments were performed at pH 8.5 to clarify the effects of competing anions (chlorides, phosphates and sulphates) on the accumulation efficiency of inorganic As species onto ferrihydrite, Metsorb[®] and ZnFe₂O₄ binding gels.

Results are displayed in Figure III-18. Accumulation of inorganic As species on the Metsorb[®] binding gel always displays interferences (recovery < 40 %) whatever the competing anions. Due to a relatively low pH_{PZC} (5.8), the amount of positive surface sites of the Metsorb[®] binding gel may limit the accumulation of As species in presence of other anions like chlorides and

sulfates. These results are inconsistent with those obtained by Bennett *et al.* (2011), but the pH value is not mentioned in their study, limiting the present discussion. Regarding our results, it appears that the Metsorb[®] binding gel is not appropriate for determining As speciation in seawater and/or in phosphates-rich matrix.

Conversely, acceptable results are obtained in the presence of chlorides and sulfates using ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gels. However, the presence of phosphates mainly affected the quantification of As(V) concentration at 40 and 60 % of recovery respectively for the ZnFe₂O₄ and ferrihydrite binding gels. In both cases, phosphates appear to be the main competing ion due to their chemical similarity with As(V) (Gorny *et al.*, 2015a).

Finally, the most adapted binding gels for measuring total As in marine and riverine sediment pore waters are the ferrihydrite and ZnFe₂O₄, although phosphates at high concentrations partly hinder the response of inorganic As(V) species. Note further that chlorides which are sampled by the binding agents used (ferrihydrite, Metsorb[®] and ZnFe₂O₄), can also impact ICP-MS measurements by generating spectral interferences. Complementary studies dedicated on the selectivity of these binding gels for chlorides should be carried out, thus permitting to select the binding gel accumulating the lower content of chlorides.

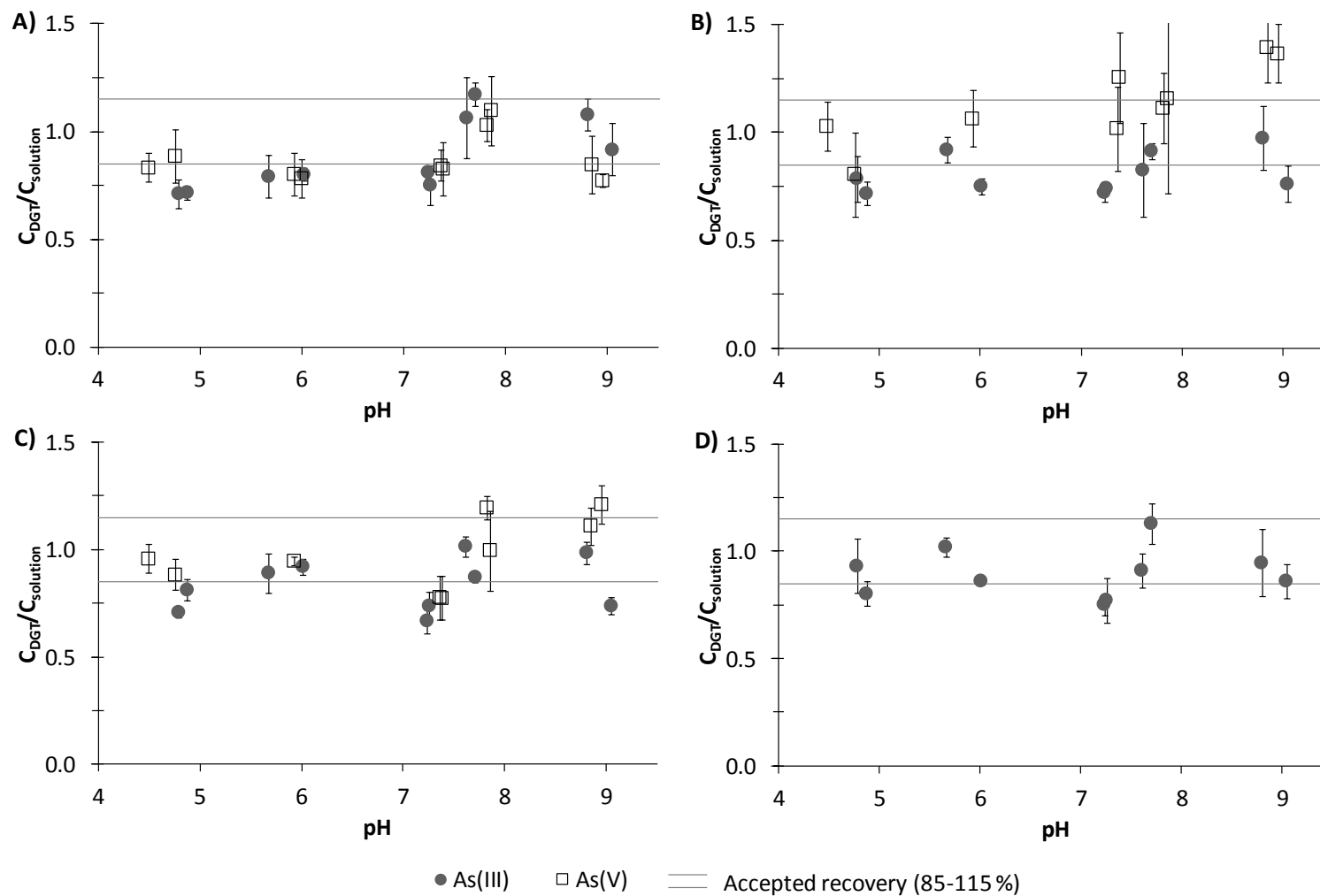


Figure III-16: Influence of pH (4-9) on the performance of (A) ferrihydrite, (B) Metsorb®, (C) ZnFe₂O₄ and (D) 3MP binding gels in standard solutions. Experimental conditions: [As] = 10-20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

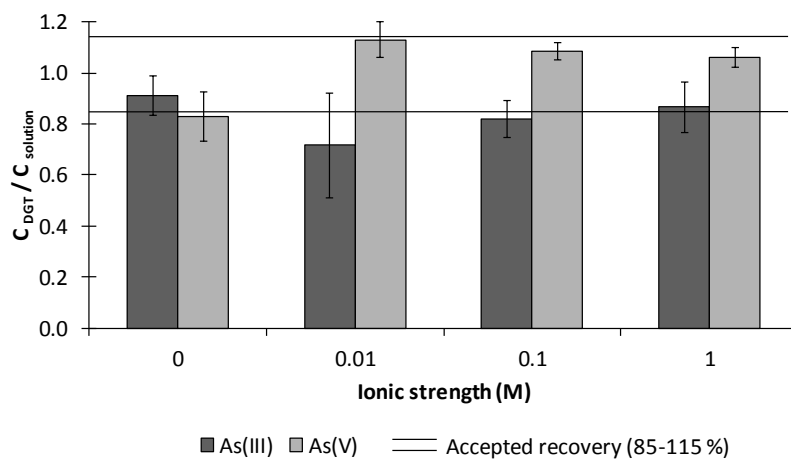


Figure III-17: Influence of ionic strength on the performance of ZnFe₂O₄-binding gel. Experimental conditions: [As] = 20 µg L⁻¹; pH 5 ± 0.2.

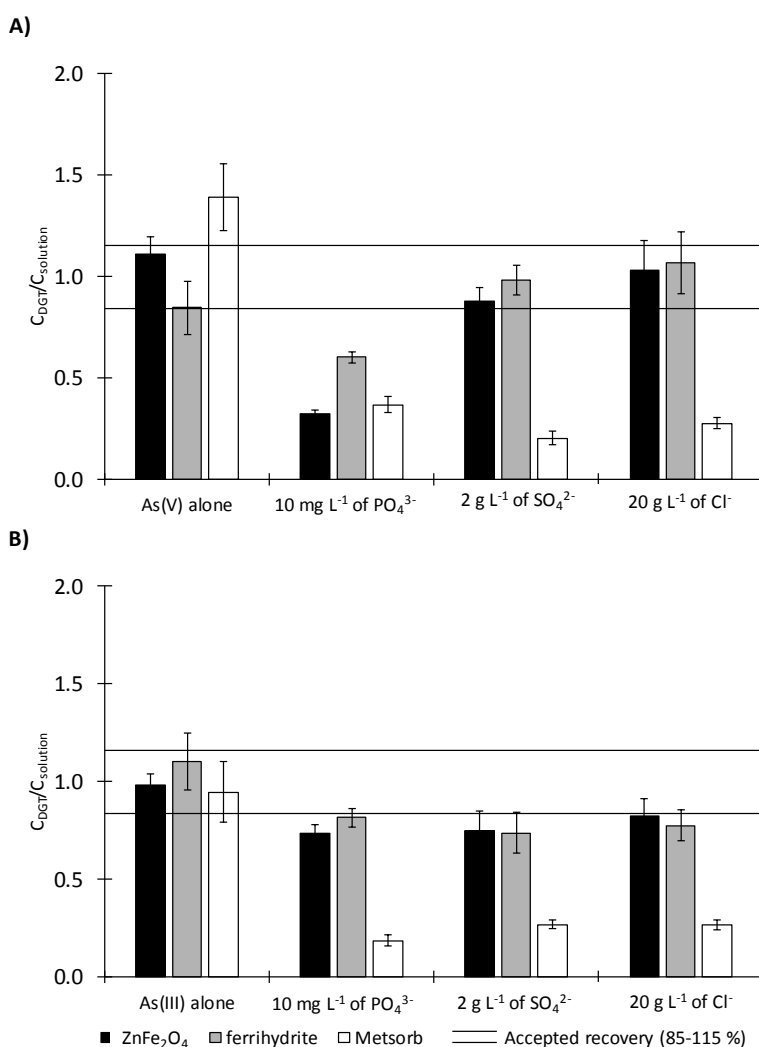


Figure III-18: Effects of competing anions for the determination of (A) As(V) and (B) As(III) using ferrihydrite, Metsorb® and ZnFe₂O₄. Experimental conditions: [As] = 20 µg L⁻¹; pH = 8.5.

H. Validation of As speciation

Prior to field deployment, we ensured that the determination of As redox speciation using the combination of Zn-ferrite and 3MP binding gels was valid by comparing the results with HPIC-ICP-MS measurements. For that purpose, the two different DGT were mounted in triplicate back-to-back on vertical plastic holders and were deployed in a borate buffer solution adjusted to pH 8 with As(III)/As(V) weight ratio of 1/0, 3/1, 1/1 and 0/1 (the total concentrations of arsenic never exceeded $50 \mu\text{g L}^{-1}$). After 24 h of exposition, binding gels were eluted (following the optimized procedure described in section 3) and the concentrations of As in the eluates measured by ICP-MS. Initial As(III) concentrations were directly calculated from Eqn III-5, and As(V) concentrations obtained indirectly from Eqn III-8. In parallel, the As redox speciation in the deployment solution were monitored with ICP-MS and HPIC-ICP-MS.

Correct recoveries between the sum of inorganic As and total As species were obtained between ICP-MS and DGT techniques ($> 85 \%$). In addition, the arsenic redox signature is similar whatever the speciation tool used (either the DGT probes or the HPIC-ICP-MS), as shown in Table III-8. These preliminary results clearly confirm that the DGT techniques using a combination of binding gels disposed back to back can be a powerful speciation tool for the study of arsenic in aquatic environments.

Table III-8: Comparison for the measurement of As speciation [considering inorganic As(III) and As(V) species] between DGT technique and HPIC-ICP-MS.

Theoretical speciation		Speciation obtained by HPIC-ICP-MS method		Speciation obtained by DGT technique	
As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
100	0	100.0 ± 10.0	< LD	100 ± 5.1	< LD
70	30	69.6 ± 8.7	30.4 ± 3.8	69.3 ± 6.1	30.7 ± 7.6
50	50	48.8 ± 6.0	51.2 ± 6.3	44.2 ± 6.2	55.8 ± 10
0	100	3.4 ± 0.9	96.64 ± 4.3	< LD	100 ± 14

I. Application of the speciation method to anoxic sediment of Marque River

Several sediment cores were collected in the Marque River (50°40'53.2"N 3°06'45.7"E) in March 2014 using a manual corer with a 35 cm perspex tube (7.5 cm diameter). This non-contaminated sampling site towards As was chosen to evaluate DGT technique performance regarding As redox speciation. The site is characterized by a high fine fraction (~ 90 % of sediment particles < 63 µm), by about 5 % of organic carbon content and by 1 % of particulate inorganic carbon (unpublished work). Since the river flow is relatively low and fluvial traffic has stopped for years, the sediment column is not disturbed by massive re-suspension events allowing the observation of a clear redox gradient at the water-sediment interface. Note that prior to deployment, the DGT probes are de-oxygenated by immersing them for 24 h in a container with NaNO₃ (0.01 M) solution. After deployment, the probes are rinsed quickly with MQ water and placed in a well humidified plastic box before laboratory treatment. Each binding gel is then cut into 10-mm intervals using a Plexiglas gel cutter, weighed in tubes and then eluted in a 2 mL eluent for 24 h prior to ICP-MS analysis.

The results are displayed in Table III-9. The overlying waters are poorly oxygenated and sediments are anoxic with E_h values down to 68 mV [vs SHE (Standard Hydrogen Electrode)]. A gradual decline in pH values, from 7.9 to 6.8, is observed with depth in the sediment, a result of active mineralization of the labile organic matter (Froelich *et al.*, 1979). As the sediment is anoxic and the water poorly oxygenated, As(III) concentrations in overlying and pore waters are easily measured using the 3MP binding gel, with a global increase of As(III) concentration when redox potential values are decreasing. The calculations of As(V) concentrations from the deployment of the ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gels provide similar results, with a bias below 10 % all along the sediment core. Conversely, the results obtained by using the Metsorb[®] binding gel show significant differences with a bias generally exceeding 50 %. Neither is the use of the Metsorb[®] binding gel appropriate for the measurement of As(V) in the pore waters of these sediments, not least because the detection limit of our protocol for this binding gel was too high. Also, an unexpected detection of As(V) was observed in these sediments suggesting that some ligands, *e.g.* sulfides, may stabilize dissolved As(V) in anoxic pore waters (Gorny *et al.*, 2015a). This hypothesis is going to be studied further by using of HPIC-ICP-MS in pore waters and standard solutions of thioarsenic species.

Table III-9: Values of Eh (vs SHE), pH, and concentrations of As(III) and As(V) determined by the combination of 3MP with either zinc ferrite, ferrihydrite or Metsorb® in overlying water and pore waters of the Marque River. Abbreviation: n.d.: the difference of As accumulation in the 3MP and the other binding gel is less than 20 % and does not permit to quantify precisely As(V) concentration; SHE: Standard Hydrogen Electrode.

Depth (cm)	Eh (mV vs SHE)	pH	total As ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(III)] by 3MP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(V)] by Zn-ferrite ($\mu\text{g L}^{-1}$)	[As(V)] by ferrihydrite ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bias vs Zn-ferrite %	[As(V)] by Metsorb® ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bias vs Zn-ferrite %
2.2	154	7.89	0.71	0.29	n.d.	n.d.		n.d.	
1.2	154	7.89	0.71	0.29	n.d.	n.d.		n.d.	
-0.80	116	7.53	6.00	0.36	0.41	0.44	6	n.d.	
-1.80	111	7.44	5.71	0.51	2.00	2.15	7	n.d.	
-2.80	101	7.46	5.65	0.65	3.29	3.54	7	1.53	53
-3.80	106	7.22	6.26	1.30	2.34	2.50	6	n.d.	
-4.80	72	7.19	7.32	2.21	1.19	1.24	4	1.71	43
-5.80	64	7.07	8.67	1.66	3.29	3.52	7	7.93	140
-6.80	64	7.02	9.32	1.14	4.72	5.07	7	7.57	60
-7.80	74	6.96	9.76	1.43	3.69	3.95	7	6.27	70
-8.80	65	6.93	9.95	1.27	2.38	2.54	7	4.02	69

In addition, significant differences between total As concentrations (measured by ICP-MS after pore water centrifugation under nitrogen and filtration of the supernatant) and the sum of inorganic As species estimated by the DGT technique (from values obtained with the 3MP and ZnFe₂O₄ binding gels) are observed. This can be attributed to two several possible phenomena: (i) the selective accumulation of only-free and kinetically labile species by DGT probes that does not include all the As species; and/or (ii) a rapid depletion of As species in the pore waters due to their accumulations in the DGT binding gel, resulting in a lower estimation of the calculated concentrations (Harper *et al.*, 1998). Further studies are underway to clarify these differences.

3. Conclusion on the determination of As speciation by DGT techniques

A new laboratory-made Zn-ferrite doped binding gel, has been fully tested in DGT probes for the measurement of total As [including inorganic As(III) and As(V), as well as MMAA^V and DMAA^V] in sediment pore waters. The performance of the ZnFe₂O₄ binding gel has been established through accumulation tests as a function of pH, ionic strength and competing anions, and then compared with commonly-used binding gels (ferrihydrite and Metsorb[®]) for the determination of total arsenic. Several key points have emerged:

- The Zn-ferrite binding gel is at least as efficient as the two other binding gels, especially for pH values higher than 8 due to its high point of zero charge;
- The quantification limit is higher for the Metsorb[®] binding gel (~ 50 ng) than for the 3MP, ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gels (~ 5 ng). In addition, the reproducibility of the results obtained with the Metsorb[®] binding gel is weaker than those obtained with the other binding gels;
- A better sorption capacity for As(III) is obtained with ZnFe₂O₄ compared to ferrihydrite and Metsorb binding gels.
- The Zn-ferrite and ferrihydrite binding gels are well adapted to total As measurement at low concentration (< 20 µg L⁻¹) due to the compatibility of HNO₃ eluent with ICP-MS measurements, as opposed to the Metsorb[®] binding gel that needs a basic eluent like NaOH;
- The most common binding gels for measuring total As in marine and riverine sediment pore waters are the ferrihydrite and ZnFe₂O₄ binding gels, although phosphates at high concentrations hinder the response of inorganic As(V) species. These results

demonstrate that mathematical treatments of the results obtained by DGT should be considered in the future to account for interferences of competing ions.

- The methodology for determining As speciation by the DGT techniques (combination of two DGT probes with different selectivities) has been fully validated by HPIC-ICP-MS in synthetic solutions.

In addition, an environmental application has been successfully performed in the sediments of the Marque River demonstrating that the DGT technique can be used as a tool for speciation studies. However, no information is currently available on the possible accumulation of thioarsenical species (which are commonly found in anoxic pore waters) on the four binding gels tested (3MP, ferrihydrite, Metsorb[®] and ZnFe₂O₄). Future research is therefore required on this specific point. Complementary studies should also be carried out to ensure no changes in the chemical properties and sorption capacity of ZnFe₂O₄ over time. This is an important point to get reproducible results, especially for routine applications when important series of binding gels are produced and stored several weeks before use.

4. Conclusion du chapitre 3

Le développement analytique autour de la spéciation en phase aqueuse du chrome a permis la mise en place d'une méthode HPIC-ICP-MS semi-quantitative. Cette méthode étant peu fiable, elle n'a été testée que lors de la campagne de Février 2014 pour déterminer le profil de spéciation du chrome avec la profondeur. Les concentrations en Cr(III) libre et cinétiquement labile seront mesurées pour chaque campagne à l'aide de la technique DGT (gel chélatant Chelex[®]).

Deux outils de spéciation ont été développés pour As (Gorny *et al.*, 2015b ; Gorny *et al.*, 2015c), chacun d'entre eux apportant des informations spécifiques : (i) le couplage HPIC-ICP-MS peut révéler la présence d'espèces arséniées organiques *i.e.*, DMAA^V et MMAA^V, mais également la présence d'espèces thioarséniées (bien que non caractérisées) ; et (ii) la technique DGT, quant à elle, donne des informations sur la fraction libre des espèces arséniées As(III) et As(V). Ces outils de spéciation doivent servir *in fine* à caractériser l'évolution des signatures redox de l'arsenic dans les eaux interstitielles des sédiments faiblement contaminés de la Marque au cours de l'année 2014.

Des comparaisons avec les profils verticaux d'autres paramètres physico-chimiques et chimiques doivent permettre de progresser dans la connaissance du devenir de l'arsenic au sein des matrices environnementales sous contraintes redox et de mettre en évidence les principaux

paramètres déterminants. L'objet du quatrième et dernier chapitre est exclusivement dédié à l'étude géochimique des sédiments de la Marne prélevés à quatre périodes de l'année 2014.

Références bibliographiques

- ISO 3534-1. International Organization for Standardization (BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML). International vocabulary of basic and general terms in metrology. Geneva., 1993.
- Al-Borno A, Tomson MB. The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994; 58: 5373-5378.
- Ammann AA. Arsenic speciation by gradient anion exchange narrow bore ion chromatography and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 2010; 1217: 2111-2116.
- Anawar HM. Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2012; 88: 30-42.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. *Analytical Chemistry* 2010; 82: 7401-7407.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of AsIII by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel. *Analytical Chemistry* 2011; 83: 8293-8299.
- Bissen M, Frimmel FH. Speciation of As(III), As(V), MMA and DMA in contaminated soil extracts by HPLC-ICP/MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 2000; 367: 51-55.
- Björn E, Frech W. Non-spectral interference effects in inductively coupled plasma mass spectrometry using direct injection high efficiency and microconcentric nebulisation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001; 16: 4-11.
- Bobrowski A, Bas B, Janusz D, Ewa N, Ewa S, Vignati D, *et al.* Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration. *Talanta* 2004; 63: 1003-1012.
- Bobrowski A, Królicka A, Zarębski J. Characteristics of Voltammetric Determination and Speciation of Chromium – A Review. *Electroanalysis* 2009; 21: 1449-1458.
- Borge AR, Niencheski LF, Milani ICB, Milani MR. Optimisation and application of the voltammetric technique for speciation of chromium in the Patos Lagoon Estuary-Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 2012; 184: 5553-5562.
- Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 1938; 60: 309-319.
- Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach. 1988.
- Burbridge DJ, Koch I, Zhang J, Reimer KJ. Chromium speciation in river sediment pore water contaminated by tannery effluent. *Chemosphere* 2012; 89: 838-843.
- Chaillou G, Schäfer J, Anschutz P, Lavaux G, Blanc G. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 2993-3003.
- Chapman PM, Wang F, Germano JD, Batley G. Pore water testing and analysis: the good, the bad, and the ugly. *Marine pollution bulletin* 2002; 44: 359-366.
- Chen M-L, Ma L-Y, Chen X-W. New procedures for arsenic speciation: A review. *Talanta* 2014; 125: 78-86.

- Chen Z, Akter KF, Rahman MM, Naidu R. The separation of arsenic species in soils and plant tissues by anion-exchange chromatography with inductively coupled mass spectrometry using various mobile phases. *Microchemical Journal* 2008; 89: 20-28.
- Chen Z, Khan NI, Owens G, Naidu R. Elimination of chloride interference on arsenic speciation in ion chromatography inductively coupled mass spectrometry using an octopole collision/reaction system. *Microchemical Journal* 2007; 87: 87-90.
- Daus B, Mattusch J, Wennrich R, Weiss H. Investigation on stability and preservation of arsenic species in iron rich water samples. *Talanta* 2002; 58: 57-65.
- Emett MT, Khoe GH. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research* 2001; 35: 649-656.
- Fagel N, Alleman LY, Granina L, Hatert F, Thamo-Bozso E, Cloots R, *et al.* Vivianite formation and distribution in Lake Baikal sediments. *Global and Planetary Change* 2005; 46: 315-336.
- Fendorf S, Nico PS, Kocar BD, Masue Y, Tufano KJ. Chapter 12 - Arsenic Chemistry in Soils and Sediments. In: Balwant S, Markus G, editors. *Developments in Soil Science*. Volume 34. Elsevier, 2010, pp. 357-378.
- Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, *et al.* Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1979; 43: 1075-1090.
- Gao Y, Lesven L, Gillan D, Sabbe K, Billon G, De Galan S, *et al.* Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Marine Chemistry* 2009; 117: 88-96.
- Giusti L, Barakat S. The Monitoring of Cr(III) and Cr(VI) in Natural Water and Synthetic Solutions: An Assessment of the Performance of the Dgt and Dpc Methods. *Water, Air, and Soil Pollution* 2005; 161: 313-334.
- Gomez Ariza JL, Morales E, Sanchez-Rodas D, Giraldez I. Stability of chemical species in environmental matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2000; 19: 200-209.
- Gong Z, Lu X, Ma M, Watt C, Le XC. Arsenic speciation analysis. *Talanta* 2002; 58: 77-96.
- Gorny J, Billon G, Lesven L, Dumoulin D, Madé B, Noiriel C. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review. *Science of The Total Environment* 2015a; 505: 423-434.
- Gorny J, Dumoulin D, Lesven L, Noiriel C, Madé B, Billon G. Development and application of a HPLC-ICP-MS method for the redox arsenic speciation in river sediment pore waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2015b; 30: 1562-1570.
- Gorny J, Lesven L, Billon G, Dumoulin D, Noiriel C, Pirovano C, *et al.* Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: Application to the redox speciation of arsenic in river sediments. *Talanta* 2015c; 144: 890-898.
- Gros N, Camões MF, Oliveira C, Silva MCR. Ionic composition of seawaters and derived saline solutions determined by ion chromatography and its relation to other water quality parameters. *Journal of Chromatography A* 2008; 1210: 92-98.
- Guerin T, Astruc M, Batel A, Borsier M. Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS1. *Talanta* 1997; 44: 2201-2208.
- Hall GEM, Pelchat JC, Gauthier G. Stability of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) in water samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1999; 14: 205-213.
- Harper MP, Davison W, Zhang H, Tych W. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1998; 62: 2757-2770.
- He Y, Zheng Y, Locke DC. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical Journal* 2007; 85: 265-269.

- Hu J, Lo IMC, Chen G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology* 2007; 56: 249-256.
- Inoue Y, Sakai T, Kumagai H. Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI) by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1995; 706: 127-136.
- Jackson BP, Bertsch PM. Determination of Arsenic Speciation in Poultry Wastes by IC-ICP-MS. *Environmental Science & Technology* 2001; 35: 4868-4873.
- Jensen DL, Boddum JK, Tjell JC, Christensen TH. The solubility of rhodochrosite (MnCO₃) and siderite (FeCO₃) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry* 2002; 17: 503-511.
- Komorowicz I, Barańkiewicz D. Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry—Last decade review. *Talanta* 2011; 84: 247-261.
- Kubáň P, Kubáň P, Kubáň V. Speciation of chromium (III) and chromium (VI) by capillary electrophoresis with contactless conductometric detection and dual opposite end injection. *ELECTROPHORESIS* 2003; 24: 1397-1403.
- Kumar AR, Riyazuddin P. Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2010; 29: 1212-1223.
- Kutscher D, Rotmann L, Wills J, McSheehy-Ducos S, Jensen D. Coupling of an Inert Ion Chromatographic System with ICP-Q-MS for Robust and Accurate Elemental Speciation. Thermo Scientific, 2012, pp. pp.6.
- Larsen EH, Pritzl G, Hansen SH. Speciation of eight arsenic compounds in human urine by high-performance liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection using antimonate for internal chromatographic standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1993; 8: 557-563.
- Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Recourt P, Ouddane B, Mikkelsen O, *et al.* On metal diagenesis in contaminated sediments of the Deûle river (northern France). *Applied Geochemistry* 2010; 25: 1361-1373.
- Li W, Zhao H, Teasdale PR, Wang F. Trace metal speciation measurements in waters by the liquid binding phase DGT device. *Talanta* 2005; 67: 571-578.
- Lintschinger J, Schramel P, Hatalak-Rauscher A, Wendler I, Michalke B. A new method for the analysis of arsenic species in urine by using HPLC-ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1998; 362: 313-318.
- Loska K, Wiechula D, Korus I. Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 2004; 30: 159-165.
- Luo J, Zhang H, Santner J, Davison W. Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* 2010; 82: 8903-8909.
- May TW, Wiedmeyer RH. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *ATOMIC SPECTROSCOPY-NORWALK CONNECTICUT-* 1998; 19: 150-155.
- Metze D, Jakubowski N, Klockow D. Speciation of Chromium. *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health.* John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 120-135.
- Michalski R, Jabłonska M, Szopa S, Łyko A. Application of ion chromatography with ICP-MS or MS detection to the determination of selected halides and metal/metalloids species. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2011; 41: 133-150.

- Moreno-Jiménez E, Six L, Williams PN, Smolders E. Inorganic species of arsenic in soil solution determined by microcartridges and ferrihydrite-based diffusive gradient in thin films (DGT). *Talanta* 2013; 104: 83-89.
- Nesterenko PN, Haddad PR. Zwitterionic ion-exchangers in liquid chromatography. *Analytical sciences* 2000; 16: 565-574.
- O'Day PA, Vlassopoulos D, Root R, Rivera N. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 2004; 101: 13703-13708.
- Österlund H, Faarinen M, Ingri J, Baxter DC. Contribution of organic arsenic species to total arsenic measurements using ferrihydrite-backed diffusive gradients in thin films (DGT). *Environmental Chemistry* 2012; 9: 55-62.
- Panther JG, Stewart RR, Teasdale PR, Bennett WW, Welsh DT, Zhao H. Titanium dioxide-based DGT for measuring dissolved As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water. *Talanta* 2013; 105: 80-86.
- Panther JG, Stillwell KP, Powell KJ, Downard AJ. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta* 2008a; 622: 133-142.
- Panther JG, Stillwell KP, Powell KJ, Downard AJ. Perfluorosulfonated Ionomer-Modified Diffusive Gradients in Thin Films: Tool for Inorganic Arsenic Speciation Analysis. *Analytical Chemistry* 2008b; 80: 9806-9811.
- Panther JG, Teasdale PR, Bennett WW, Welsh DT, Zhao H. Comparing dissolved reactive phosphorus measured by DGT with ferrihydrite and titanium dioxide adsorbents: Anionic interferences, adsorbent capacity and deployment time. *Analytica Chimica Acta* 2011; 698: 20-26.
- Parks JL, McNeill L, Edwards M. NOM and alkalinity interference in trace-level hexavalent chromium analysis. *Talanta* 2014; 130: 226-232.
- Ponce de León CA, Montes-Bayón M, Caruso JA. Elemental speciation by chromatographic separation with inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A* 2002; 974: 1-21.
- Price HL, Teasdale PR, Jolley DF. An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Analytica Chimica Acta* 2013; 803: 56-65.
- Prohaska T, Stinger G. Speciation of Arsenic. *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005, pp. 69-85.
- Rattanachongkiat S, Millward G, Foulkes M. Determination of arsenic species in fish, crustacean and sediment samples from Thailand using high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Journal of Environmental Monitoring* 2004; 6: 254-261.
- Rochette EA, Bostick BC, Li G, Fendorf S. Kinetics of Arsenate Reduction by Dissolved Sulfide. *Environmental Science & Technology* 2000; 34: 4714-4720.
- Seby F, Charles S, Gagean M, Garraud H, Donard OFX. Chromium speciation by hyphenation of high-performance liquid chromatography to inductively coupled plasma-mass spectrometry-study of the influence of interfering ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003; 18: 1386-1390.
- Sheppard BS, Caruso JA, Heitkemper DT, Wolnik KA. Arsenic speciation by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *Analyst* 1992; 117: 971-975.

- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002; 17: 517-568.
- Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schwartz C, *et al.* Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science* 2006; 57: 392-410.
- Sun Q, Chen J, Zhang H, Ding S, Li Z, Williams PN, *et al.* Improved Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Measurement of Total Dissolved Inorganic Arsenic in Waters and Soils Using a Hydrous Zirconium Oxide Binding Layer. *Analytical Chemistry* 2014; 86: 3060-3067.
- Tanaka M, Takahashi Y, Yamaguchi N, Kim K-W, Zheng G, Sakamitsu M. The difference of diffusion coefficients in water for arsenic compounds at various pH and its dominant factors implied by molecular simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013; 105: 360-371.
- Terlecka E. Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques. *Environmental Monitoring and Assessment* 2005; 107: 259-284.
- Timerbaev AR, Semenova OP, Buchberger W, Bonn GK. Speciation studies by capillary electrophoresis- Simultaneous determination of chromium(III) and chromium(VI). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1996; 354: 414-419.
- Tusseau-Vuillemin M-H, Gilbin R, Taillefert M. A Dynamic Numerical Model To Characterize Labile Metal Complexes Collected with Diffusion Gradient in Thin Films Devices. *Environmental Science & Technology* 2003; 37: 1645-1652.
- Viollier E, Inglett PW, Hunter K, Roychoudhury AN, Van Cappellen P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* 2000; 15: 785-790.
- Wilkin R, Wallschläger D, Ford R. Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochemical Transactions* 2003; 4: 1.
- Xie Q, Kerrich R, Irving E, Liber K, Abou-Shakra F. Determination of five arsenic species in aqueous samples by HPLC coupled with a hexapole collision cell ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002; 17: 1037-1041.
- Xing L. Ion Exchange Chromatography coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: a powerful technique for stability constant determination, speciation analysis and kinetic studies
- Queen's University, 2010, pp. pp.174.
- Xing L, Beauchemin D. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25: 1046-1055.
- Xu H, Allard B, Grimvall A. Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment. *Water, Air, and Soil Pollution* 1991; 57-58: 269-278.
- Yang W-P, Zhang Z-J, Deng W. Speciation of chromium by in-capillary reaction and capillary electrophoresis with chemiluminescence detection. *Journal of Chromatography A* 2003; 1014: 203-214.
- Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 1995; 67: 3391-3400.
- Zhang H, Davison W. Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Analytical Chemistry* 2000; 72: 4447-4457.

- Zhang H, Davison W, Gadi R, Kobayashi T. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* 1998; 370: 29-38.
- Zhang J, Kim H, Townsend T. Methodology for assessing thioarsenic formation potential in sulfidic landfill environments. *Chemosphere* 2014; 107: 311-318.
- Zhang J, Stanforth R. Slow Adsorption Reaction between Arsenic Species and Goethite (α -FeOOH): Diffusion or Heterogeneous Surface Reaction Control. *Langmuir* 2005; 21: 2895-2901.
- Zhang J, Stanforth R, Pehkonen S. Effect of replacing a hydroxyl group with a methyl group on arsenic (V) species adsorption on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science* 2007; 306: 16-21.
- Zhang P, Xu G, Xiong J, Zheng Y, Yang Q, Wei F. Determination of arsenic species by capillary zone electrophoresis with large-volume field-amplified stacking injection. *Electrophoresis* 2001; 22: 3567-3572.
- Zheng J, Hintelmann H, Dimock B, Dzurko M. Speciation of arsenic in water, sediment, and plants of the Moira watershed, Canada, using HPLC coupled to high resolution ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2003; 377: 14-24.
- Zhu J, Pigna M, Cozzolino V, Caporale AG, Violante A. Sorption of arsenite and arsenate on ferrihydrite: Effect of organic and inorganic ligands. *Journal of Hazardous Materials* 2011; 189: 564-571.

Chapitre 4. Comportement géochimique de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de la Marque

Chapitre 4. Dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome

Introduction

Le Chapitre 3 a présenté la phase de développement analytique d'outils dédiés aux mesures de spéciation de l'arsenic et du chrome dans les eaux interstitielles provenant de sédiments fluviaux. Évaluer l'état d'oxydation de ces deux éléments est dorénavant possible, étape clé pour mieux appréhender leur dynamique sédimentaire.

Ce chapitre est consacré à l'étude des processus diagénétiques majeurs se produisant dans la phase aqueuse et particulaire des sédiments de la Marque, et de déterminer leur influence dans les changements de spéciation de l'arsenic et du chrome. Pour cela, sur la base des carottes sédimentaires collectées au cours de l'année 2014, les profils verticaux d'As et de Cr vont être interprétés au regard de ceux de différents éléments pouvant potentiellement influencer leur degré d'oxydation et leur mobilité, *i.e.*, Al, C, Fe, Mn, P, S. L'interprétation des résultats s'appuiera sur des calculs thermodynamiques réalisés avec le logiciel Visual Minteq 3.0 pour mettre en évidence et/ou confirmer certaines caractéristiques de notre système.

1. Étude de la phase particulaire

1.1. Analyses de la répartition des phases majeures

1.1.1. Composition globale des particules sédimentaires en fonction de la profondeur

La répartition granulométrique des particules sédimentaires de la Marque avec la profondeur permet de mettre en évidence la présence d'un sédiment globalement très homogène comme l'illustre la Figure IV-1. Le sédiment est composé sur 17 cm de profondeur d'environ 85 % d'argile et de limons (< 63 μm), et 15 % de sables fins (63 à 250 μm) et grossiers (250 à 2500 μm). L'analyse des particules sédimentaires montre des variations légères [coefficient de variation (CV) < 20 %] le long de la carotte sédimentaire pour les teneurs totales en Al (~ 58 g kg^{-1}), Ba (~ 400 mg kg^{-1}), C (~ 60 g kg^{-1}), Ca (~ 27 g kg^{-1}), Fe (~ 37 g kg^{-1}), K (~ 17,5 g kg^{-1}), Mg (~ 8 g kg^{-1}), Mn (~ 400 mg kg^{-1}), N (~ 5,5 g kg^{-1}), P (~ 3 g kg^{-1}), Sr (~ 100 mg kg^{-1}) et Ti (~ 5 g kg^{-1}), ce qui suggère que la nature des apports n'a pas beaucoup évolué au cours du temps. L'existence d'une corrélation entre les éléments Fe/Al, K/Al et Mg/Al ($R^2 > 0,82$) peut

être considérée comme la signature chimique de fines particules terrigènes tels que des aluminosilicates et/ou des (hydr)-oxydes (Chen *et al.*, 2013; Plewa *et al.*, 2012; Schneider *et al.*, 1997; Viers *et al.*, 2009). L'analyse minéralogique de la fraction argileuse (< 2 µm) a révélé la présence majoritaire de smectite (62,5 %), et dans une moindre mesure d'illite (22,5 %), de kaolinite (10 %) et de chlorite (5 %). Des analyses minéralogiques ont également été réalisées sur la fraction fine (< 63 µm) du sédiment. Ces dernières ont mis en évidence que le quartz était le constituant majoritaire de la phase particulaire, associé à de la calcite, ainsi qu'à des aluminosilicates en moindre proportion.

Les teneurs totales en soufre fluctuent fortement avec la profondeur (CV ~ 33 %) avec des valeurs comprises entre 2 et 9 g kg⁻¹. Deux pics intenses sont observés à 6 et 11 cm de profondeur (6,14 et 8,34 g kg⁻¹). Deux hypothèses peuvent expliquer ce profil : (i) la composition et la quantité de la matière organique accumulée au cours du temps ont pu évoluer (Rudd *et al.*, 1986; Urban *et al.*, 1999), et/ou (ii) les apports en sulfates qui conduisent à la formation de sulfures et à la précipitation de sulfures de fer sont plus importants à ces deux profondeurs (Lesven *et al.*, 2008). Ces hypothèses seront discutées ultérieurement avec le profil vertical de distribution en phase solide du soufre.

1.1.2. Distribution en phase solide d'éléments majeurs d'intérêt

Les sédiments de la Marque contiennent des minéraux primaires et secondaires (c'est-à-dire issus des processus diagénétiques), avec une certaine réactivité chimique vis-à-vis de l'arsenic et du chrome. Certains ont un rôle important dans l'interconversion redox des éléments traces (ET) étudiés, *i.e.*, les (hydr)-oxydes de manganèse et les sulfures métalliques, d'autres dans la rétention partielle ou définitive de ces ET *i.e.*, la matière organique particulaire (MOP), les aluminosilicates, les minéraux carbonatés, hydroxylés et/ou phosphatés. Afin de mieux appréhender la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome, il est apparu nécessaire d'évaluer la distribution en phase solide de certains éléments majeurs (*i.e.*, Al, C, Fe, Mn, P et S) susceptibles d'interagir sur leur distribution entre la phase aqueuse et la phase particulaire.

A. Aluminium, fer et manganèse particulaire

La distribution en phase solide de l'aluminium, du fer et du manganèse a été établie sur une carotte sédimentaire prélevée en juillet 2014 à l'aide d'extractions sélectives (ascorbate, et HCl) et d'une minéralisation totale. L'extraction à l'HCl permet de mettre en évidence la fraction en éléments relativement mobilisables, *i.e.* minéraux carbonatés, hydroxylés amorphes, phosphatés et/ou sulfurés [hormis les oxydes cristallisés (Heron *et al.*, 1994), les composés

pyritiques et assimilés comme les sulfures de cuivre, relativement réfractaires (Cooper and Morse, 1998)], mais également les métaux faiblement complexés à la matière organique particulaire (MOP). Il est possible d'extrapoler la fraction résiduelle en effectuant la différence entre la teneur totale et celle issue de l'extraction HCl. Concernant uniquement Fe et Mn (dont la spéciation est dépendante de leur degré redox), l'extraction à l'ascorbate permet de quantifier la fraction d'(hydr)-oxydes amorphes. Il est possible pour ces deux éléments de définir aussi la fraction associée aux carbonates, aux phosphates, aux sulfures et/ou à la MOP (*i.e.*, soustraction de la teneur issue de l'extraction HCl avec celles obtenues par les extractions ascorbate).

La fraction en oxydes cristallisés obtenue avec l'extraction à la dithionite ne sera pas utilisée en raison d'un manque de sélectivité, la solubilisation partielle par la dithionite de nombreux minéraux ayant été observés *e.g.* sidérite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{CO}_3$], rhodochrosite [$\text{Mn}^{\text{II}}\text{CO}_3$], sulfures de fer [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$] et aluminosilicates (Canfield, 1988; Heron *et al.*, 1994; Kostka and Luther III, 1994; Rutten and de Lange, 2003). Il est à noter néanmoins que les profils des teneurs obtenues par les extractions HCl et dithionite sont globalement identiques.

L'évolution verticale de la distribution en phase solide d'Al, de Fe et de Mn dans les sédiments de la Marque est présentée Figure IV-2. Dans les sédiments, l'aluminium est principalement associé à la phase résiduelle (95 % en moyenne), et dans une moindre mesure aux hydroxydes amorphes, aux carbonates, aux phosphates et/ou la MOP (5 % en moyenne). La distribution de ces fractions reste relativement homogène avec la profondeur (excepté à 11 cm de profondeur). Cet élément constitue une composante principale des aluminosilicates et les processus diagénétiques ne semblent pas affecter la distribution en phase solide de l'aluminium à notre échelle d'observation.

Le fer est globalement associé à la fraction résiduelle (83 %), ainsi qu'aux carbonates, aux phosphates, aux sulfures volatiles et/ou à la MOP (14,5 %). Les teneurs de ces fractions ne suivent néanmoins pas d'évolutions particulières le long de la carotte sédimentaire malgré la présence d'une anoxie marquée dans les sédiments [$\text{CV} < 15\%$; Figure IV-1]. Les minéraux sulfurés sont non négligeables dans la seconde et la troisième fraction (~ 10 et ~ 40 % en moyenne, respectivement). Leur abondance a été estimée par calcul en reliant les teneurs de Fe avec les CRS (Chromium Reducible Sulfides que l'on a supposé être de la pyrite FeS_2) et les AVS (Acid Volatile Sulfides, dont la formule générique pour le calcul est FeS).

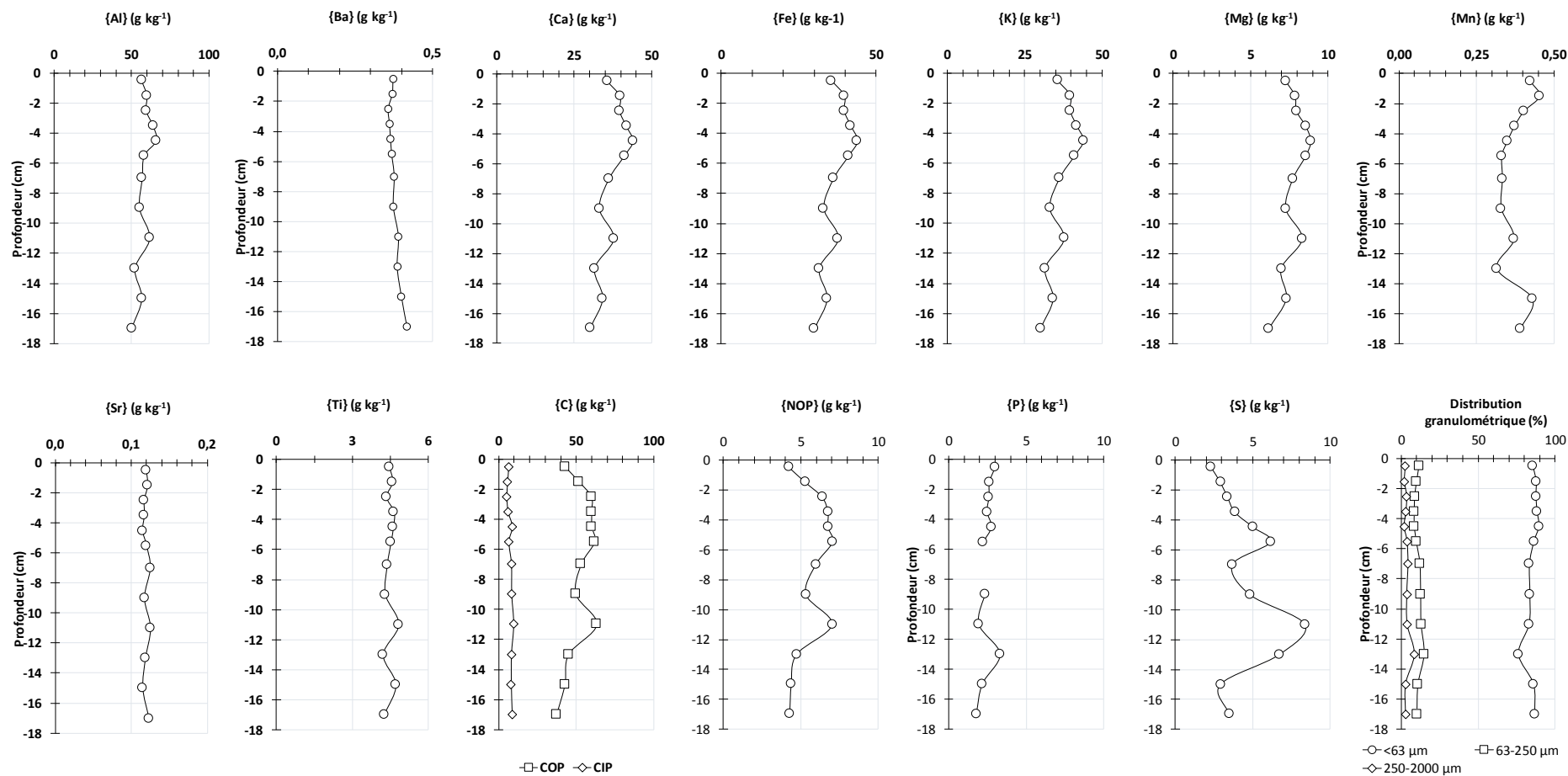


Figure IV-1 : Profils des teneurs élémentaires dans les sédiments et distribution granulométrique des particules sédimentaires (résultats de la campagne de février 2014). Quel que soit le profil, l'erreur analytique est estimée à 10%. Abréviations : CIP/COP : carbone inorganique/organique particulaire déterminé en février 2014 ; NOP : azote organique particulaire.

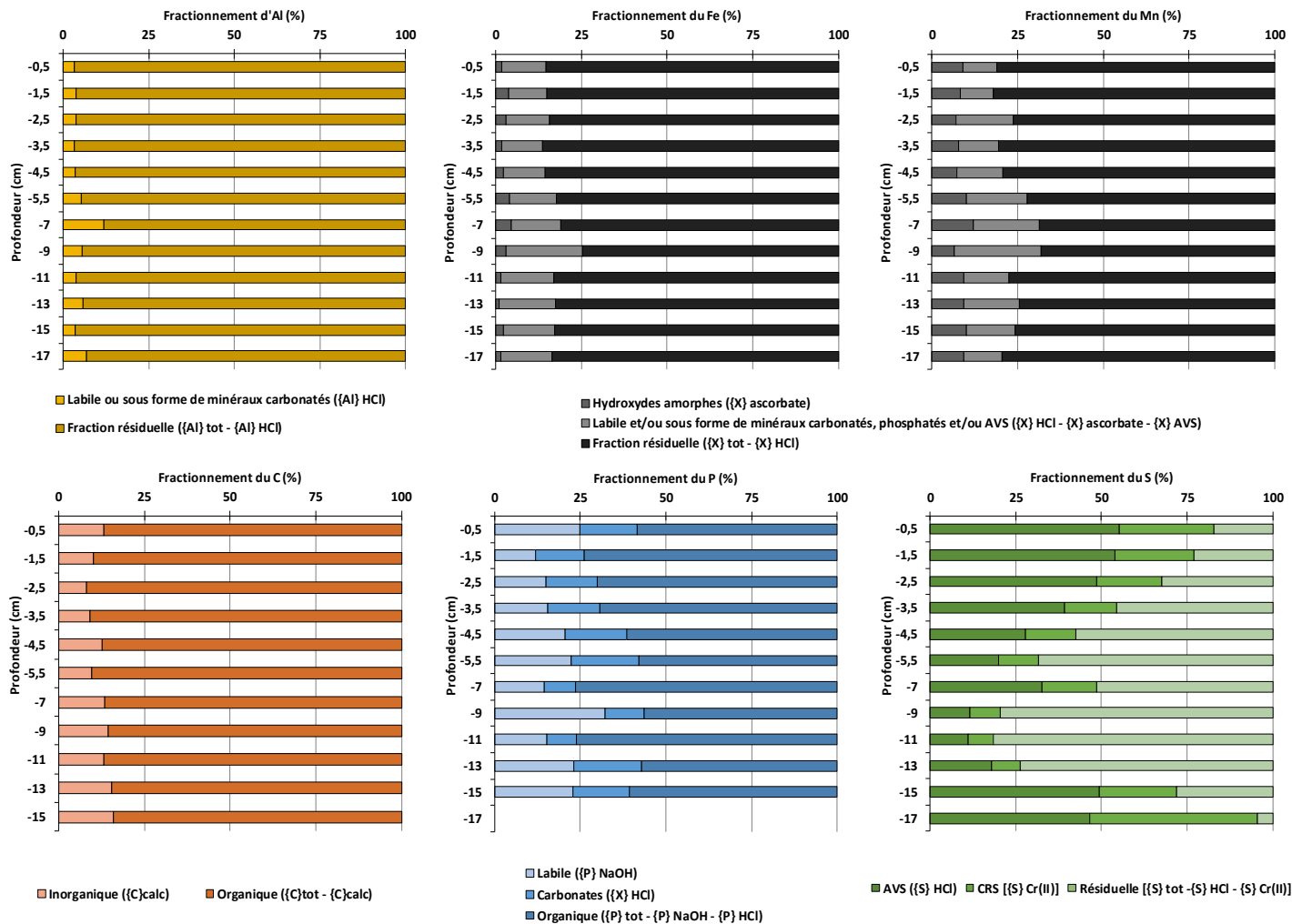


Figure IV-2 : Profils de distribution en phase solide des éléments majeurs (Al, Fe, Mn, C, P et S). Les mesures de distribution en phase solide du carbone ont été réalisées à l'aide d'une carotte prélevée en février 2014, pour l'aluminium, le fer et le manganèse d'une carotte prélevée en juillet 2014, pour le soufre d'une carotte prélevée en octobre 2014. Abréviations : Acs : extraction à l'ascorbate ; AVS : Acid Volatile Sulfides ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; calc : calciné ; tot : teneur totale.

Ces calculs supposent également que les sulfures ($60 \text{ mmol S}_{\text{AVS} + \text{CRS}} \text{ kg}^{-1}$) précipitent principalement avec le fer ($110 \text{ mmol Fe}_{\text{HCl}} \text{ kg}^{-1}$) ce qui est une hypothèse acceptable étant donné que les autres métaux (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn) pouvant le faire ont des teneurs bien moins importantes (inférieures à $5 \text{ mmol Me}_{\text{HCl}} \text{ kg}^{-1}$). Le fer se trouve également sous forme d'hydroxydes amorphes dans une faible proportion (2,5 %). La teneur en hydroxydes de fer amorphes tend à diminuer avec la profondeur. Des maxima sont observés à -1,5 et -6 cm atteignant jusqu'à $1,6 \text{ g kg}^{-1}$. Deux explications peuvent être proposées par rapport à ce profil de distribution : (i) le fer est un constituant en excès par rapport aux transformations liées à la diagenèse précoce et donc sa distribution évolue peu ; et/ou (ii) les transformations au niveau du fer ont lieu dans les tous premiers millimètres et les variations ne sont pas visibles à notre échelle d'observation. Cette dernière hypothèse est justifiée par le fait que l'on trouve des AVS dès la première tranche de sédiment ($1,3 \text{ g S kg}^{-1}$), c'est-à-dire que la sulfato-réduction et la réduction du Fer(III) ont déjà commencé proche de l'interface eau-sédiment.

La distribution en phase solide du manganèse évolue différemment de celle du fer (Figure IV-2). Cet élément est moins lié que le fer à la fraction résiduelle (76 %), ainsi qu'aux carbonates, à la matière organique labile et/ou aux sulfures (9 %). Dans la seconde fraction, les minéraux les plus probables à se former sont la rhodochrosite (MnCO_3) et l'hydrogénophosphate de manganèse amorphe ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{HPO}_4$) (sursaturation observée dans les eaux interstitielles). Les proportions en hydroxydes amorphes (15 %) sont plus marquées pour le manganèse que pour le fer. Les teneurs de chacune de ces fractions sont relativement homogènes avec la profondeur [CV < 15 %]. En conséquence, tout comme le fer, l'évolution des propriétés redox liée aux mécanismes de la diagenèse précoce ne semble pas impacter fortement la distribution du manganèse particulaire.

B. Soufre particulaire

Les minéraux sulfurés ont dans le sédiment une place particulière dans le sens où ils se forment, dès les premiers centimètres, dans des proportions souvent supérieures au dixième de pourcent. Ces derniers jouent un rôle clé dans le devenir de l'arsenic et du chrome puisqu'ils sont susceptibles de modifier leur degré d'oxydation puis, dans le cas de l'arsenic, de le piéger momentanément ou définitivement dans la phase solide (Gorny *et al.*, 2015a). Parmi ces minéraux sulfurés, deux classes se distinguent : les sulfures fraîchement précipités dénommés AVS pour Acid Volatile Sulphide (*e.g.*, le sulfure de fer amorphe [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_{\text{am}}$], la greigite [$\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{S}_4$], la mackinawite [$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_{1-x}$] ainsi que certains autres sulfures métalliques comme PbS, ZnS et CdS, souvent présents minoritairement quand la contamination est faible) et ceux plus réfractaires

appelés CRS pour Chromium Reducible Sulfur (*e.g.*, pyrite [Fe^{II}S₂], soufre élémentaire et certains autres sulfures métalliques, notamment ceux à base de cuivre, de mercure et de nickel) (Billon *et al.*, 2001; Cooper and Morse, 1998; Morse and Luther III, 1999). Dans le cas de la Marque, les sulfures métalliques doivent être constitués principalement de fer lorsque l'on compare l'évolution moyenne des ratios molaires Me HCl / S_{AVS + CRS} : Fe (2) >> Zn (5 10⁻²) > Pb (3 10⁻³) > Cu (2 10⁻³) > Ni ~ Co (6 10⁻⁴) > Cd (3 10⁻⁴). Trois fractions de soufre particulaire ont été caractérisées à l'aide de distillations sous atmosphère inerte pour les phases sulfurées et d'un analyseur CHNS pour le soufre particulaire total. Pour rappel, les AVS sont extraits en employant une solution d'HCl, et les CRS en utilisant une solution chauffée d'HCl et de Cr(II). La fraction résiduelle est obtenue par différence de la teneur totale de celles en composés sulfurés; elle correspond au soufre associé à la MOP et/ou à des minéraux sulfatés [*e.g.*, barite (BaSO₄) ou célestite (SrSO₄)] (Böttcher *et al.*, 2006).

La distribution en phase solide du soufre est très hétérogène avec la profondeur dans les sédiments de la Marque (Figure IV-2). Elle a été établie avec une carotte prélevée en octobre 2014. Les minéraux sulfurés sont une composante importante du soufre particulaire dans les 5 premiers cm (55 – 75 %), mais également dans les sédiments profonds (70 – 95 %). Les mécanismes de sulfuration semblent être actifs dès les premiers centimètres des sédiments de la Marque, comme en témoignent les profils Figure IV-2. Le soufre particulaire est constitué d'une fraction non négligeable liée à la MOP et/ou de minéraux sulfatés avec des maxima observés à -6 et -11 cm (68 et 81 %, respectivement). Ces observations invalident en conséquence l'hypothèse d'un enrichissement en soufre particulaire lié à la précipitation de sulfures de fer (voir section 1.1.1).

Différents rapports permettent de caractériser les mécanismes de sulfuration dans les sédiments, comme le rapport AVS/CRS (Eqn IV-1), qui permet de suivre l'évolution relative des AVS et des CRS, ou encore le DOS (Degree Of Sulfidization ; Eqn IV-2) et le DOP (Degree Of Pyritization ; Eqn IV-3), qui traduisent des processus de formation ou de limitation de production des sulfures de fer et de la pyrite (Gagnon *et al.*, 1995). L'évolution verticale de ces rapports est présentée Figure IV-3.

$$\frac{AVS}{CRS} = \frac{Fe_{AVS}}{Fe_{CRS}} \quad \text{Eqn IV-1}$$

$$DOS = \frac{Fe_{CRS} + Fe_{AVS}}{Fe_{CRS} + Fe_{réac}} \quad \text{Eqn IV-2}$$

$$\text{DOP} = \frac{\text{Fe}_{\text{CRS}}}{\text{Fe}_{\text{CRS}} + \text{Fe}_{\text{réac}}}$$

Eqn IV-3

avec :

Fe_{AVS} : concentration en fer calculée à partir de la teneur en AVS (en supposant que le sulfure de fer amorphe [FeS] soit le composé majoritaire) ;

Fe_{CRS} : concentration en fer calculée à partir de la teneur en CRS (en supposant que la pyrite [FeS₂] soit le composé majoritaire) ;

$\text{Fe}_{\text{réact}}$: concentration en fer réactif dans les sédiments, généralement obtenue par une extraction simple avec une solution d'HCl de concentration molaire.

Le profil de DOS est stable jusqu'à -4 cm (50 %). Ce dernier est ensuite caractérisé par une diminution de 35 % de 4 à 9 cm de profondeur (pour atteindre 15 %) avant de réaugmenter nettement jusqu'à -18 cm (pour atteindre 70 %). Le profil de DOP reste relativement stable jusqu'à -16 (~ 10 %), sauf à -17 cm où la valeur de DOP atteint 24 %. Ces données indiquent clairement que la sulfuration des sédiments n'est pas totale (DOS ~ 43 % en moyenne), ce qui a déjà été mis en évidence au travers de la distribution en phase solide du fer. En effet, une fraction de fer est encore présente sous forme d'hydroxydes amorphes, ce qui constitue une réserve potentielle à la formation de sulfures de fer. Les paramètres limitants seraient alors l'apport de sulfates, la présence récurrente d'oxygène dans les sédiments et la faible concentration de matière organique biodégradable, empêchant les bactéries sulfato-réductrices de se développer. Les profils des sulfates dissous dans les sédiments apportent un éclairage sur le stock en soufre transformable en sulfures. Il apparaît clairement que la consommation de cette espèce a lieu dans les 4 premiers cm limitant ainsi la poursuite de la sulfuration entre -6 et -14 cm. Il est donc probable que la production de sulfures soit limitée par les faibles apports en sulfates. L'augmentation croissante en carbonates et en phosphates avec la profondeur (Figure IV-9) peut également limiter la disponibilité de Fe(II) par la formation de précipités carbonatés et phosphatés (sursaturation observée dans les eaux interstitielles).

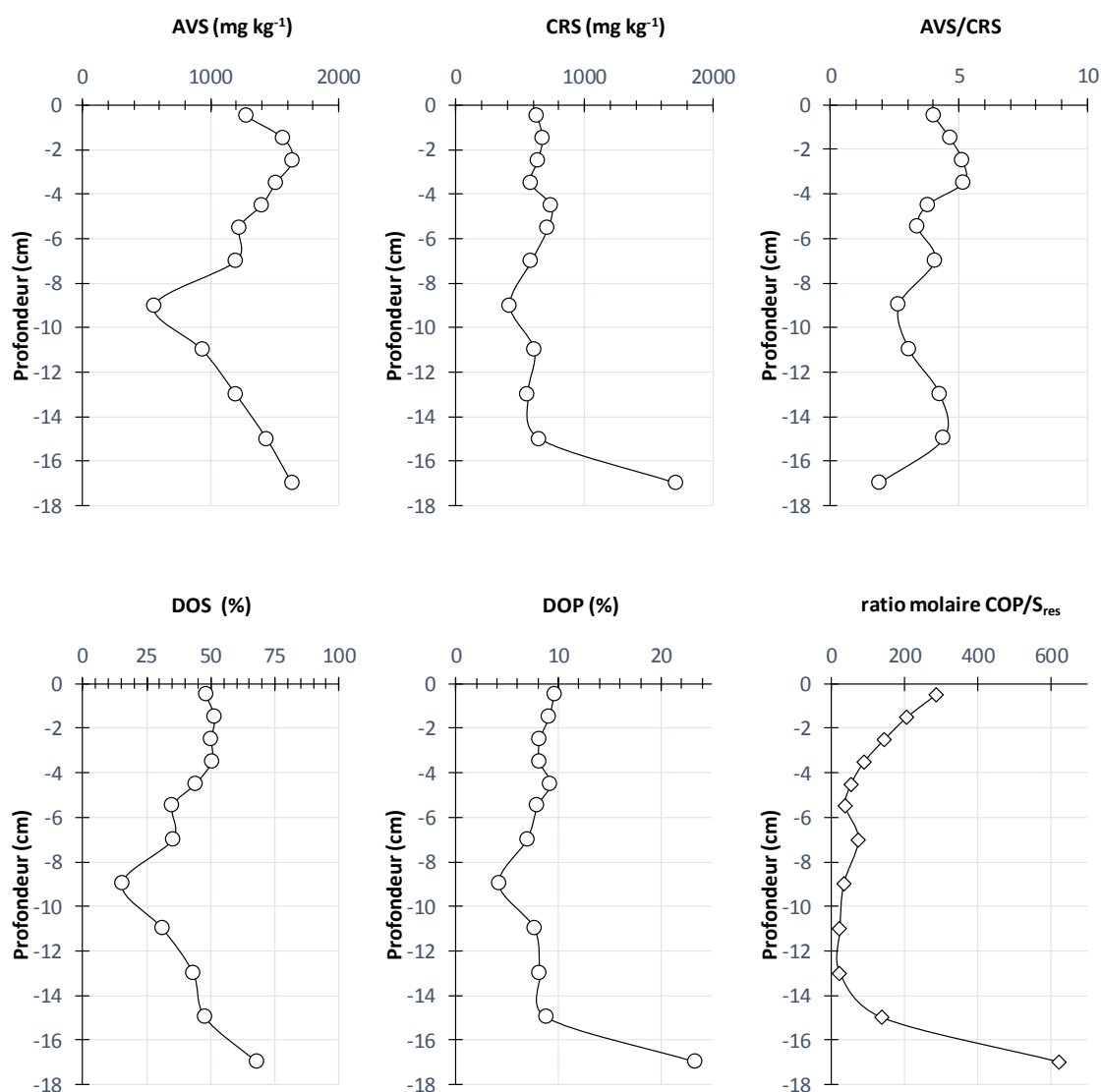


Figure IV-3 : Évolution verticale des teneurs en AVS et en CRS, mais également des indices exprimant l'étendue de la sulfuration et de la pyritisation dans les sédiments de la Marque (Eqn IV-I à Eqn IV-III). Quel que soit le profil, l'incertitude est comprise entre 15 et 20 %. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; COP : Carbone Organique Particulaire ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; DOP : Degree Of Pyritization ; DOS : Degree Of Sulfidization ; S_{res} : fraction désignant le soufre constituant la MOP et les minéraux sulfatés.

D'autre part, la conversion des AVS (Fe^{II}S) en CRS (Fe^{II}S₂) semble se faire difficilement (faible DOP). Le phénomène de pyritisation est considéré comme rapide lorsque le rapport AVS / CRS se situe entre 0,3 et 1,6 (Gagnon *et al.*, 1995), ce qui n'est pas le cas dans les sédiments de la Marque (3,9 en moyenne). Trois mécanismes principaux sont couramment proposés pour expliquer la formation de pyrite authigénique (CRS) à partir de sulfures de fer amorphe (AVS) dans les sédiments:

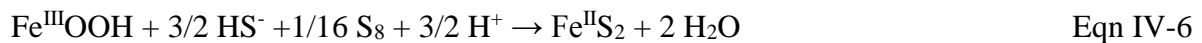
(1) une réaction sous conditions strictement anoxiques (Berner, 1970; Schoonen and Barnes, 1991) :



(2) une réaction impliquant du soufre réduit intermédiaire ou des polysulfures (Berner, 1970; Middelburg, 1991) :



(3) et une précipitation directe des sulfures dissous avec des oxydes de fer (Lord III and Church, 1983; Rickard, 1975) :



Dans les sédiments de la Marque le profil du DOP indique que la pyritisation a lieu principalement en surface, ce qui correspondrait aux mécanismes (2) et /ou (3). En effet, proche de l'interface, des réoxydations sont probables (bioturbation, remise en suspension des particules sédimentaires) ce qui entrainerait la réoxydation partielle des sulfures en soufre élémentaire et la présence d'hydroxydes de fer réactifs (Canavan *et al.*, 2007; Huerta-Diaz *et al.*, 1998). L'oxydation des sulfures de fer peut aussi avoir lieu en présence d'(hydr)-oxydes de manganèse mais à des teneurs plus élevées (supérieure à 2 g kg⁻¹) que celles trouvées dans les sédiments de la Marque (Schippers and Jørgensen, 2001). Enfin, il semble que la réoxydation des sulfures avec la profondeur soit limitée étant donné que les valeurs de DOP n'augmentent pas avec la profondeur hormis à -17 cm (23 %).

La présence de soufre organique particulaire a également été mise en évidence en supposant que le soufre résiduel (S_{res}) correspondait majoritairement à du soufre organique. En effet, d'après les calculs d'équilibre thermodynamiques, les eaux interstitielles sont sous saturées par rapport aux composés minéraux telles que la barite (BaSO₄) et la strontianite (SrSO₄). De plus, les ratios molaires moyens S_{res}/Ba et S_{res}/Sr sont égaux à 30 et 56, respectivement, suggérant que dans tous les cas, le soufre résiduel est majoritaire. Les deux maxima de S_{res}, observés Figure IV-1, correspondent d'ailleurs approximativement aux maxima des teneurs en COP même si l'ensemble des courbes diffèrent, notamment en surface. Il semble également que les teneurs en soufre dans la matière organique varient en fonction de la profondeur (Figure IV-3). Il semble que le soufre s'incorpore à la matière organique jusqu'à 13 cm de profondeur, marquée par la diminution du ratio molaire COP / S_{res}. Ceci laisse suggérer l'apparition de fonctions organiques soufrées (comme des thiols, des disulfures, des sulfonates...) avec son enfouissement dans la colonne sédimentaire (Huerta-Diaz *et al.*, 1998; Urban *et al.*, 1999;

Vairavamurthy *et al.*, 1994). Par ailleurs, la décomposition de la MOP enrichie en soufre pourra éventuellement participer à la sulfuration inorganique des sédiments plus en profondeur.

Le Tableau IV-1 présente à titre comparatif les rapports AVS/CRS, DOS et DOP d'autres rivières traversant le bassin Artois-Picardie. La sulfuration des sédiments fluviaux est très variable suivant la rivière avec des valeurs de DOS comprises entre 2 et 68 %. Le niveau de sulfuration le plus marqué est observé dans les sédiments de la Deûle (64 %), de la Marque (68 %) et de la Scarpe (56 %). La transformation des AVS en CRS est globalement limitée avec des valeurs de DOP ne dépassant pas 25 %. Ces différences peuvent être liées à une différence d'apport en sulfates et/ou matière organique biodégradable, la présence récurrente d'oxygène dans les sédiments pouvant influencer la réponse des bactéries sulfato-réductrices d'un site à l'autre. Dans l'ensemble, les valeurs acquises dans les sédiments de la Marque concordent avec ce qui peut se rencontrer dans les sédiments fluviaux du bassin Artois Picardie.

Tableau IV-1 : Gamme de variation de rapports AVS/CRS, DOS et DOP pour des rivières traversant le bassin Artois-Picardie. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; DOP :Degree Of Pyritization ; DOS : Degree Of Sulfidization.

	AVS/CRS		DOS (%)		DOP (%)		Références
	minimum	maximum	minimum	maximum	minimum	maximum	
Espierre	1,09	9,10	10	30	8	10	(Lesven, 2008)
Escaut	0,23	1,14	2	8	4	8	
Lys	0,56	2,25	10	40	6	12	
Deûle	0,60	1,82	40	64	16	24	(Prygiel, 2013)
Sensée	1,09	1,52	20	24	7	10	
Scarpe	0,92	1,91	36	56	19	22	Cette étude
Marque	1,90	5,19	15	68	4	23	

C. Azote, carbone et phosphore particulaire

Les teneurs en azote organique et en carbone contenues dans les particules sédimentaires ont été mesurées à l'aide d'un analyseur CHNS. La distribution en phase solide du carbone a été déterminée par différence entre le dosage total (échantillon brut) et celui de la fraction inorganique (échantillon calciné). La distribution en phase solide du phosphore dans la phase particulaire a été établie indirectement à l'aide d'une extraction séquentielle (NaOH 1 M puis HCl 1 M) et d'une extraction simple (HCl 3,5 M après calcination des sédiments). La première

extraction avec NaOH permet d'extraire les phosphates adsorbés aux (hydr)-oxydes, et la seconde avec HCl de solubiliser les minéraux phosphatés. Le phosphore organique est finalement déduit par différence entre le phosphore total et le phosphore inorganique.

Les proportions entre le carbone organique particulaire (COP ~ 88 %) et le carbone inorganique particulaire (CIP ~ 12 %) sont relativement homogènes avec la profondeur. La teneur en CIP augmente avec la profondeur de 6 à 9 g kg⁻¹. Cet enrichissement peut être lié à la production en carbonates en profondeur pendant les processus de minéralisation de la matière organique particulaire (Charriau *et al.*, 2011), et leur précipitation sous forme de minéraux carbonatés est possible en raison d'une sursaturation décelée dans les eaux interstitielles pour la dolomite [CaMg(CO₃)₂], la calcite [CaCO₃], la magnésite [MgCO₃], la sidérite [FeCO₃] et la rhodochrosite [MnCO₃].

L'eutrophisation des rivières impacte la répartition du phosphore dans la phase particulaire rendant généralement le stock en phosphore inorganique plus important (Tableau IV-2). Ce schéma est très différent dans le cas de la Marque, la classification étant la suivante : fraction organique (65 %) > fraction échangeable (20 %) ≥ fraction minérale (15 %).

La fraction minérale (issue de l'extraction HCl 1 M) est constituée généralement d'apatites (hydroxyapatite, chlorapatite, fluorapatite) [Ca₅(PO₄)₃(OH,Cl,F)], de phosphate de manganèse amorphe [Mn^{II}HPO₄] et de vivianite [Fe₃(PO₄)₂•8(H₂O)] (Ho *et al.*, 2013; Moore and Reddy, 1994). La signature chimique de ces minéraux n'a pas pu être clairement mise en évidence par des corrélations entre les teneurs en Ca, Fe, Mn et P minéral (R² < 0,2), mais leur précipitation est envisageable (sursaturation dans les eaux interstitielles). Par ailleurs, ces minéraux peuvent être en partie d'origine lithogénique mais ils peuvent aussi avoir une origine authigénique, avec une formation provenant de la dissolution réductrice des (hydr)-oxydes et/ou de la MOP.

Tableau IV-2 : Comparaison de la répartition de P dans la phase solide de sédiments fluviaux du bassin Artois-Picardie. La distribution en phase solide est déterminée par la procédure d'extraction séquentielle du Bureau Communautaire de Référence (BCR) (Ruban *et al.*, 2001).

	Echangeable	Minéraux	Phosphore organique	Références
	%	%	%	
Deûle	35 – 60	40 – 50	10 – 25	(Prygiel <i>et al.</i> , 2015)
Sensée	15 – 30	40 – 70	10 – 40	
Scarpe	40 – 50	40 – 60	0 – 10	
Marque	12 – 32	8 – 20	56 – 76	Cette étude

Les teneurs en azote organique ($\sim 5,5 \text{ g kg}^{-1}$), carbone organique ($\sim 50 \text{ g kg}^{-1}$) et phosphore organique ($\sim 3 \text{ g kg}^{-1}$) sont bien corrélées avec les autres éléments majeurs présents dans le sédiment montrant ainsi des apports concomitants (Figure IV-1). Les apports en matières organiques dans les rivières peuvent être d'origine aquatique ou terrigène (Figure IV-4). La dégradation sélective du phytoplancton et/ou des végétaux terrestres au cours de la diagenèse précoce peut cependant modifier le ratio molaire COP / NOP pour donner aux sédiments une signature typique comprise entre 8,5 et 12. Cette signature correspond généralement à de la matière organique relativement ancienne et/ou réfractaire à la minéralisation bactérienne comme les substances humiques et/ou fulviques. Par ailleurs, peu de données sont accessibles dans la littérature concernant les ratios molaires COP / POP et NOP / POP empêchant d'affiner l'identification du type de substances réfractaires se trouvant dans les sédiments de la Marque. Dans notre cas, les ratios élémentaires entre ces éléments sont : $\text{COP} / \text{NOP} = 10,8 \pm 0,5$; $\text{COP} / \text{POP} = 52,5 \pm 14,0$; $\text{NOP} / \text{POP} = 4,9 \pm 1,5$. Les processus de minéralisation bactérienne de la MOP conduisent ici à des ratios élémentaires assez typiques des sols : $\text{COP} / \text{NOP} = 8,6 \pm 0,3$; $\text{COP} / \text{POP} = 59,5 \pm 3,6$; $\text{NOP} / \text{POP} = 6,9 \pm 0,4$ (Cleveland and Liptzin, 2007). Ceci suggère une évolution de la composition élémentaire de la MOP au cours de la diagenèse précoce avec des apports majoritairement d'origine terrigène.

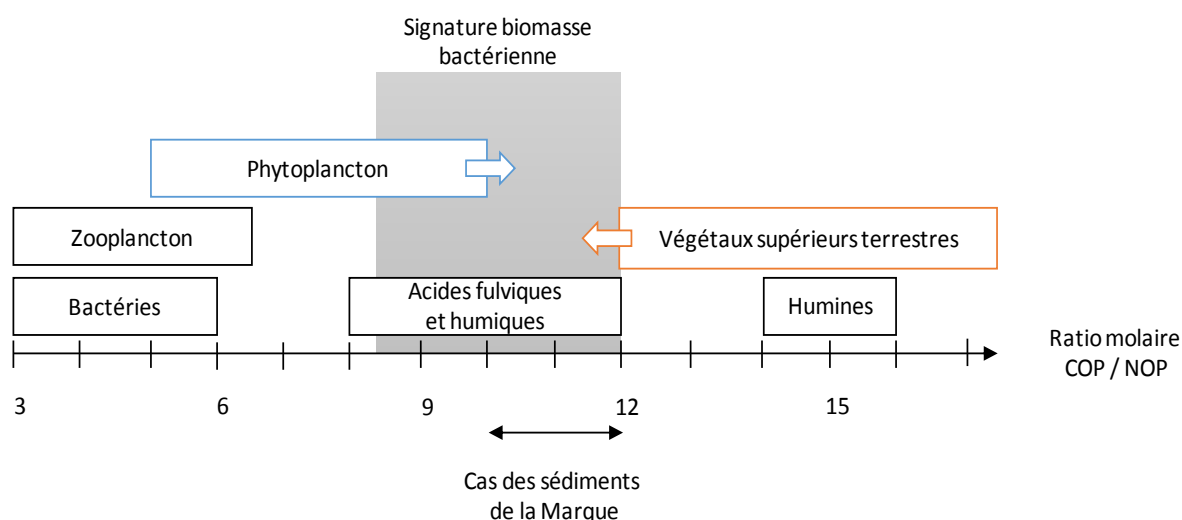


Figure IV-4 : Gamme de variation des ratios molaire COP / NOP de matériaux organiques présents dans les sols et les sédiments (Calace et al., 2006; Cleveland and Liptzin, 2007; Downing and McCauley, 1992; Güsewell, 2004; Meyers and Ishiwatari, 1993; Ruiz-Fernández et al., 2002). Abréviations : COP : Carbone Organique Particulaire ; NOP : Azote Organique Particulaire.

1.1.3. Bilan intermédiaire

La Figure IV-5 et le Tableau IV-3 synthétisent les informations acquises sur la phase particulaire des sédiments de la Marque. Brièvement, il existe des minéraux favorables à la sorption des oxoanions (calcite, hydroxydes amorphes [$pH_{PZC} > 7$]) et de Cr(III) (aluminosilicates, oxydes cristallisés et minéraux carbonatés, phosphatés et sulfurés [$pH_{PZC} < 7$]). Les sulfures peuvent avoir un rôle important pour le piégeage des espèces arséniées, notamment la sorption et/ou la précipitation réductrice d'As (Gorny *et al.*, 2015). Cr(VI) peut être réduit par différents constituants de la phase particulaire des sédiments de la Marque *e.g.*, les AVS, les CRS, la sidérite ($Fe^{II}CO_3$) et la MOP. En se réduisant en Cr(III), forme peu soluble, Cr devrait perdre en mobilité. Comme les hydroxydes de manganèse sont présents tout au long de la colonne sédimentaire, cela laisse suggérer l'existence possible d'As(V) et de Cr(VI) dans les eaux interstitielles et/ou adsorbés sur les hydroxydes amorphes.

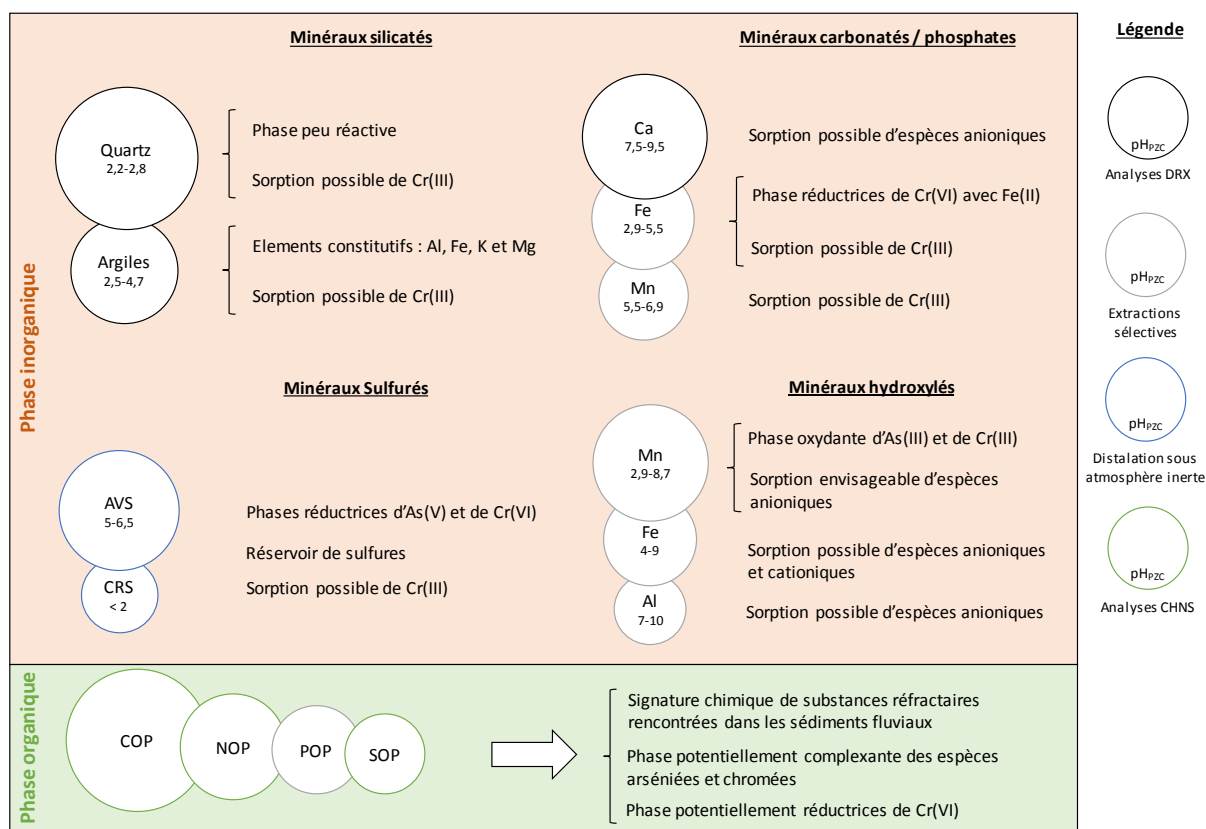


Figure IV-5 : Schéma conceptuel des phases particulaires des sédiments de la Marque, et de leurs possibles interactions avec les espèces arséniées et chromées. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; COP : Carbone Organique Particulaire ; NOP : Azote Organique Particulaire ; POP : Phosphore Organique Particulaire ; SOP : Soufre Organique Particulaire.

Tableau IV-3 : Récapitulatif des données acquises sur les composants majeurs de la phase particulaire.

MOP	
COP	50 g kg ⁻¹
NOP (N minéral supposé négligeable)	5,6 g kg ⁻¹
POP	2 g kg ⁻¹
SOP (minéraux sulfatés supposés négligeables)	2,5 g kg ⁻¹
Phases majeures	
Quartz	Non déterminé
Calcite (valeur estimée à partir de la teneur en calcium)	100 g kg ⁻¹
Aluminosilicates (valeur exprimée en teneur d'aluminium)	55 g kg ⁻¹
Fraction argileuse	
Smectite	62,5 %
Illite	22,5 %
Kaolinite	10 %
Chlorite	5%
Distribution du phosphore et du soufre	
Teneurs totales moyennes	3 et 4,5 g kg ⁻¹
Fraction inorganique	35 et 53 %
Fraction organique	65 et 43 %
Distribution de l'aluminium, du fer et du manganèse	
Teneurs moyennes	58, 37 et 0,4 g kg ⁻¹
Hydroxydes amorphes	n.d., 2,5 et 15 %
Labiles et/ou associés aux carbonates et/ou sulfures	5, 14,5 et 9 %
Associés à la fraction résiduelle	95, 83 et 76 %

1.2. Analyses de la répartition des éléments traces

Après avoir défini les composants majeurs de la phase particulaire des sédiments de la Marque, nous allons maintenant évaluer le niveau de contamination et la distribution en phase solide des éléments traces d'intérêt.

1.2.1. Niveau de contamination

L'enfouissement progressif des éléments traces (ET) dans le sédiment peut suivre une évolution différente par rapport aux éléments majeurs (Al, K, Ca, Fe, Mg, Mn, et Ti), par exemple en fonction de la période qui s'écoule entre le début et l'arrêt éventuel des apports. Les teneurs obtenues ont été normalisées par rapport à Al et aux valeurs du fond géochimique régional proposé par Sterckeman *et al.* (2006). D'autres éléments pourraient également être utilisés pour la normalisation comme le césium, le fer, la silice, le scandium et le titane (Loring, 1991; Tuncer *et al.*, 2001; Zan *et al.*, 2011). Cette normalisation (Eqn IV-7) permet de s'affranchir, au moins en partie, des variations du fond géochimique et de la granulométrie des particules sédimentaires.

$$FE_{Al}^{Me} = \frac{\left(\frac{[Me]}{[Al]}\right)_{éch}}{\left(\frac{[Me]}{[Al]}\right)_{réf}} \quad \text{Eqn IV-7}$$

avec :

[Al] : teneur en aluminium ;

[Me] : teneur en métal ;

éch : teneurs mesurées dans l'échantillon

réf : teneurs du fond géochimique régional proposé par Sterckerman *et al.* (2006).

Valeurs de référence : Al : 50,9 g kg⁻¹ ; As : 10,2 mg kg⁻¹ ; Cr : 68,7 mg kg⁻¹.

Le facteur d'enrichissement peut ainsi permettre d'évaluer l'intensité de l'enrichissement en ET des sédiments comme le montre le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Classes de pollution en fonction du facteur d'enrichissement (Chen et al., 2007).

Classes	Valeur	Niveau d'enrichissement
1	< 2	Enrichissement inexistant ou faible
2	2-5	Enrichissement modéré
3	5-20	Enrichissement significatif
4	20-40	Enrichissement très fort
5	> 40	Enrichissement extrême

Différents schémas probables d'évolution sont présentés Figure IV-6 ; ils permettent de mieux appréhender les types d'apports métalliques dans les sédiments de la Marque, en posant l'hypothèse qu'il n'y ait pas de transferts verticaux significatifs des contaminants par remobilisation (Lesven, 2008; Prygiel, 2013) :

- Le type 1 correspond à une concentration stable dans le temps, qui peut être assimilée à une valeur du bruit de fond (BdF), ou un apport stationnaire de contaminant (1) ;
- Le type 2 correspond à une contamination ponctuelle, en profondeur (2a), ou à proximité de la surface (2b), caractérisée par une augmentation ponctuelle de la teneur en contaminant, puis un retour aux teneurs initiales ;
- Le type 3 décrit la décroissance des apports au cours du temps, marquée par une diminution progressive des teneurs en profondeurs (3b), ou la caractérisation d'une pollution historique enfouie (3a) ;
- Le type 4 fait miroir au type 3 en décrivant un apport actuel de contaminant en régime stationnaire (4a) ou en augmentation progressive (4b).

Les profils de facteurs en As et Cr (Figure IV-7) pour les sédiments de la Marque correspondent à des apports stationnaires (type 1) sans contamination avérée : les valeurs des facteurs d'enrichissement en As et en Cr sont en effet égales en moyenne à 1,1 et 1,4, respectivement.

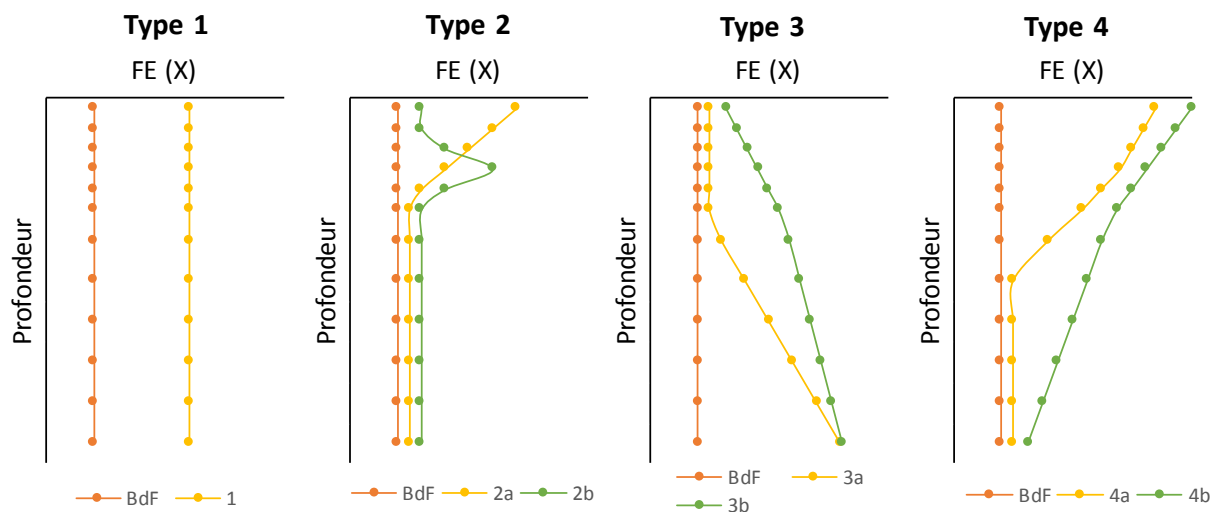


Figure IV-6 : Types d'évolution des apports de contaminants métalliques en fonction de la profondeur et du temps (enfouissement sédimentaire). Abréviations : BdF : Bruit de Fond ; FE : Facteur d'Enrichissement.

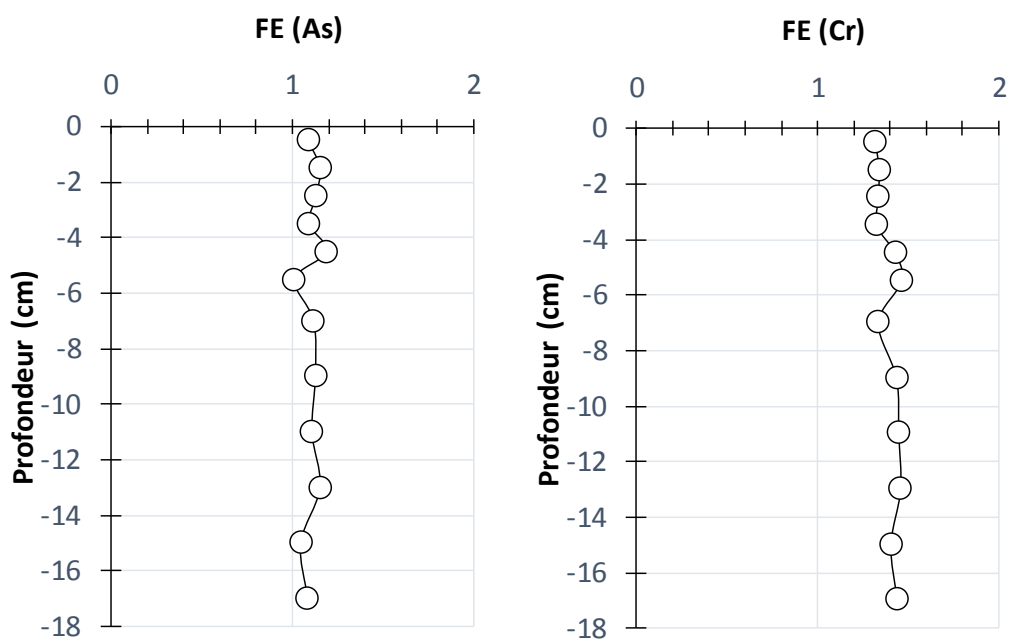


Figure IV-7 : Profils des facteurs d'enrichissement en As et en Cr, normalisés par rapport à Al et aux valeurs du fond géochimique régional. Quel que soit le profil, l'écart-type relatif des valeurs est estimée à 15%.

Les teneurs en ET dans les sédiments peuvent également être comparées aux valeurs du fond géochimique régional par le calcul de l'indice de géo-accumulation ou Igéo (Eqn IV-8) défini par Müller *et al.* (1993). Cet indice prend en compte les variations naturelles des teneurs métalliques, et permet de classer le sédiment selon 7 niveaux de contamination :

$$I_{\text{géo}} = \frac{\log\left(\frac{[\text{Me}]}{1,5 \times Fg}\right)}{\log(2)} \quad \text{Eqn IV-8}$$

avec :

Fg : teneur du Fond géochimique (valeurs présentées Eqn IV-4)

[Me] : teneur en métal.

Cet indice a été appliqué au site de la Marque et les valeurs sont moyennées sur la carotte sédimentaire de 17 cm. Selon cet indice (Tableau IV-5), la Marque ne présente pas de contamination en As (Igéo = -0,5) et en Cr (Igéo = -0,1). Ces résultats confirment les faibles facteurs d'enrichissement calculés précédemment, et concordent avec l'élimination des contaminations anciennes lors du dragage en 2007.

Tableau IV-5 : Evaluation de la contamination métallique à partir d'Igéo (Chen *et al.*, 2007).

Classe	Valeurs	Niveau de pollution
0	< 0	Non pollué
1	0-1	Non pollué à modérément pollué
2	1-2	Modérément pollué
3	2-3	Modérément à fortement pollué
4	3-4	Fortement pollué
5	4-5	Fortement pollué à extrêmement pollué
6	> 5	Extrêmement pollué

1.2.2. Distribution des éléments traces d'intérêt en phase solide

Déterminer la distribution des éléments traces en phase solide est important pour évaluer leur mobilité dans les sédiments de la Marque. Pour atteindre cet objectif, il a fallu sélectionner une procédure d'extractions séquentielles spécifique pour dissoudre le plus sélectivement possible les phases minérales et/ou organiques auxquelles sont associés l'arsenic et le chrome.

A. Cas de l'arsenic

La distribution d'As dans la phase solide des sédiments de la Marque est relativement stable avec la profondeur (CV < 22 % ; Figure IV-8). La distribution en phase solide d'As évolue globalement de la manière suivante : fraction échangeable (~ 57 %) > fraction résiduelle (~ 31 %) > fraction associée aux minéraux carbonatés, phosphatés et/ou aux AVS peu stables (~ 12 %). Etant principalement présent dans la première fraction (NaOH 1 M), As peut être considéré comme relativement mobilisable dans les sédiments de la Marque. En se référant à la Figure IV-5, les minéraux hydroxylés amorphes et/ou carbonatés avec une charge de surface positive doivent constituer les principales phases adsorbantes d'As dans la gamme de pH rencontré (6,5 – 8). NaOH 1 M peut néanmoins dissoudre l'orpiment (As_2S_3) (Floroiu *et al.*, 2004), contrairement aux sulfures de fer (Cooper and Morse, 1998; Rickard, 2006). Il est peu probable dans notre cas qu' As_2S_3 interfère sur l'évaluation de la fraction échangeable puisqu'une sous-saturation est décelée dans les eaux interstitielles (section 2.3.1). Concernant la seconde fraction, la faible séquestration d'As peut-être lié à des phénomènes de précipitation. La co-précipitation avec la calcite [$CaCO_3$] et/ou la précipitation réductrice avec les AVS sont par exemple des mécanismes de piégeage d'As dans la phase solide (Gorny *et al.*, 2015). La dernière fraction révèle une part non-négligeable en As suggérant des interactions avec les CRS et la MOP. Pour autant, aucune corrélation avec les teneurs en AVS (première fraction) et en CRS (seconde fraction) n'a pu être établie, ce qui aurait alors mis en évidence le rôle des minéraux sulfurés dans la séquestration d'As dans les sédiments de la Marque.

B. Cas du chrome

Dans les sédiments de la Marque où l'enrichissement en Cr est faible, une fraction importante (68 – 80 %) est retrouvée dans les fractions réfractaires des sédiments, ce qui est une distribution typique (Tableau I-3). Le reste est associé à la MOP et aux sulfures de type réfractaire (14 à 20 %), mais aussi aux oxydes (5 à 12 %). Ces résultats suggèrent que la fraction particulaire des sédiments de la Marque est alimentée principalement par des minéraux silicatés dans lesquels Cr est probablement internalisé (Nriagu *et al.*, 1993). Comme la phase particulaire ne contient pas de Cr labile, l'enrichissement en Cr dans les eaux interstitielles sera probablement lié à la dissolution réductrice des (hydr)-oxydes de fer et de manganèse, à la minéralisation de la matière organique biodégradable, mais également à la dissolution des aluminosilicates.

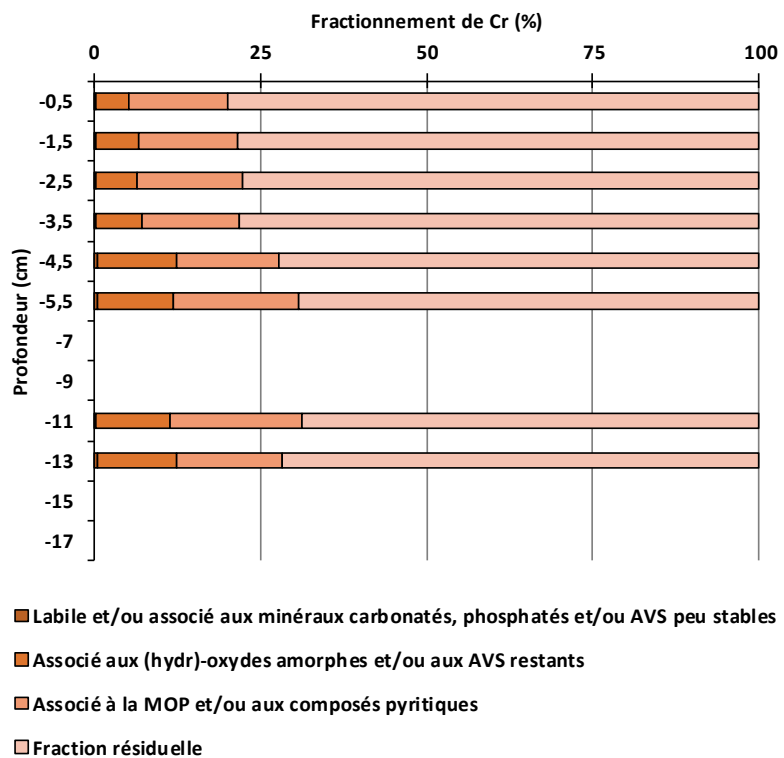
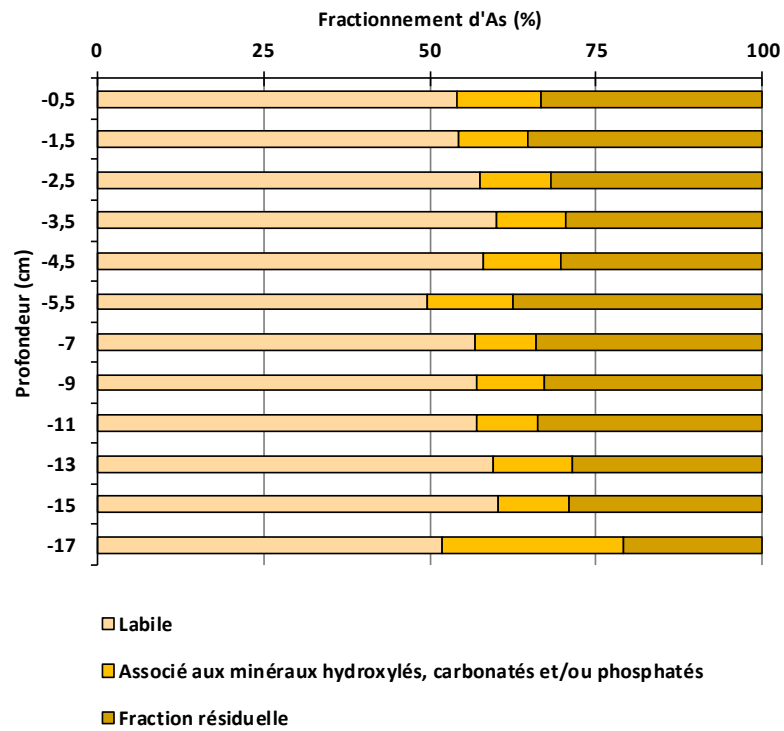


Figure IV-8 : Profils de distribution en phase solide de l'arsenic et du chrome. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; MOP : Matière Organique Particulaire.

2. Étude de la phase aqueuse

L'étude des processus diagénétiques peut être abordée par la caractérisation de la phase solide des sédiments. Cependant, pour les sédiments de la Marque, cette approche donne peu d'informations sur l'évolution des processus biogéochimiques mis en cause. L'évolution des propriétés redox liée aux mécanismes de la diagénèse précoce dans les sédiments de la Marque ne semble pas en effet fortement modifier la distribution en phase solide des éléments majeurs (*i.e.*, Al, C, Fe, Mn et P) et des éléments traces d'intérêt (As et Cr) avec la profondeur.

Il existe une seconde approche consistant à étudier la signature géochimique des eaux interstitielles. L'identification des réactions biogéochimiques est établie par l'étude des profils verticaux de concentrations de traceurs diagénétiques : Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , S(-II), etc. Dans cette optique, un suivi saisonnier des signatures géochimiques des eaux interstitielles a été réalisé au cours de l'année 2014 pour évaluer l'état d'avancement des processus diagénétiques dans les sédiments de la Marque, et identifier les paramètres clés affectant les changements de spéciation de l'arsenic et du chrome. Un diagnostic thermodynamique, en absence et en présence de matière organique dissoute (MOD), permettra de renforcer la discussion en s'intéressant aux états de saturation des eaux interstitielles et aux couples redox actifs affectant la spéciation de l'arsenic et du chrome. Ce diagnostic a été établi à partir des données du mois d'avril où des évolutions sont clairement mises en évidence et où les concentrations reflètent une sorte de moyenne par rapport à l'ensemble du suivi réalisé en 2014.

2.1. Traceurs diagénétiques

Il est à noter que les profils de concentration des anions (NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-}) ne sont pas disponibles pour le mois d'octobre en raison de problèmes techniques avec la chromatographie ionique.

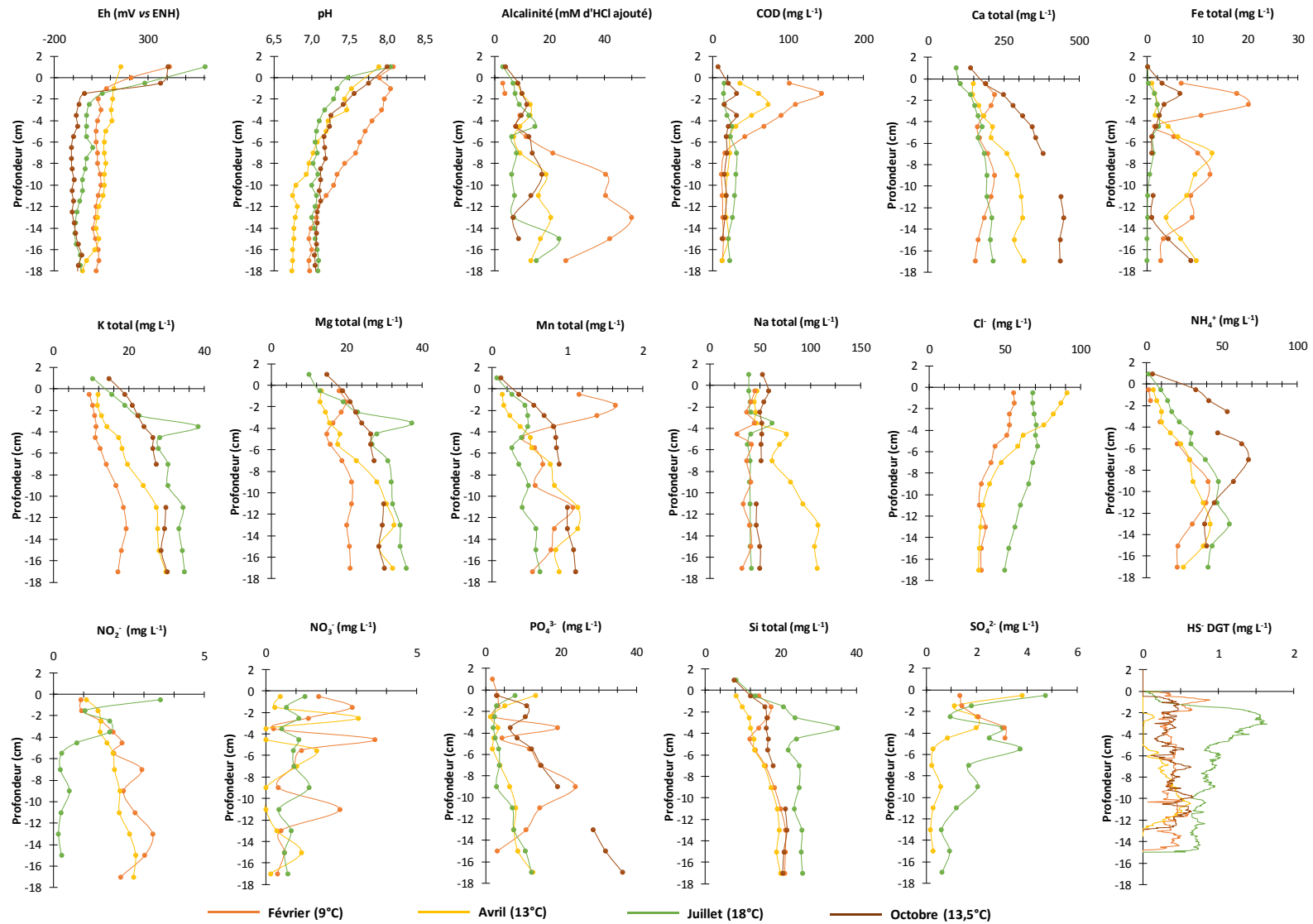


Figure IV-9 : Profils de potentiel redox (Eh), de pH d'alcalinité et de concentration dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque au cours de l'année 2014.

2.1.1. Potentiel redox

Les conditions redox sont relativement oxydantes dans les eaux de surface (à l'interface avec les sédiments de la Marque) de février à octobre, où les valeurs de potentiels redox (E_h vs ENH) sont comprises entre +150 et +600 mV (Figure IV-9). Différents couples redox peuvent théoriquement être à l'origine de cette gamme de potentiel : $O_2^{\bullet-}/H_2O_2$, NO_3^-/NO_2^- , $Mn^{IV}O_2/Mn(II)$ et $Fe^{III}(OH)_3/Fe(II)$ (Meyer *et al.*, 2014; Watson *et al.*, 1985). De faibles valeurs de potentiel d'oxydoréduction ont été mesurées dans les carottes sédimentaires dès l'interface eau/sédiment (inférieures à +100 mV). Les conditions redox deviennent progressivement plus réductrices avec la profondeur et le temps : +30 mV en février, -15 mV en avril, -60 mV en juillet et -110 mV en octobre. La consommation en oxydants montre clairement que les processus diagénétiques sont actifs dans les sédiments de la Marque ((Hunting and Kampfraath, 2013) and Kampfraath, 2013; Qian *et al.*, 2011). La sulfato-réduction doit également se produire dans les sédiments de la Marque car les valeurs de E_h sont généralement inférieures à + 50 mV (Watson *et al.*, 1985).

Une évaluation des couples redox susceptibles de fixer le potentiel redox mesuré par l'électrode de platine a été faite par une approche mécanistique (Billon *et al.*, 2005). Cette dernière se décompose en plusieurs étapes : (i) définir les couples redox supposés actifs dans les sédiments de la Marque ; (ii) évaluer la spéciation en phase aqueuse des espèces majeures à l'aide de Visual Minteq 3.0 en intégrant tous les paramètres physico-chimiques disponibles ; (iii) définir les activités de la fraction libre de certaines espèces (H_4AsO_4 , H_3AsO_3 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , H_2S et HS^-) ; et finalement (iv) calculer les potentiels d'équilibre en utilisant les équations de Nernst (Tableau A-14).

Les résultats sont présentés Figure IV-10 ; certains potentiels d'équilibre ne sont pas calculés en octobre puisque les anions n'ont pas pu être déterminés faute de ne pas avoir les concentrations en nitrates, en nitrites et en sulfates dans les eaux interstitielles. Il y a peu de variations dans les valeurs de potentiel d'équilibre entre les différentes campagnes. La comparaison des valeurs de potentiel d'équilibre à celles des potentiels standards peut nous renseigner qualitativement sur l'abondance en espèces oxydées et réduites des couples considérés. Les espèces oxydées sont majoritaires lorsque $E_{eq} > E_{pH}^0 \approx 7,5$, ce qui est le cas pour les couples $Fe(III)/Fe(II)$, $Mn(III,IV)/Mn(II)$ et S^0/H_2S . Ces résultats concordent avec l'existence d'(hydr)-oxydes de fer(III) et de manganèse(III, IV) (extraits par l'extraction à l'ascorbate) dans les sédiments de la Marque. Ensuite, la proportion en espèces réduites et

oxydées est globalement équivalente ($E_{\text{eq}} \sim E_{\text{pH} = 7,5}^0$) pour les couples $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$.

D'après la Figure IV-10, le potentiel redox mesuré avec l'électrode de platine dans les eaux de surface et dans les sédiments jusqu'à 2 cm de profondeur peut être lié à différents couples redox : Fe(III)/Fe(II) ; $\text{Mn(III, IV)/Mn(II)}$; $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$; $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$; $\text{S}^0/\text{H}_2\text{S}$. Le couple Fe(III) / Fe(II) semble imposer uniquement la valeur de potentiel redox plus en profondeur. Une inactivité du couple $\text{SO}_4^{2-} / \text{HS}^-$ dans les mesures de potentiel redox est également constatée avec des valeurs de potentiel d'équilibre non compris dans la zone de potentiel redox mesurée par l'électrode de platine. Etant électrochimiquement inactifs (Hédouit, 1989; Meyer *et al.*, 2014; Peiffer *et al.*, 1992; Stefánsson *et al.*, 2005; Vershinin and Rozanov, 1983), les couples redox des espèces azotées, manganifères et soufrées ne doivent donc pas contrôler les mesures de potentiel redox. Il reste alors le couple Fe(III) / Fe(II) , qui lui est reconnu pour être électroactif au niveau de l'électrode de platine. Les mesures de potentiel redox dans les sédiments pourraient éventuellement être un indicateur qualitatif de la réduction des (hydr)-oxydes de fer(III). Enfin, l'oxygène dissous, les formes oxydées de l'azote inorganique et les (hydr)-oxydes de manganèse peuvent éventuellement intervenir dans les zones où le potentiel redox dépasse + 300 mV (Watson *et al.*, 1985).

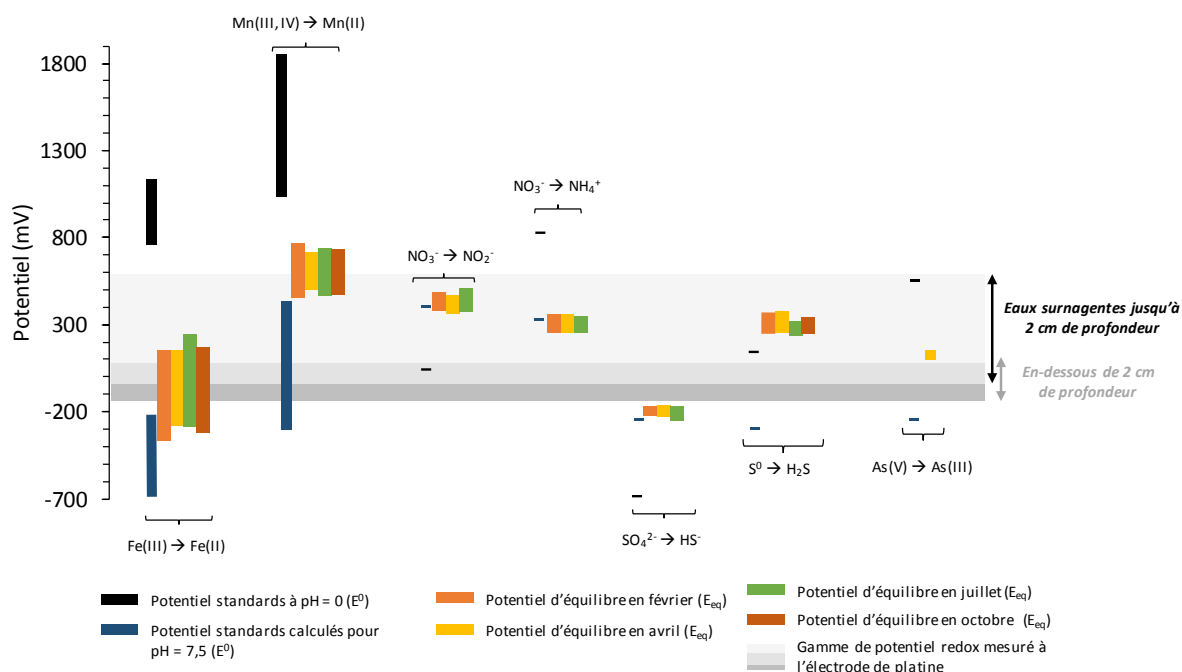


Figure IV-10 : Couples redox susceptibles (excepté le couple As(V)/As(III)) d'imposer les valeurs du potentiel redox mesurées avec l'électrode de platine dans les sédiments de la Marque en fonction de la saison.

2.1.2. pH

Les valeurs de pH des eaux de surface de la Marque évoluent faiblement au cours de l'année. Le pH est en moyenne de 8, lié à la composition minéralogique du sol, plus riche en carbonates, qui ont donc tendance à tamponner l'acidité du milieu (Sterckeman *et al.*, 2002). Une diminution progressive du pH est observée avec la profondeur dans les sédiments, suivie d'une stabilisation à partir de 10 cm de profondeur avec des valeurs de pH comprises entre 6,75 et 7. Cette acidification résulte d'un continuum de réactions diagénétiques comme la respiration aérobie, la sulfato-réduction, l'oxydation de Fe(II) par les (hydr)-oxydes de manganèse, etc. (Metzger, 2004). Par ailleurs, l'acidification des sédiments peut être à l'origine de la dissolution de la calcite (Müller *et al.*, 2003), détectée par DRX dans la phase solide, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de Ca en avril et en octobre dans les eaux interstitielles.

2.1.3. Carbone dissous

Les profils verticaux d'alcalinité sont sensiblement différents suivant les saisons mais la concentration moyenne est de l'ordre de 10 mmol L⁻¹, sauf au mois de février où une augmentation importante a lieu à partir de 6 cm de profondeur. Cette surproduction en carbone inorganique dissous, pouvant atteindre 50 mmol L⁻¹ en février, reste inexpliquée. Par ailleurs, la plus forte abondance en COD (40 - 140 mg L⁻¹) est rencontrée dans les 6 premiers cm, tout particulièrement en hiver et au printemps. Son origine provient probablement de la décomposition de la MOP (Sun and Dai, 2005) d'origine terrigène avec des apports importants à l'automne.

La production des carbonates dans les eaux interstitielles lors de la décomposition de la MOP peut réguler les concentrations de différents éléments dissous : Ca²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ et Mg²⁺. L'évaluation de l'état de saturation des eaux interstitielles est présentée Figure IV-11. Pour rappel, l'eau est sursaturée si PAI > Ks (droite de la ligne Ks) ou bien sous-saturée si PAI < Ks (gauche de la ligne Ks) Les minéraux susceptibles de se former sont : la calcite [CaCO₃], la dolomite [CaMg(CO₃)₂], la sidérite [FeCO₃] et la rhodochrosite [MnCO₃]. Il est peu probable de rencontrer de la magnésite [MgCO₃] dans la phase particulaire (sous-saturation des eaux interstitielles constatée). Un piégeage important du fer et du manganèse peut se produire avec la profondeur marqué par l'augmentation croissante de la sursaturation des eaux interstitielles. Cependant, cette prédiction n'a pu être vérifiée au travers des profils de distribution en phase solide de ces deux éléments.

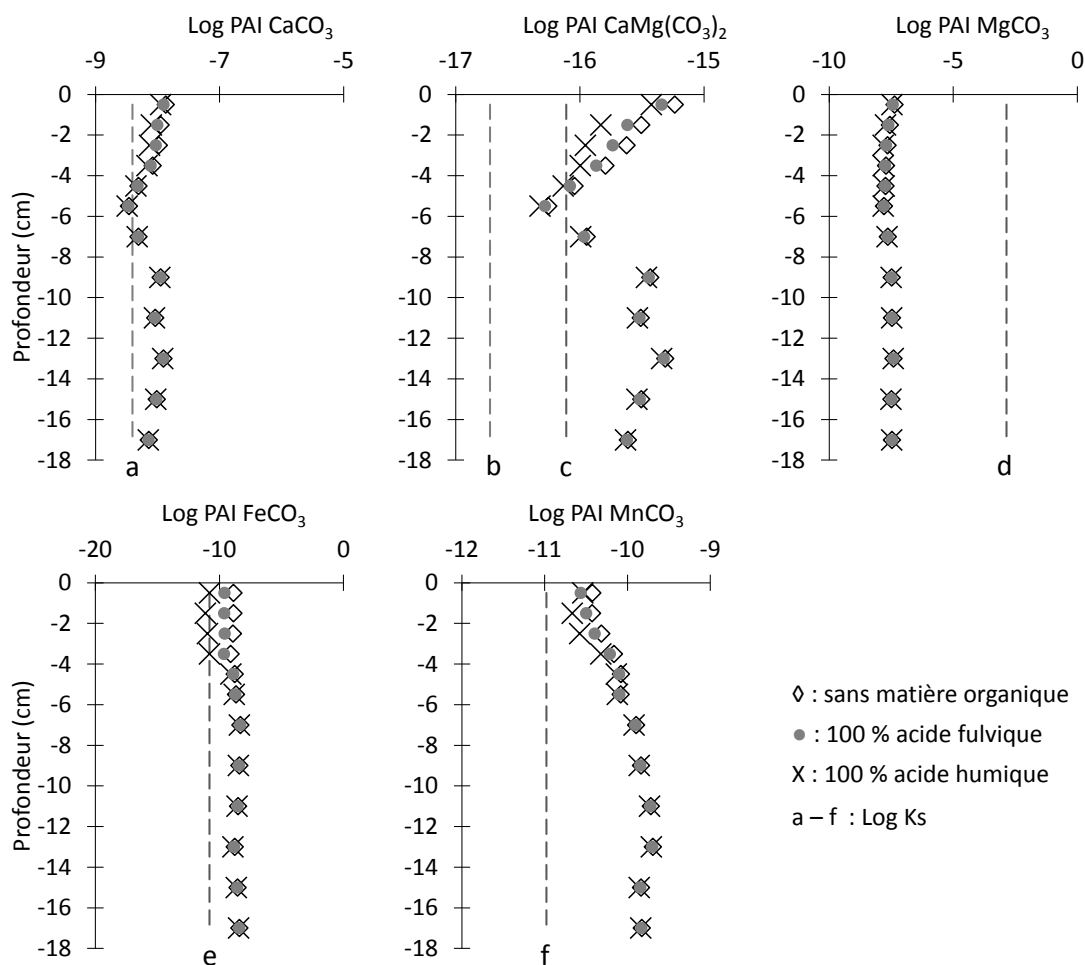


Figure IV-11 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux carbonatés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014. Log(PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute ou en faisant intervenir 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques. Ces valeurs sont comparées aux valeurs logarithmiques des produits de solubilité (Ks à 25°C) des minéraux suivants : calcite (a), dolomite ordonnée (b) et désordonnée (c), magnésite (d), sidérite (e) et rhodochrosite (f).

2.1.4. Espèces azotées

Le comportement de l'azote dans les eaux interstitielles a été étudié d'après les concentrations en NH_4^+ déterminées par spectrométrie UV-visible, et celles en NO_3^- et en NO_2^- obtenues par chromatographie ionique. Les profils de concentration en NH_4^+ suivent la même évolution verticale entre février et juillet, avec une augmentation progressive de la concentration avec la profondeur (Figure IV-9). Les concentrations maximales peuvent atteindre 55 mg L^{-1} . Dans les premiers cm du sédiment, en milieu peu anoxique, les ions NH_4^+ peuvent être réoxydés en NO_2^- et/ou en NO_3^- (Hyacinthe *et al.*, 2001), et ensuite être consommés par les bactéries. Plus en profondeur, la nitrification ne se produit plus théoriquement, et les ions NH_4^+ produits par

l'ammonification de la MOP s'accumulent avec l'enfouissement et rediffusent alors vers la surface (Billen *et al.*, 1989). Concernant le mois d'octobre, un enrichissement des eaux interstitielles en NH_4^+ est décelé dans les 8 premiers cm avec un maxima à -6 cm ($\sim 70 \text{ mg L}^{-1}$). Il semble donc qu'en fin d'été, on assiste à un phénomène d'ammonification plus intense de la MOP, même si les autres traceurs diagénétiques de la minéralisation de la MOP ne se démarquent pas spécifiquement par rapport aux périodes précédentes.

Les concentrations en NO_3^- sont très faibles tout au long de la colonne sédimentaire, leurs valeurs moyennes étant inférieures à 1 mg L^{-1} . Dans les eaux de surfaces, les concentrations en NO_3^- sont de l'ordre de 20 mg L^{-1} . Ceci suggère une consommation des nitrates comme oxydant par les bactéries lors de la dégradation de la MOP, juste après l'oxygène, ce dernier étant consommé rapidement dans les eaux de surface ($< 2 \text{ mg L}^{-1}$) et dans les premiers mm des sédiments. Par ailleurs, la concentration en NO_2^- a tendance à augmenter avec la profondeur de 1 à 3 mg L^{-1} en février et en avril alors qu'en juillet, elle diminue de 5 à $0,25 \text{ mg L}^{-1}$ à partir de 6 cm de profondeur. La production de NO_2^- et de NO_3^- peut être reliée essentiellement à la décomposition biogénique de la MOP dans des conditions peu anoxiques. L'azote organique conduit, par hydrolyse, à la production d'ions NH_4^+ , qui à son tour, est oxydé en NO_2^- , puis en NO_3^- . Ce processus oxydatif (nitrification) se produit uniquement dans les premiers cm des sédiments, mais il peut ne pas arriver à son terme si les conditions physico-chimiques (température, oxygène dissous, CH_4 , NH_4^+ , HS^-) ne sont pas optimales pour le couple de bactéries nitrifiantes et dénitrifiantes (Antoniou *et al.*, 1990; Blackburne *et al.*, 2007; Grunditz and Dalhammar, 2001; Knowles, 1982; Peng and Zhu, 2006; Quinlan, 1986). Une accumulation en NO_2^- est envisageable lorsque les bactéries dénitrifiantes sont inactives en raison d'une intolérance aux conditions du milieu. Ceci semble être en partie le cas pour les concentrations mesurées en février et en avril.

2.1.5. Espèces soufrées

La sulfato-réduction se produit tout au long de l'année dans les sédiments de la Marque avec la consommation rapide en sulfates sous l'interface eau – sédiment et la présence de sulfures dissous. Les valeurs de concentration en sulfates passent de 100 mg L^{-1} en moyenne dans les eaux de surface à moins de 6 mg L^{-1} dans les eaux interstitielles. La production de sulfures fluctue en fonction de la saison, et elle est la plus intense en juillet avec une concentration moyenne en sulfures dissous de $860 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure IV-9). Ce surcroît d'activité en période estivale est assez classique pour les bactéries sulfato-réductrices dans les sédiments fluviaux (Ingvorsen *et al.*, 1981). La production de sulfures dissous peut favoriser la précipitation de

nombreux métaux cationiques : Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} (Charriau *et al.*, 2011). Concernant Mn^{2+} , la précipitation sous forme de MnS n'est pas envisagée car les valeurs de PAI sont toujours inférieures aux valeurs de K_s (Figure IV-12). D'après Morse and Luther III (1999), le manganèse serait plutôt associé à la pyrite (FeS_2) pour des valeurs de DOP supérieures à 40 %, ce qui n'est pas le cas ici (Tableau IV-1). Il est donc probable que les sulfures ne contrôlent pas directement le comportement de Mn dans les sédiments de la Marque. En revanche pour le fer, il a clairement été signalé la présence de sulfures de fer (type AVS) quelles que soient la profondeur et la saison à partir de l'extraction des sulfures en milieu HCl (Figure IV-3). Il n'est donc pas surprenant de constater que les valeurs de PAI de FeS sont très proches des K_s associés.

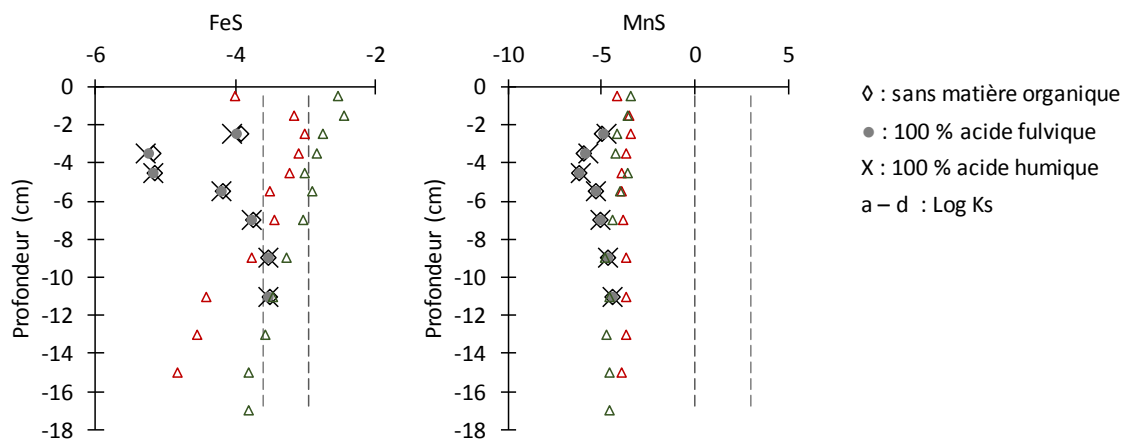


Figure IV-12 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux sulfurés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour les mois de février, avril et juillet 2014. $\text{Log}(\text{PAI})$ a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute ou en faisant intervenir 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques. Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité (K_s à 25°C) des minéraux suivants : sulfures de fer amorphe (a), mackinawite (b), sulfure de manganèse green (c) et sulfure de manganèse pink (d).

2.1.6. Phosphates dissous

Les concentrations en phosphates sont très variables tout au long de l'année, et leurs intensités moyennes évoluent de la manière suivante : 9,3 mg L^{-1} en février, 6,2 mg L^{-1} en avril, 5,5 mg L^{-1} en juillet et finalement 16 mg L^{-1} en octobre (Figure IV-9). La remobilisation des phosphates vers les eaux interstitielles peut être liée à différents phénomènes : (i) décomposition de la matière organique biodégradable ; (ii) dissolution réductrice des (hydr)-oxydes de fer et de manganèse ; et (iii) dissolution et/ou les changements de charges des minéraux présents dans les sédiments en fonction du pH (Moore and Reddy, 1994). Les

première et troisième hypothèses sont difficilement justifiables puisqu'il n'y a pas de lien clairement établi entre les phosphates, l'alcalinité, le COD, le pH et les éléments dissous constitutifs des minéraux secondaires (Ca, Fe, Mn). L'apparition concomitante de deux pics de concentrations en phosphates et en fer est observée en février à -3,5 et -9 cm ; leur concordance suggère une remobilisation par dissolution réductrice du fer. Néanmoins, il reste difficile de découpler les mécanismes à l'origine de la remobilisation des phosphates. La régulation des phosphates entre la phase aqueuse et particulaire peut être régie par des processus de précipitation selon les concentrations en Ca^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} (Martins *et al.*, 2014). Bien que la présence de la MOD améliore la solubilité de Fe^{2+} et de Mn^{2+} , certains minéraux phosphatés peuvent potentiellement se former sur la campagne d'avril : MnHPO_4 et vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ (Figure IV-13). Ceci expliquerait, en plus des sulfures, la faible solubilité du fer constatée dans les eaux interstitielles en juillet tout au long du profil, mais également en octobre entre 4 et 12 cm de profondeur. Concernant le calcium, la précipitation sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\beta$, de CaHPO_4 et de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ n'est pas envisagée car les valeurs de PAI sont toujours inférieures aux valeurs de Ks. Ces résultats suggèrent que le comportement des phosphates n'est probablement pas lié à celui par Ca^{2+} dans les sédiments de la Marque.

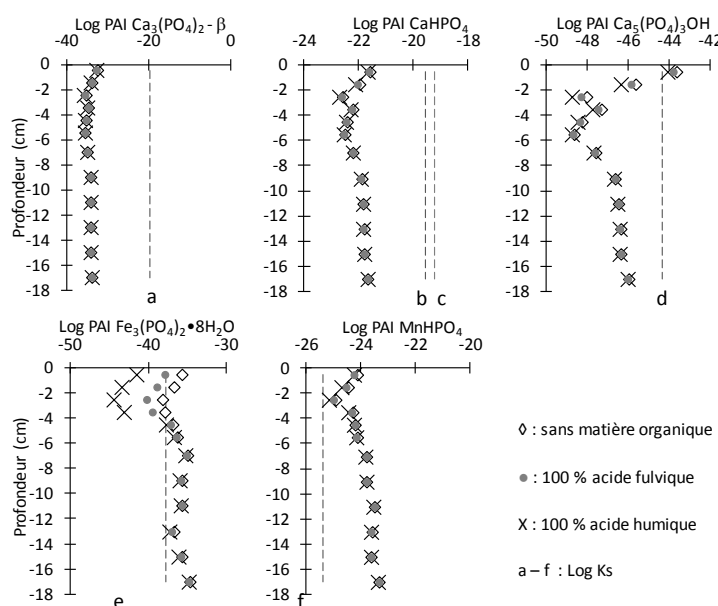


Figure IV-13 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour les minéraux phosphatés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014. Log(PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute ou en faisant intervenir 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques. Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité (Ks à 25°C) des minéraux suivants : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-}\beta$ (a), CaHPO_4 (b), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (c) hydroxyapatite (d), vivianite (e) et MnHPO_4 (f).

2.1.7. Espèces ferreuses et manganifères

Les profils de concentration en fer et en manganèse évoluent fortement en fonction des saisons. Pour le fer, trois zones de dissolution éventuellement réductrice des (hydr)-oxydes de fer sont visibles (Figure IV-9). La première se situe entre 0 et -4 cm où une minéralisation intense de la matière organique disponible serait en train de se produire. Les concentrations en Fe sont maximales en février (20 mg L⁻¹), puis elles baissent radicalement à partir d'avril (proche de 2 mg L⁻¹) pour finalement réaugmenter en octobre (6,7 mg L⁻¹). La seconde zone de réduction des (hydr)-oxydes de fer se trouve entre 4 et 14 cm de profondeur. Les concentrations en Fe peuvent atteindre au maximum 13 mg L⁻¹ pour les mois de février et d'avril. La dernière zone de production de fer dissous se localise en dessous de 14 cm de profondeur où les concentrations maximales sont enregistrées pour les mois d'avril et d'octobre (9 mg L⁻¹).

Pour le manganèse, une augmentation progressive des teneurs a lieu selon la profondeur avec, au mois de février, un maximum très significatif à - 2cm (1,6 mg L⁻¹). Il semble donc que la réduction des hydroxydes de manganèse n'ait pas lieu qu'en surface mais se fasse progressivement avec l'enfouissement.

La solubilité du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles va dépendre en partie de la concentration en carbonates (Jensen *et al.*, 2002), en phosphates (Moore and Reddy, 1994) et en sulfures (Morse and Luther III, 1999) (surtout en juillet avec l'augmentation de la concentration en sulfures) et en matière organique dissoute (Charriau *et al.*, 2011). Comme démontré précédemment, le fer et le manganèse sont susceptibles de précipiter sous plusieurs formes dans les eaux porales des sédiments de la Marque : mackinawite (Fe^{II}S), sidérite [Fe^{II}CO₃], vivianite [Fe^{II}₃(PO₄)₂ • 8 H₂O], phosphates de manganèse amorphes [Mn^{II}HPO₄], rhodocrosite (Mn^{II}CO₃). Fe(II) et Mn(II) peuvent également être inclus dans d'autres minéraux, comme dans la calcite Ca_{1-x}Mn^{II}_xCO₃ (avec 0 < x < 1) (Billon *et al.*, 2002) et l'ankérite Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂ (Lippman, 2012).

2.1.8. Aluminosilicates

Différents aluminosilicates composent la phase particulière des sédiments de la Marque : smectite, illite, kaolinite et chlorite. L'altération de ces composés peut être à l'origine de l'accumulation progressive dans les eaux porales d'éléments majeurs solubles : Ca, K, Na, Mg et Si. Comme les autres éléments constitutifs des aluminosilicates (Al, Fe, Mn et Ti) sont peu solubles dans la gamme de pH des sédiments de la Marque (6,5-8,2), ils restent probablement

associés à la phase particulaire sous forme d'(hydr)-oxydes. Par ailleurs, contrairement à Al et Ti, la mobilité de Fe et de Mn peut évoluer en fonction des conditions redox.

Le Tableau IV-5 présente les corrélations linéaires entre les différents profils verticaux des éléments solubles susceptibles d'appartenir aux différents aluminosilicates. Ces corrélations ont été établies avec l'ensemble des valeurs acquises sur les quatre campagnes. Les eaux interstitielles sont caractérisées par la signature chimique des produits d'altération de l'illite et éventuellement de la chlorite en raison d'une bonne corrélation des éléments K, Mg et Si. La dissolution de l'illite semble plus importante avec l'élévation de la température, puisqu'une augmentation des concentrations moyennées sur l'ensemble de la colonne sédimentaire est observée entre février et juillet pour K (14 à 29 mg L⁻¹), Mg (18 à 29 mg L⁻¹) et Si (17 à 24 mg L⁻¹). La baisse de température en octobre pourrait provoquer la diminution des concentrations en K (26 mg L⁻¹) et en Si (17 mg L⁻¹), mais pas pour Mg (57 mg L⁻¹). Ces observations de terrain sont confirmées par les résultats en laboratoire de Köhler *et al.* (2003). Comme il n'existe pas de corrélation avec les éléments Ca, Mg, Na et Si, cela suggère que les kaolinites et les smectites sont relativement insolubles. Köhler *et al.* (2005) et Rozalen *et al.* (2009) ont montré que la solubilité des aluminosilicates évolue de la manière suivante dans la gamme de pH des sédiments de la Marque : illite > smectite ≥ kaolinite.

Tableau IV-5 : Corrélations entre éléments majeurs (Ca, K, Mg Na et Si) dans les eaux interstitielles.

	Ca	K	Mg	Na	Si
Ca	1				
K	0,20	1			
Mg	0,80	0,39	1		
Na	0,13	0,07	0,00	1	
Si	0,01	0,63	0,72	0,12	1

L'altération des aluminosilicates peut mener, en plus des apports terrigènes, à un enrichissement de la phase particulaire en quartz ou en cristobalite puisqu'une sursaturation des eaux interstitielles est constatée (Figure IV-14). La présence de MOD n'impacte pas sur valeurs de logarithmes de PAI puisque l'acide silicique est uniquement présent sous forme libre.

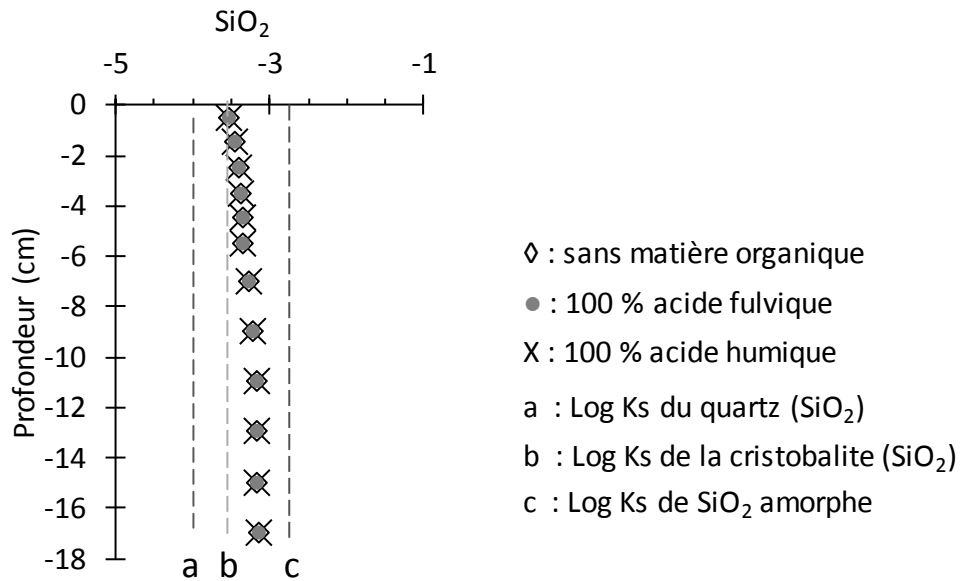


Figure IV-14 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour le quartz dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014. Log(PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute ou en faisant intervenir 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques.

2.1.9. Chlorures et sodium dissous

Les profils de concentration en chlorures suivent globalement la même évolution, pour les mois de février et avril, en diminuant progressivement avec la profondeur jusqu'à 30 mg L⁻¹. En juillet, les concentrations en chlorures sont stationnaires jusqu'à -6 cm (70 mg L⁻¹) avant de diminuer progressivement avec la profondeur jusqu'à 50 mg L⁻¹. Concernant le sodium, les profils de concentration sont relativement constants pour les mois de février, avril et octobre avec des valeurs proches de 40 mg L⁻¹. En avril, les concentrations en sodium sont stationnaires dans les eaux interstitielles entre 0 et -4 cm avec 50 mg L⁻¹, mais également entre -14 et -17 cm avec 105 mg L⁻¹. Elles sont croissantes entre ces deux zones. Le pH semble jouer un rôle important dans l'évolution des concentrations en chlorure et en sodium pour les mois de février et d'avril. L'acidification des sédiments en profondeur peut augmenter la quantité de sites de sorption cationiques de certains minéraux à l'origine du piégeage des chlorures. Il est également observé un relargage du sodium dans les eaux interstitielles pour le mois d'avril pour pH < 7, suggérant une compétition des protons pour les sites de sorption du sodium.

2.2. Bilan intermédiaire

La Figure IV-15 synthétise les informations acquises sur la phase aqueuse des sédiments de la Marque. Brièvement, la minéralisation bactérienne de la MOP produit différentes espèces dissoutes *i.e.*, ammonium, COD (encore oxydable), carbonates et phosphates. Ce processus oxydatif est couplé à la dénitrification en surface, à la dissolution réductrice des (hydr)-oxydes de fer et de manganèse, mais également à la sulfato-réduction. Les espèces réduites générées (Fe^{2+} , Mn^{2+} et HS^-), en plus d'espèces cationiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.), peuvent ensuite précipiter en formant des minéraux carbonatés, phosphatés et sulfurés. L'altération des aluminosilicates (notamment l'illite) permet la remobilisation de K^+ , Mg^{2+} et Si(OH)_4 . Du quartz peut également précipiter en fonction de l'état de saturation des eaux interstitielles en Si(OH)_4 .

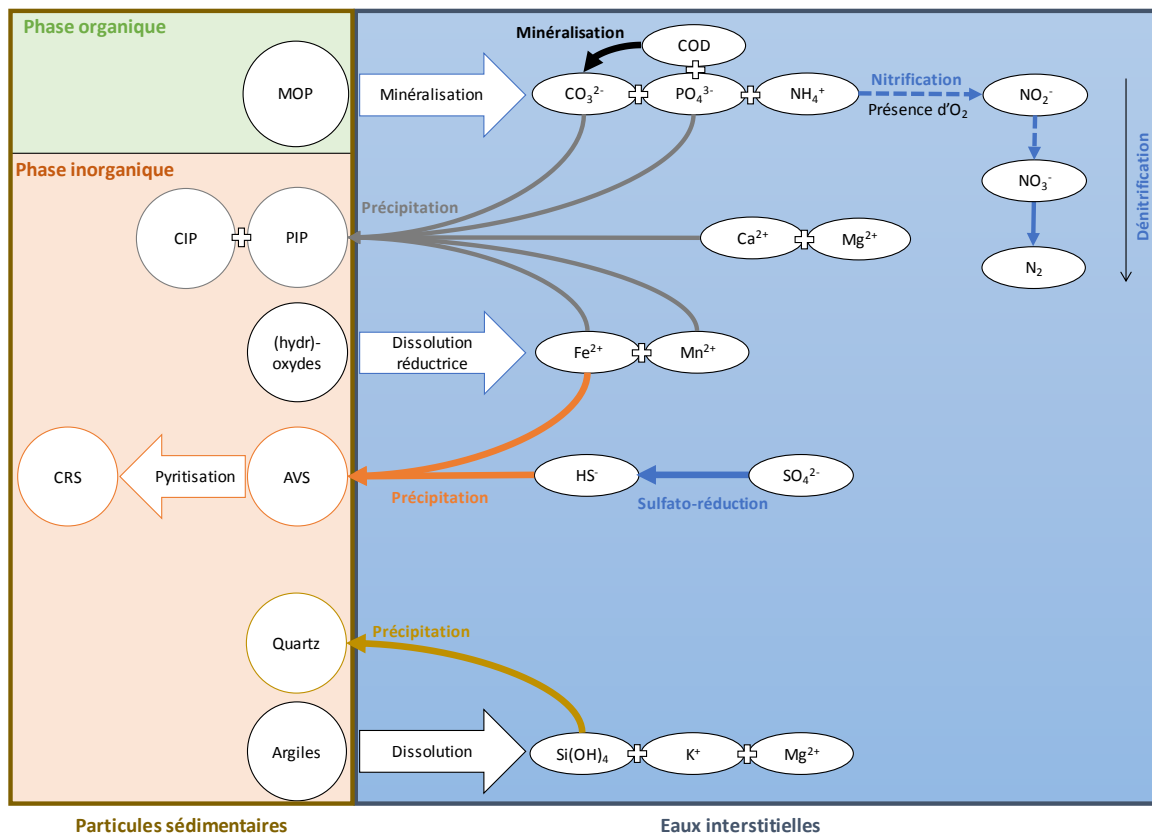


Figure IV-15 : Schéma conceptuel des mécanismes diagénétiques pouvant se produire dans les sédiments de la Marque. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; COD : Carbone Organique Dissous ; CIP : Carbone Inorganique Particulaire ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; MOP : Matière Organique Particulaire ; PIP : Phosphore Inorganique Particulaire.

2.3. Analyses de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic et du chrome

Des mesures de spéciation ont été réalisées dans les eaux interstitielles non acidifiées à l'aide du couplage HPIC-ICP-MS (fraction totale), ou par le déploiement de sondes DGT (fraction libre et/ou cinétiquement labile) pendant 24 h dans les carottes sédimentaires. L'identification des processus biogéochimiques affectant la spéciation redox d'As et de Cr est ensuite réalisée par comparaison avec les profils des différents constituants [Fe, Mn et S(-II)] présents dans les eaux interstitielles. Des recouvrements légèrement différents de 100 % peuvent être observés entre la concentration totale et la somme des espèces détectées par HPIC-ICP-MS car les analyses ont été effectuées sur des eaux interstitielles provenant de carottes sédimentaires différentes. Bien que non caractérisées de façon détaillée, des espèces thioarséniées ont été mises en évidence lors d'expériences en laboratoire (voir Chapitre 3). Pour mettre en évidence leur proportion, des profils de distribution ont été tracés en utilisant le rapport de l'aire du pic (ou du massif de pics) des espèces thioarséniées sur la somme totale de tous les pics.

2.3.1. Cas de l'arsenic

Les profils de concentration en arsenic évoluent fortement en fonction des saisons (Figure IV-16). Seules les espèces arséniées inorganiques ont été détectées dans les eaux interstitielles suggérant que les processus bactériens de méthylation sont négligeables dans les sédiments de la Marque.

En février, la concentration en As total est maximale ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) au niveau de l'interface eau/sédiment, puis elle diminue progressivement avec la profondeur pour atteindre $2 \mu\text{g L}^{-1}$. As(III) est l'espèce dominante tout au long du profil avec un maximum atteint au niveau de l'interface eau/sédiment (90 %), suggérant qu'As(V) doit être réduit juste avant les (hydr)-oxydes de manganèse et de fer (pics intenses de concentration en Mn et Fe à -2 et -3 cm, respectivement). Ce résultat suggère également qu'une fraction d'As(V) devrait être adsorbée sur les surfaces minérales plutôt qu'intériorisée dans la structure minérale. As(V) est détecté dans les 8 premiers cm de profondeur avec des concentrations proches de la limite de détection ($0,05 \mu\text{g L}^{-1}$). La proportion en As(V) compte pour moins de 10 % de la concentration totale en As. La seconde zone de dissolution réductrice des (hydr)-oxydes de fer (observée entre 6 et 14 cm de profondeur) n'engendre pas de remobilisation d'As(V) et/ou As(III) dans les eaux interstitielles, confirmant une réduction quantitative d'As dès l'interface eau/sédiment. En dessous de 6 cm de profondeur, les eaux interstitielles sont marquées par la présence non négligeable de composés thioarséniés (30 - 70 %) permettant une stabilisation d'As(III) en

solution. Les profils de spéciation obtenus par la technique DGT ont permis de confirmer qu'As(III) est l'espèce majoritaire dans les eaux interstitielles (100 %). L'évolution des profils en As(III) labile et As total est relativement similaire bien qu'il existe une importante différence de concentration pouvant atteindre jusqu'à 80 %. Cette différence sera discutée section 2.3.3.

L'évolution de la spéciation d'As en fonction de la profondeur est moins classique au mois d'avril. D'intenses variations de proportion en As(III) et en As(V) sont observées dans les 10 premiers cm. Les proportions oscillent néanmoins autour de 50 %. As(V) devient majoritaire plus en profondeur avec une proportion pouvant atteindre jusqu'à 90 %. Concernant les composés thioarséniés, ces derniers constituent une fraction mineure de la spéciation d'As avec une proportion moyenne de 10 % tout au long du profil. Des différences de spéciation sont observées lorsque l'on compare les résultats obtenus par couplage HPIC-ICP-MS et la technique DGT (Figure IV-16). La position des pics entre les formes inorganiques labiles et totales n'est pas équivalente. Un pic de concentration en As(III) labile est observé à -4,8 cm ($2,2 \mu\text{g L}^{-1}$). L'abondance très marquée d'As(V) labile est très étonnante avec deux maxima à -2,8 et -5,1 cm ($3,5$ et $5,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivement). Il est envisagé que les sédiments sont sensiblement bioturbés en avril sur les 6 premiers cm empêchant la production de sulfures (possible oxydation en présence d'oxygène dissous), et ainsi la réduction d'As(V) en As(III).

Les profils verticaux en As(III) et en As total sont très bien corrélés pour le mois de juillet ($R^2 = 0,80$) avec une augmentation sur les 6 premiers cm (à cette profondeur $[\text{As}]_{\text{totale}} = 8 \mu\text{g L}^{-1}$) avant une diminution plus en profondeur. Aucune corrélation particulière n'est établie entre les concentrations totales en As, Fe et Mn pouvant mettre en évidence des interactions entre ces trois éléments. La spéciation de l'arsenic se compose globalement de 80 % d'As(III) et 20 % de composés thioarséniés. Les changements de spéciation observés par rapport à avril semblent étroitement liés à la forte activité des bactéries sulfato-réductrices en période estivale. Les mesures de spéciation effectuées par la technique DGT révèlent uniquement la présence d'As(III) labile dont la concentration augmente graduellement avec la profondeur pour atteindre $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$ à 12 cm de profondeur.

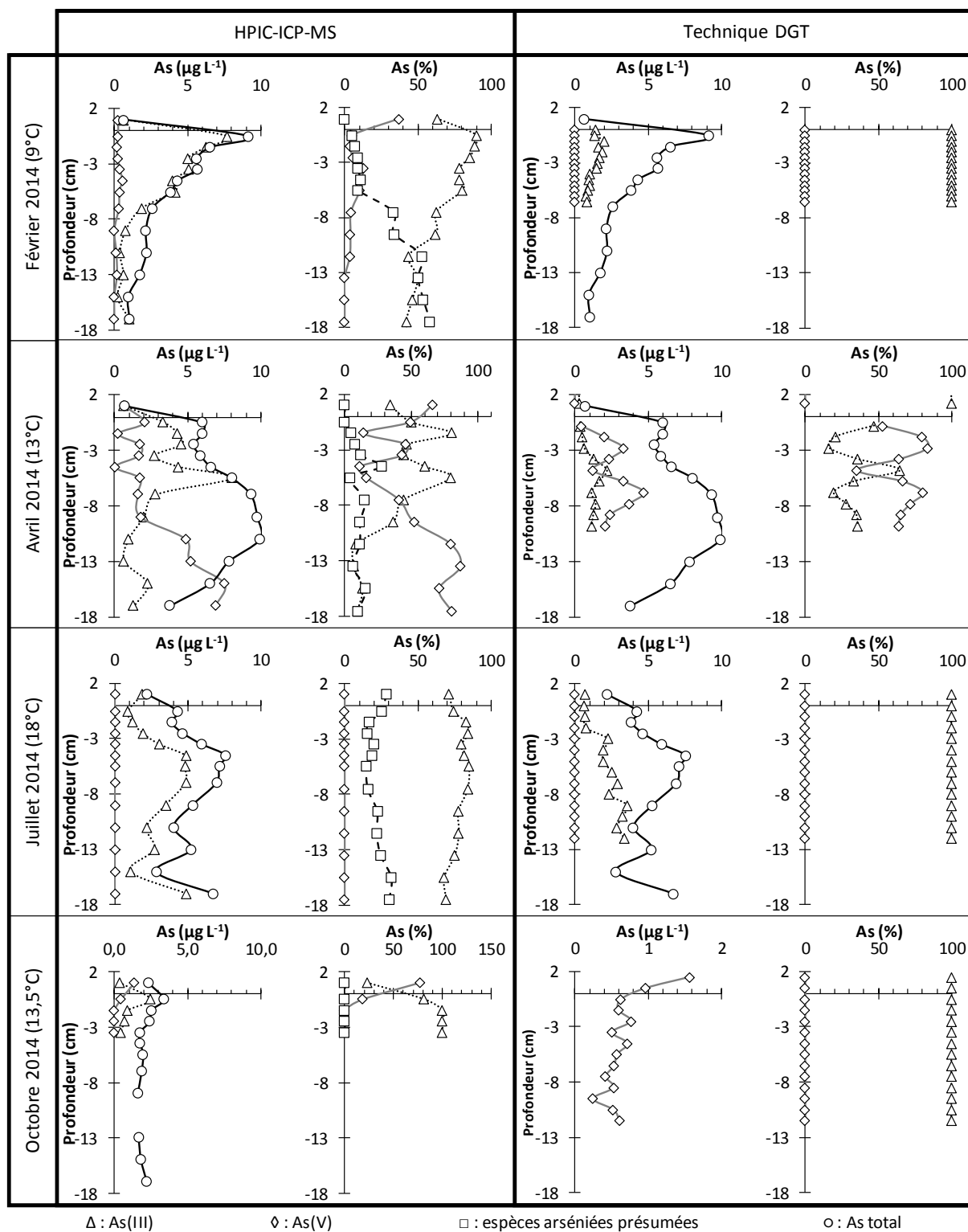


Figure IV-16 : Spéciation en phase aqueuse de l'arsenic obtenue par les méthodes HPIC-ICP-MS et DGT.

Enfin, les concentrations les plus faibles en As total sont relevées au mois d'octobre, avec des valeurs ne dépassant jamais $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Aucune mesure quantitative de spéciation n'a pu être réalisée avec la méthode HPIC-ICP-MS en-dessous de 3,5 cm (valeurs inférieures à la limite de détection). As(III) continue de dominer la spéciation d'As dans les eaux interstitielles. La concentration est maximale à -0,5 cm ($2,5 \mu\text{g L}^{-1}$), juste au-dessus de la zone où la dissolution réductrice des (hydr)-oxydes de fer redémarre, puis elle diminue graduellement avec la profondeur. La concentration en As(III) labile diminue de 1,6 à $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ au niveau de l'interface eau/sédiment, puis reste globalement stable ($0,5\text{-}0,7 \mu\text{g L}^{-1}$). Le milieu semble légèrement plus réduit qu'en juillet malgré les concentrations en sulfures dissous plus faibles, probablement liées à une diminution de l'activité des bactéries sulfato-réductrice.

Les faibles concentrations en As se semblent pas être liées à la précipitation de l'orpiment ($\text{As}^{\text{III}}_2\text{S}_3$), de l'arsenolite [$\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_3$], de claudelite [$\text{As}^{\text{III}}_2\text{O}_3$] et d'oxydes d'arsenic(V) [$\text{As}^{\text{V}}_2\text{O}_5$] puisque les eaux interstitielles sont toujours sous-saturées quelle que soit la période de l'année (Figure IV-17 ; graphiques non présentés pour les oxydes d'arsenic). Ces résultats suggèrent que les concentrations en As doivent être régulées par des processus de sorption sur la phase minérale (fraction échangeable en As majoritaire) ou de co-précipitation (Gorny *et al.*, 2015).

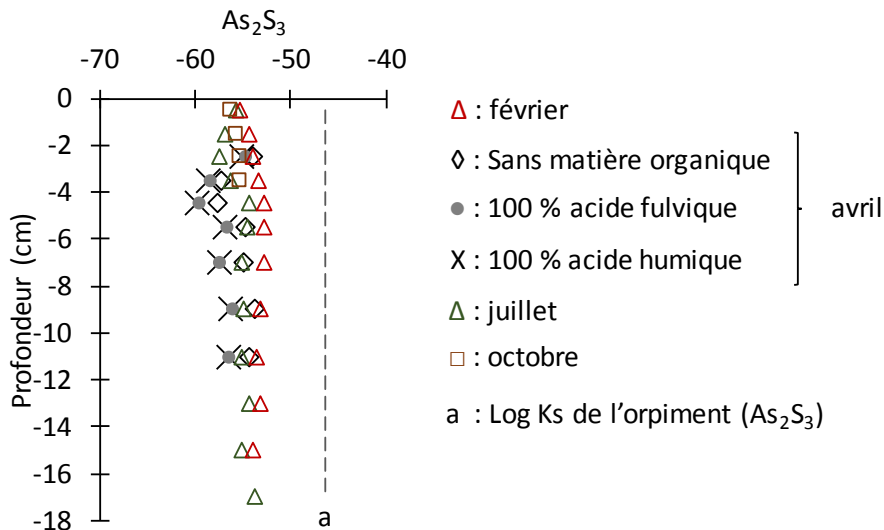


Figure IV-17 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour l'orpiment dans les eaux interstitielles des sédiments de la Marque pour l'ensemble des campagnes de 2014. Log(PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute, en considérant 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques.

Malgré les différences entre les fractions ciblées par les méthodes DGT et HPIC-ICP-MS, il est possible de distinguer plusieurs signatures redox : (1) faible réduction marquée par une forte abondance en As(V) ; (2) réduction en cours caractérisée par la coexistence des espèces arséniées inorganiques ; et (3) réduction avancée où As(III) domine la spéciation avec présence des composés thioarséniés. Les deux premières signatures redox sont observées pour le mois d'avril, et la dernière pour tous les autres mois. Les fluctuations saisonnières de concentration en sulfures dissous conditionnent les signatures observées. Ceci montre que les sulfures dissous ont un rôle central sur la dynamique sédimentaire d'As dans les sédiments de la Marque. La signature redox du mois d'avril est atypique car le profil de spéciation semble être la résultante de la bioturbation (faible présence de sulfures en surface). Au cours des mois de juillet et d'octobre, la plus forte activité des bactéries sulfato-réductrices et la faible perturbation des sédiments permettraient ensuite l'obtention d'un stade de réduction avancée d'As(V) en As(III). Aucune signature de la remobilisation concomitante de l'arsenic, du fer et du manganèse n'a été détectée dans les eaux interstitielles. Ceci pourrait s'expliquer en partie par la forte proportion en As échangeable de la phase particulaire (Figure IV-8).

D'un point de vue thermodynamique, la valeur de potentiel standard du couple As(V) / As(III) corrigée à pH 7,5 se révèle être inférieure aux valeurs d'Eh mesurées dans les sédiments de la Marque (Figure IV-10), ce qui laisse suggérer une oxydation d'As(III) dans ce milieu. Il s'avère que ce n'est visiblement pas le cas puisque l'on assiste généralement à la réduction partielle d'As(V) en As(III) (Figure IV-16). Par ailleurs, les valeurs calculées du couple As(V)/As(III) ne correspondent pas aux valeurs de Eh mesurées, ces dernières étant nettement plus basses. Il est fort probable que le système As(V)/As(III) soit un système lent sur le platine comme il l'est sur l'or où As(V) apparaît comme une espèce électro-inactive (Gibbon-Walsh *et al.*, 2010; Salaün *et al.*, 2007). Ainsi, l'approche thermodynamique permettant de prévoir la spéciation redox de l'arsenic semble être limitée en raison : (i) de bases de données probablement incomplètes pour prédire la spéciation d'As(III) et celles d'As(V), notamment en ce qui concerne les composés thioarséniés et organiques ; et (ii) de la mesure même du potentiel redox sur l'électrode de platine qui ne répond uniquement de façon stable qu'aux systèmes redox rapides si les concentrations en espèces électro-actives sont suffisantes. Aussi, il apparaît clairement nécessaire de développer et d'utiliser des outils analytiques expérimentaux pour la spéciation des éléments sensibles aux conditions redox.

2.3.2. Cas du chrome

Le développement analytique autour de la spéciation en phase aqueuse de Cr a permis la mise en place d'une méthode HPIC-ICP-MS semi-quantitative. Cette méthode étant peu fiable, elle n'a été testée que lors de la campagne de février 2014 pour déterminer le profil de spéciation du chrome en fonction de la profondeur. Des mesures ponctuelles ont été réalisées sur d'autres échantillons pour les autres campagnes. Ces mesures ont révélé que le chrome était uniquement présent sous forme de Cr(III). Les concentrations en Cr(III) libre et cinétiquement labile seront mesurées pour chaque campagne à l'aide de la technique DGT (gel chélatant Chélex).

Les concentrations en Cr total sont très limitées de février à juillet, les valeurs ne dépassant pas $3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figure IV-18). Elles ne semblent pas suivre de tendance particulière. Les profils de Cr(III) labile ont été établis à chaque campagne, et ils suivent les mêmes évolutions que Cr total sans dépasser $1 \mu\text{g L}^{-1}$. En octobre, les eaux interstitielles sont marquées par une plus forte concentration en Cr total et Cr(III) labile pouvant atteindre jusqu'à 16 et $6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivement. La concentration en Cr total augmente progressivement jusqu'à -7 cm avant de diminuer graduellement avec la profondeur. Le profil de Cr(III) labile tend à diminuer avec la profondeur. L'augmentation de la concentration en Cr reste inexpliquée pour le mois d'octobre.

Le profil vertical de spéciation du chrome est présenté Figure IV-19 uniquement pour le mois de février. Le profil de Cr(III) ne coïncide pas totalement avec celui de Cr total, le recouvrement moyen étant de 60 %. Le faible recouvrement peut s'expliquer par la spéciation de Cr(III) dans les eaux interstitielles. Des calculs d'équilibre thermodynamiques ont mis en évidence, sans considérer la MOD, que Cr(III) existe majoritairement sous forme neutre $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (75 %), et dans une moindre mesure sous forme cationique $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ (20 et 5 %, respectivement). La forme neutre ne présente pas d'affinité avec la phase stationnaire des colonnes lors de la séparation chromatographique (qui a lieu au départ à pH 4), et elle est éluée plus rapidement que les deux espèces cationiques impliquant une sous-estimation de Cr(III) total. Ce phénomène a été mis en évidence expérimentalement dans la phase de développement d'une méthode HPIC-ICP-MS pour déterminer la spéciation redox de chrome. Enfin, la forte complexation de Cr avec la MOD (voir ci-après) peut aussi expliquer en partie le faible recouvrement entre Cr total et Cr(III) alors que Cr(VI) n'a pas été détecté. Il a été montré que même en milieu acide, la décomplexation de Cr(III) est lente et n'a probablement pas le temps de se faire quantitativement lors de l'élution de l'échantillon dans la colonne (Xing and Beauchemin, 2010).

Un diagnostic thermodynamique a été établi au mois d'avril pour voir si la précipitation peut réguler la distribution de Cr(III) entre la phase aqueuse et la phase particulaire (Figure IV-20). La limite de saturation des eaux interstitielles est atteinte en-dessous de 2 cm de profondeur pour $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ en l'absence de matière organique. A l'opposé, le milieu est sous-saturé en présence de MOD suggérant une stabilisation par complexation (Cr est exclusivement complexé à la MOD quelle que soit sa nature). Enfin, les conditions de saturation des eaux interstitielles sont donc peu favorables à la précipitation de Cr(III) en avril, tout comme pour les autres campagnes. Ceci laisse suggérer que les mécanismes de sorption sont le moteur de la dynamique sédimentaire de Cr dans les sédiments de la Marne.

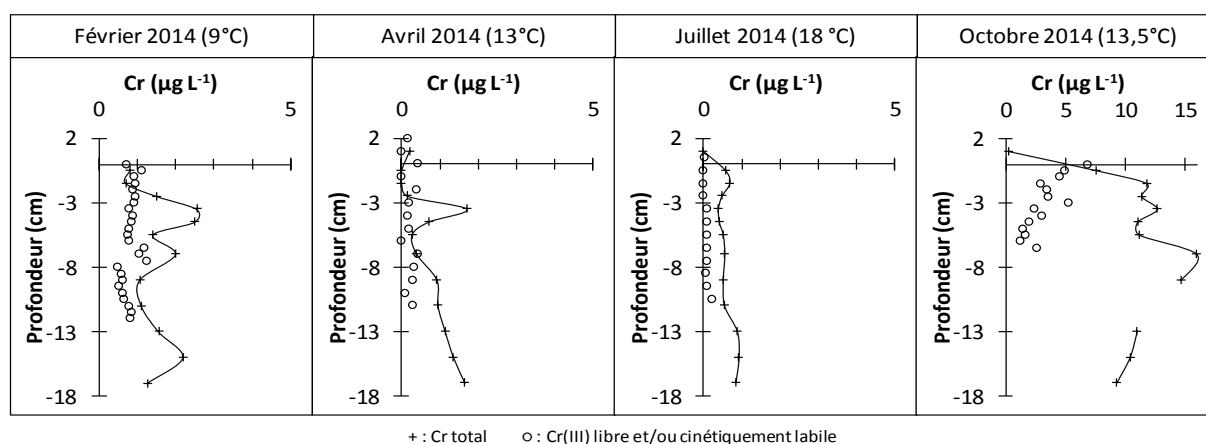


Figure IV-18 : Profils de concentration de Cr total et Cr(III) libre et/ou cinétiquement labile.

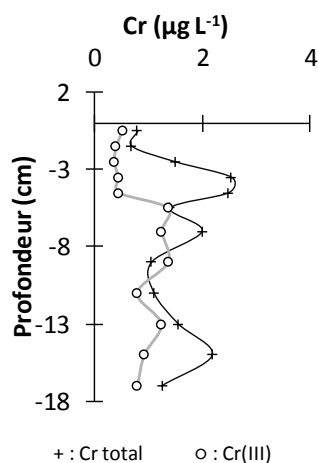


Figure IV-19 : Profil de spéciation redox du chrome déterminé par HPIC-ICP-MS en février 2014.

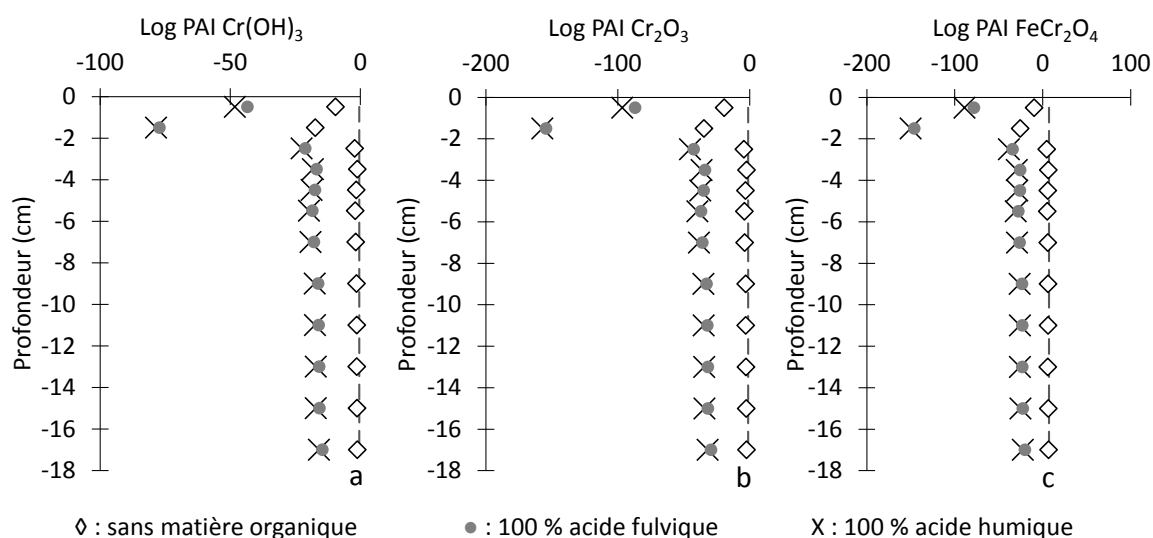


Figure IV-20 : Profils des valeurs logarithmiques du Produit d'Activité Ionique (PAI) pour des minéraux chromés dans les eaux interstitielles dans les sédiments de la Marque pour le mois d'avril 2014. Log(PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique dissoute ou en faisant intervenir 100 % d'acides fulviques ou 100 % d'acides humiques. Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité (K_s à 25°C) de l'hydroxyde de chrome amorphe (a), de l'eskolaite [$Cr^{III}_2O_3$] (b) et de chromite [$Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$] (c).

2.3.3. Contraintes de la technique DGT en milieu peu contaminé

Pour les calculs de concentrations, nous avons considéré que l'échange des espèces arséniées et chromées entre la phase solide et la phase aqueuse était suffisamment rapide pour compenser la diminution des teneurs en espèces arséniées ou chromées dans les eaux interstitielles de la colonne sédimentaire. En effet, le stock théorique de quantité potentiellement mobilisable en phase solide (d'après les extractions séquentielles) est très supérieur aux concentrations présentes dans les eaux interstitielles (le rapport $[C]_{\text{dissous}} / [C]_{\text{mobilisable}}$ est de l'ordre de 0,1 % et 3 % pour As et Cr, respectivement). La situation est toutefois plus complexe. La diffusion de ces espèces générées par l'introduction de la sonde DGT et la préconcentration qui s'en suit conduit à un appauvrissement de l'eau interstitielle environnante. Cet appauvrissement de la fraction mobile peut être, en partie ou en totalité, compensé par un phénomène de remobilisation à partir de la phase solide. En partant de ces hypothèses et suivant la vitesse de relargage des espèces arséniées ou chromées de la phase solide, deux cas limites (1 et 3) et un cas intermédiaire (2) peuvent être considérés pour lesquels des gradients de concentration vont s'installer (Figure IV-21) : (1) les espèces arséniées ou chromées sont relarguées suffisamment rapidement de la phase solide vers les eaux interstitielles permettant ainsi de maintenir la concentration initiale à son niveau maximum durant la durée de déploiement des gels ; (2) la remobilisation à partir de la phase solide existe mais n'est pas suffisamment rapide pour

maintenir la concentration initiale constante des espèces arséniées ou chromées dans les eaux interstitielles ; et (3) la remobilisation à partir de la phase solide n'existe pas. La concentration initiale des espèces arséniées ou chromées diminue alors progressivement dans l'eau interstitielle environnante et n'est plus soutenue par le seul phénomène de diffusion. Dans les deux derniers cas, les concentrations mesurées par les sondes DGT sont sous-estimées.

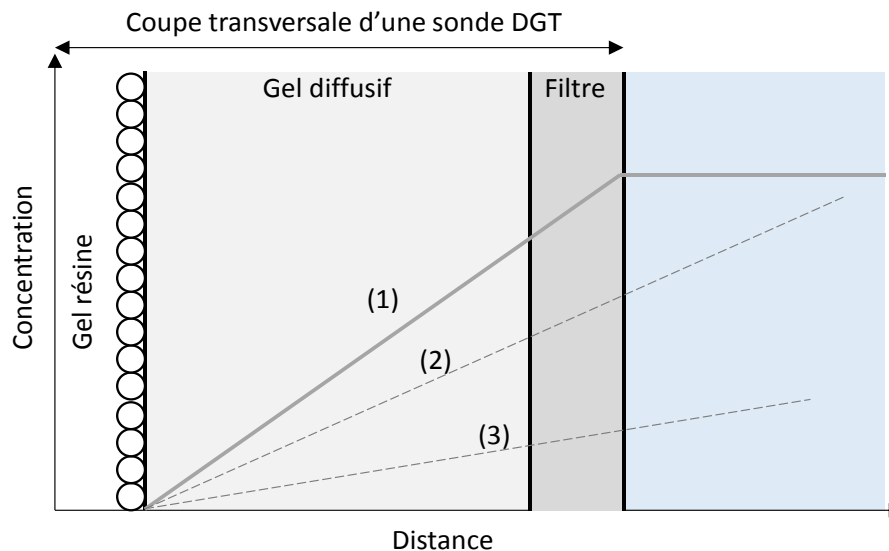


Figure IV-21 : Représentation schématique du gradient de concentration dans une sonde DGT en contact avec des eaux interstitielles où la concentration est maintenue à sa valeur initiale [relargage rapide, cas (1)], partiellement maintenue [relargage lent, cas (2)] et non maintenue [relargage inexistant, cas 3] (Zhang et al., 1998).

Afin d'évaluer le régime de relargage de la phase solide, une cinétique d'accumulation a été réalisée avec du sédiment de la Marque en déployant plusieurs sondes DGT sélectives à As(III) [gel chélatant 3MP], à As total [gel chélatant $ZnFe_2O_4$] et à Cr(III) [gel chélatant Chélex]. Les temps de déploiements testés sont : 5, 8 et 24 h. Après le temps de déploiement, les sondes DGT sont ouvertes pour récupérer les différents gels chélatants. Ces derniers sont découpés avec une résolution de 4 cm (initialement pour garantir une concentration détectable par ICP-MS pour les faibles temps de déploiement), puis ils sont placés dans une solution éluante appropriée pour remobiliser les espèces accumulées (chapitre II). Les résultats de cette manipulation sont présentés Figure IV-22.

Quelle que soit la profondeur, la vitesse d'accumulation de Cr(III) par unité de temps diminue sensiblement en fonction du temps de déploiement. Cela signifie que le relargage en Cr(III) de la phase mobile vers les eaux interstitielles est relativement lent. Ces résultats concordent avec

la faible proportion de Cr(III) échangeable (5 – 12 %) de la phase particulaire des sédiments de la Marque.

As(III) est également peu échangeable et la vitesse d'accumulation d'As(III) pour les différents temps de déploiement n'est pas équivalente. Les flux en As total sont identiques à 2 et 11 cm de profondeur suggérant une remobilisation rapide en As de la phase particulaire vers les eaux interstitielles. Par opposition, la sonde DGT appauvrit les eaux interstitielles en As total entre 5 et 8 cm de profondeur, zone où l'on observe une diminution graduelle de la vitesse d'accumulation en fonction du temps.

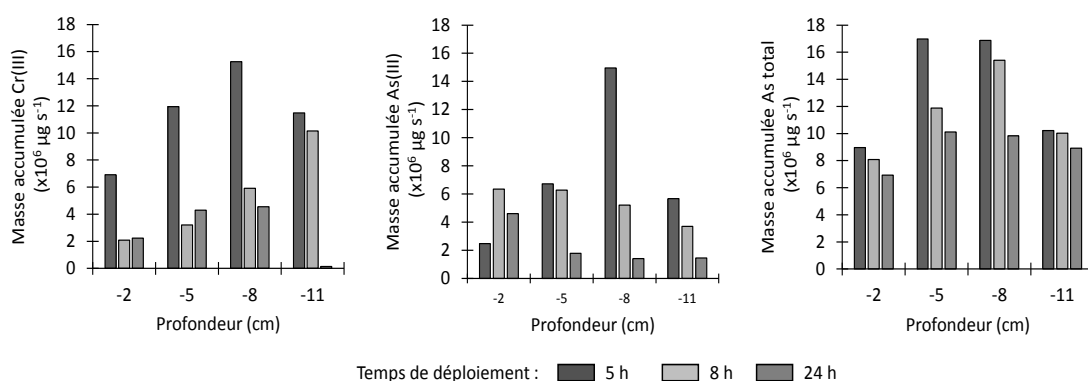


Figure IV-22 : Cinétique d'accumulation des sondes DGT pour les espèces arsénées ou chromées en fonction du temps (5, 8 et 24h) et de la profondeur dans le sédiment de la Marque.

Le temps de déploiement employé lors du suivi saisonnier (24 h) ne semble pas être adapté pour les mesures de concentration en As et en Cr puisque le déploiement des sondes DGT tend à appauvrir les eaux interstitielles. En conséquence, les concentrations mesurées doivent être globalement sous-estimées. Concernant la spéciation redox d'As, le temps de déploiement choisi peut affecter sensiblement les résultats. Par exemple à 8 cm de profondeur, le rapport des masses accumulées As total / As(III) change fortement : 1,1 (5 h), 2,96 (8 h) et 7,01 (24 h). Deux hypothèses peuvent être formulées : (i) la désorption d'As(V) se réalise plus rapidement qu'As(III) ; (ii) l'arsenic échangeable de la phase particulaire est principalement sous son degré d'oxydation le plus élevé. Ceci peut également expliquer les différences observées entre les mesures de spéciation par couplage HPIC-ICP-MS et la technique DGT. Réaliser des mesures de spéciation plus juste par la technique DGT nécessiterait d'effectuer une cinétique d'accumulation à chaque campagne et de traiter ces données par calculs (Ciffroy *et al.*, 2011). D'autre part, la présence de phosphates dans les eaux interstitielles peut inhiber l'accumulation d'As(V) sur le gel chélatant ZnFe_2O_4 , contrairement aux chlorures et aux sulfates (section 2 du Chapitre 3). Établir un abaque sur la réponse en As (V) en fonction de la concentration en

phosphates pourrait éventuellement aider à estimer la concentration réelle en As(V) dans les eaux interstitielles. Les effets de compétition d'autres espèces dissoutes et notamment les composés organiques comme les substances humiques et fulviques devraient également être étudiés. Enfin, il faudrait mettre en évidence la possible sorption des composés thioarséniés bien que ceux-ci semblent être inertes d'un point de vue électrochimique (Gibbon-Walsh *et al.*, 2010).

Définir le régime de relargage pour chaque campagne est également possible en comparant les données obtenues par la technique DGT, le couplage HPIC-ICP-MS et la modélisation.

As(III) est peu présent sous forme libre et/ou cinétiquement labile pour les mois de février et d'avril, alors qu'au mois de juillet la labilité d'As(III) augmente [Figure IV-23 (A)]. Les points se situent en effet globalement en-dessous de la pente 1 : 1 (excepté quelques points en juillet) lorsque l'on compare As(III) libre et As(III) total.

Pour les mois de février et avril, la modélisation sans matière organique révèle un comportement relativement similaire [Figure IV-23 (B)]. D'après les calculs d'équilibre thermodynamiques, As(III) devrait être principalement sous forme libre [H_3AsO_4]. Un appauvrissement en As(III) des eaux interstitielles se produit éventuellement menant à une sous-estimation des concentrations mesurées par la technique DGT. L'ajout de la matière organique dans le modèle thermodynamique permet de recentrer les points autour de la pente 1 : 1, ce qui montre l'importance probable jouée par la matière organique dans la spéciation d'As(III). Ainsi, bien que non observée expérimentalement, la formation de complexes As(III) – MOD aurait pu expliquer la faible labilité d'As(III) dans les eaux interstitielles. La comparaison de données obtenues par HPIC-ICP-MS et par modélisation permet de mettre clairement en évidence le phénomène de complexation avec le passage des points au-dessus de la pente 1 : 1 [Figure IV-23 (C)].

Concernant le mois de juillet (intense production de sulfures), la spéciation d'As(III) est dominée par la formation de complexes sulfurés en considérant ou non la matière organique. La forte présence en thiocomposés a pour impact de diminuer la fraction en As(III) libre et/ou cinétiquement labile [Figure IV-23 (B)]. Ces données de modélisation ne permettent pas de rendre compte des données expérimentales correctement : elles maximisent énormément la proportion en composés thioarséniés (Figure IV-24).

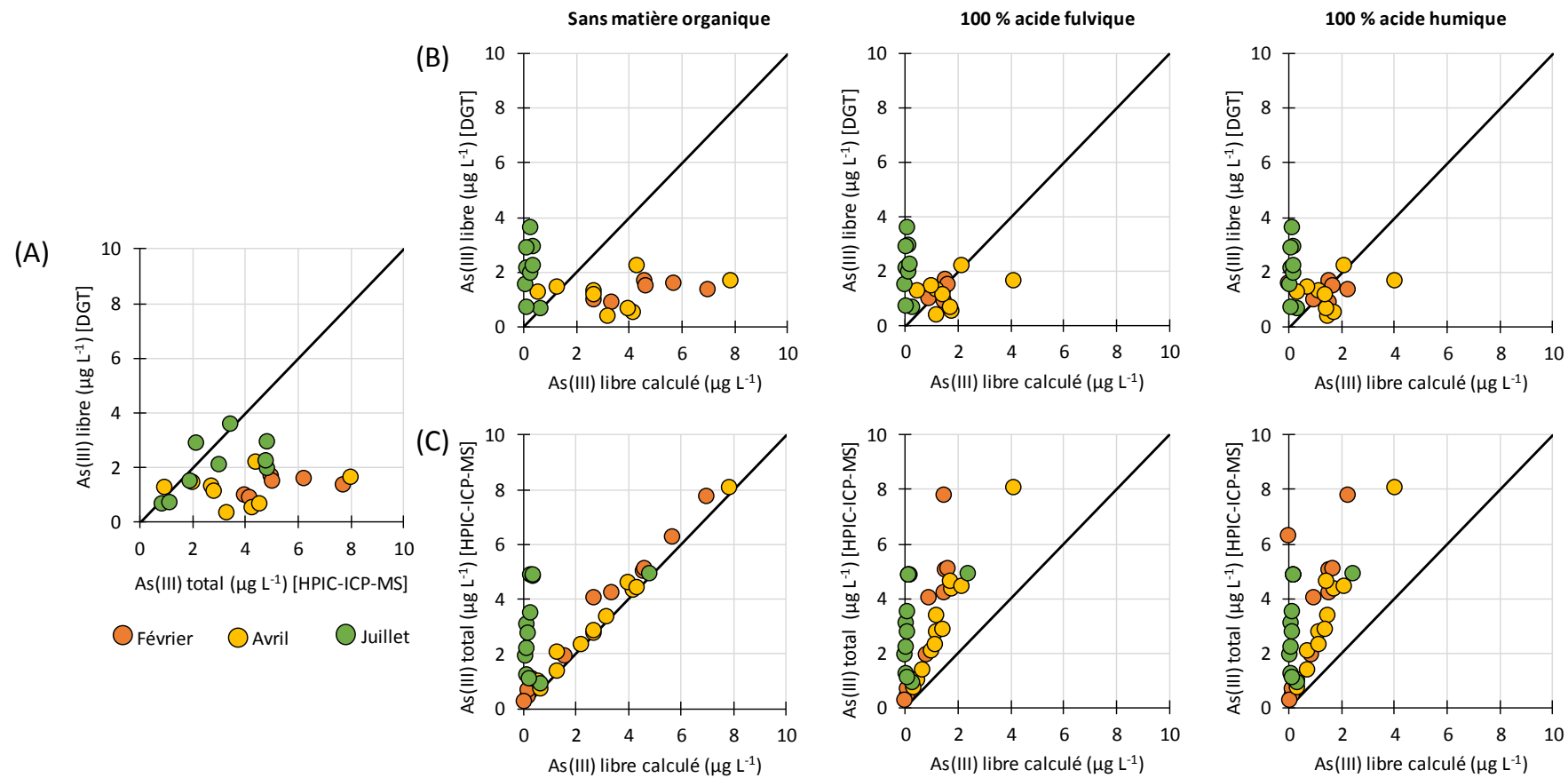


Figure IV-23 : Comparaison graphique de données sur As(III) : (A) les mesures DGT en fonction des mesures HPIC-ICP-MS ; (B) les mesures DGT en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques ; et (C) les mesures HPIC-ICP-MS en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques.

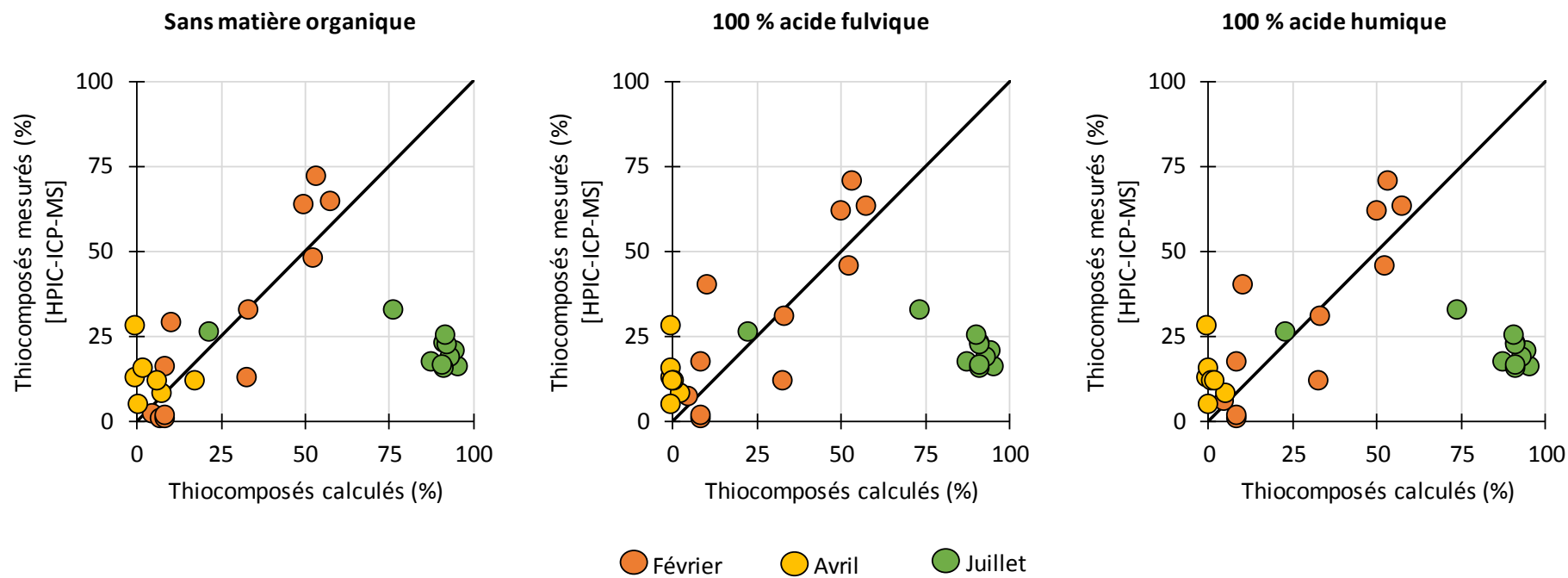


Figure IV-24 : Comparaison graphique de données sur les thiocomposés issus de la modélisation et des mesures effectuées avec le couplage HPIC-ICP-MS.

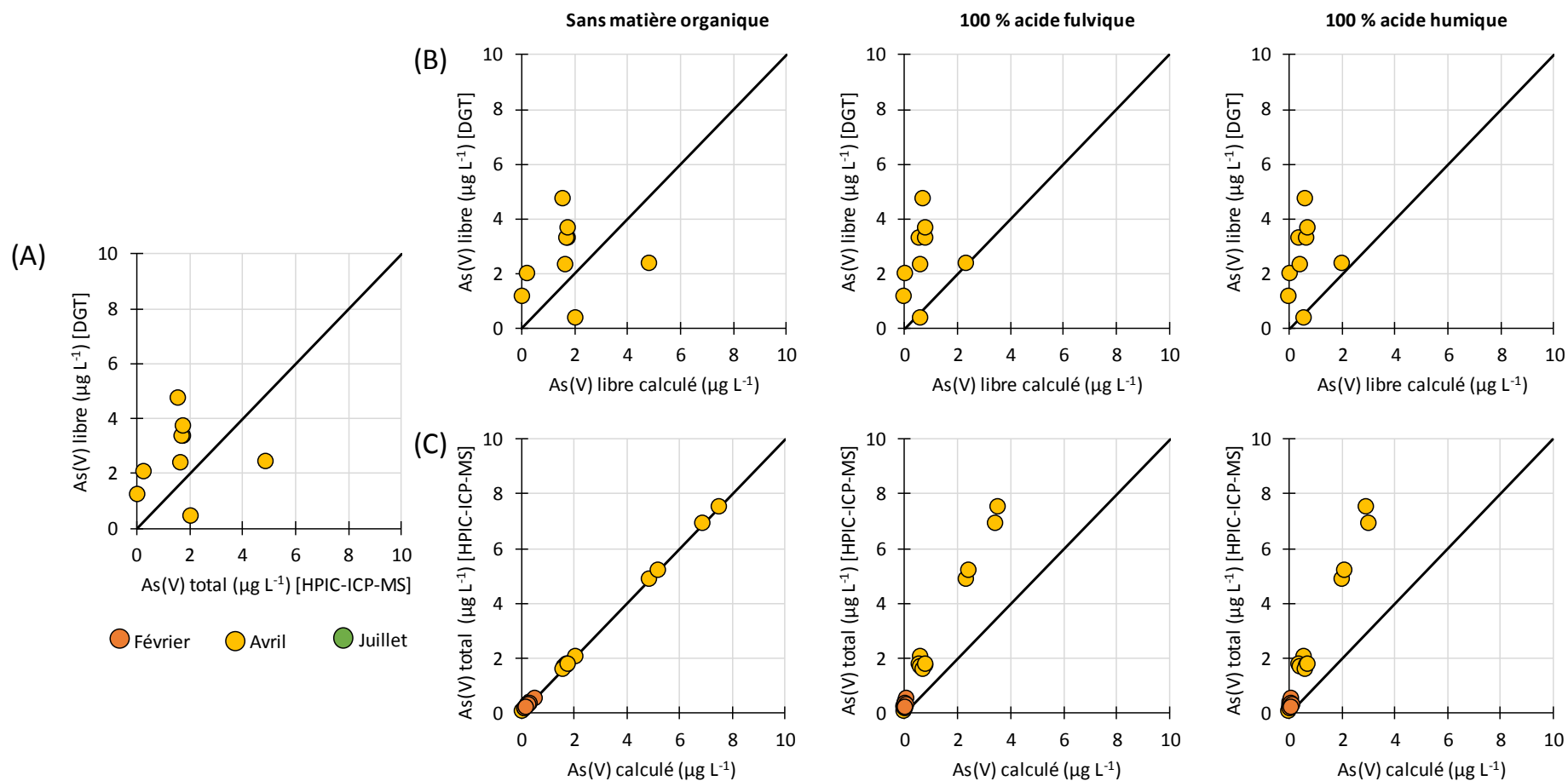


Figure IV-25 : Comparaison graphique de données sur As(V) : (A) les mesures DGT en fonction des mesures HPIC-ICP-MS ; (B) les mesures DGT en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques ; et (C) les mesures HPIC-ICP-MS en fonction des calculs d'équilibre thermodynamiques.

On note également une sous-estimation de la proportion calculée en thiocomposés pour le mois d'avril. Les bases de données ne sont peut-être pas complètement représentatives des espèces thioarseniées détectées dans les eaux interstitielles expliquant ainsi les biais observés.

Des mesures en As(V) libre et/ou cinétiquement labile ont seulement été représentées pour le mois d'avril [seul mois où As(V) est détectée par la technique DGT]. La distribution des points est anormale en présence ou non de matière organique, la plupart se situant au-dessus de la pente 1 : 1 suggérant une surestimation de la concentration en As(V) libre et/ou cinétiquement labile par rapport à As(V) total. L'origine de la surestimation peut être reliée à une désorption plus rapide d'As(V) qu'As(III), ou éventuellement la présence d'As mobilisable majoritairement sous le degré d'oxydation +V, causant un appauvrissement des eaux interstitielles en As(III).

3. Conclusion du chapitre 4

Un suivi saisonnier a permis d'étudier la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome dans les sédiments de la Marque, où leurs teneurs sont proches des valeurs du bruit de fond régional. De nombreuses informations ont été acquises sur la phase particulaire, notamment les constituants susceptibles d'adsorber As(III), As(V) et Cr(III) présents dans les eaux interstitielles. Une forte proportion en As est mobilisable suggérant une forte rétention par des réactions de sorption plutôt qu'un piégeage par co-précipitation. Bien que non clairement identifiées, des interactions sont également possibles avec la MOP, les minéraux carbonatés, hydroxylés, et/ou sulfurés. Cr(III) se trouve fortement associé aux aluminosilicates, et dans une moindre mesure à la MOP. La caractérisation de l'évolution saisonnière de la composition des eaux interstitielles nous a permis d'identifier les sulfures comme composants clé de la dynamique sédimentaire de l'arsenic. La spéciation en phase aqueuse de l'arsenic est marquée par la présence d'As(III), d'As(V) et de composés thioarséniés. Le degré d'oxydation sous lequel se trouve As est fortement lié aux processus de sulfato-réduction par les bactéries. Ces composés thio-arséniés ont été détectés par HPIC-ICP-MS mais mériteraient des recherches complémentaires pour mieux les caractériser. Les processus de sorption, plutôt que la précipitation, semblent être à l'origine de la régulation de la distribution de l'arsenic entre la phase aqueuse et particulaire dans les sédiments de la Marque. L'utilisation de la technique DGT pour réaliser la spéciation redox d'As labile dans les eaux interstitielles nécessiterait des développements complémentaires pour arriver à des informations plus que semi-quantitatives, en raison de l'appauvrissement des eaux interstitielles en As lors du déploiement des sondes. Ces résultats peuvent néanmoins servir qualitativement pour statuer sur le degré d'oxydation

des espèces arséniées mobilisables de la phase particulaire. Enfin, l'étude des mécanismes régulant le degré d'oxydation du chrome n'a pas pu être possible car ce dernier est uniquement présent sous le degré d'oxydation + III. Tout comme l'arsenic, la solubilité de Cr(III) semble être probablement liée aux mécanismes de sorption plutôt que la précipitation.

Références bibliographiques

- Antoniou P, Hamilton J, Koopman B, Jain R, Holloway B, Lyberatos G, *et al.* Effect of temperature and pH on the effective maximum specific growth rate of nitrifying bacteria. *Water Research* 1990; 24: 97-101.
- Berner RA. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* 1970; 268: 1-23.
- Billen G, Dessery S, Lancelot C, Meybeck M. Seasonal and inter-annual variations of nitrogen diagenesis in the sediments of a recently impounded basin. *Biogeochemistry* 1989; 8: 73-100.
- Billon G, Ouddane B, Boughriet A. Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* 2001; 126: 1805-1809.
- Billon G, Ouddane B, Proix N, Desormieres J, Abdelnour Y, Boughriet A. Distribution coefficient and redox behaviour of uranium in Authie Bay (northern France). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2005; 85: 1013-1024.
- Billon G, Ouddane B, Recourt P, Boughriet A. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2002; 55: 167-181.
- Blackburne R, Vadivelu VM, Yuan Z, Keller J. Kinetic characterisation of an enriched *Nitrospira* culture with comparison to *Nitrobacter*. *Water Research* 2007; 41: 3033-3042.
- Böttcher ME, Hetzel A, Brumsack H-J, Schipper A. Sulfur-iron-carbon geochemistry in sediments of the Demerara Rise. *Proc. ODP, Sci. Results.* 207, 2006, pp. 1-23.
- Calace N, Cardellicchio N, Petronio B, Pietrantonio M, Pietroletti M. Sedimentary humic substances in the northern Adriatic sea (Mediterranean sea). *Marine environmental research* 2006; 61: 40-58.
- Canavan RW, Van Cappellen P, Zwolsman JGG, 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. Sulfate reduction and the diagenesis of iron in anoxic marine sediments. Yale University, 1988.
- Charriau A, Lesven L, Gao Y, Leermakers M, Baeyens W, Ouddane B, *et al.* Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 80-90.
- Chen C-W, Kao C-M, Chen C-F, Dong C-D. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 2007; 66: 1431-1440.
- Chen H-F, Yeh P-Y, Song S-R, Hsu S-C, Yang T-N, Wang Y, *et al.* The Ti/Al molar ratio as a new proxy for tracing sediment transportation processes and its application in aeolian events and sea level change in East Asia. *Journal of Asian Earth Sciences* 2013; 73: 31-38.
- Ciffroy P, Nia Y, Garnier JM. Probabilistic Multicompartmental Model for Interpreting DGT Kinetics in Sediments. *Environmental Science & Technology* 2011; 45: 9558-9565.
- Cleveland C, Liptzin D. C:N:P stoichiometry in soil: is there a "Redfield ratio" for the microbial biomass? *Biogeochemistry* 2007; 85: 235-252.

- Cooper DC, Morse JW. Extractability of Metal Sulfide Minerals in Acidic Solutions: Application to Environmental Studies of Trace Metal Contamination within Anoxic Sediments. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 1076-1078.
- Downing JA, McCauley E. The nitrogen: phosphorus relationship in lakes. *Limnology and Oceanography* 1992; 37: 936-945.
- Floroïu RM, Davis AP, Torrents A. Kinetics and Mechanism of As₂S₃(am) Dissolution under N₂. *Environmental Science & Technology* 2004; 38: 1031-1037.
- Gagnon C, Mucci A, Pelletier É. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1995; 59: 2663-2675.
- Gibbon-Walsh K, Salaün P, van den Berg CMG. Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 2010; 662: 1-8.
- Gorny J, Billon G, Lesven L, Dumoulin D, Madé B, Noiriël C. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review. *Science of The Total Environment* 2015; 505: 423-434.
- Grunditz C, Dalhammar G. Development of nitrification inhibition assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. *Water Research* 2001; 35: 433-440.
- Güsewell S. N: P ratios in terrestrial plants: variation and functional significance. *New phytologist* 2004; 164: 243-266.
- Hédouit A. Potentiel d'électrode de platine en épuration biologique des eaux. *Etudes ressources en eau CEMAGREF* 1989; 1.
- Heron G, Crouzet C, Bourg ACM, Christensen TH. Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environmental Science & Technology* 1994; 28: 1698-1705.
- Ho H, Swennen R, Cappuyns V, Vassilieva E, Van Gerven T, Van Tran T. Speciation and Mobility of Selected Trace Metals (As, Cu, Mn, Pb and Zn) in Sediment with Depth in Cam River-Mouth, Haiphong, Vietnam. *Aquatic Geochemistry* 2013; 19: 57-75.
- Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* 1998; 13: 213-233.
- Hunting ER, Kampfraath AA. Contribution of bacteria to redox potential (E_h) measurements in sediments. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2013; 10: 55-62.
- Hyacinthe C, Anschutz P, Carbonel P, Jouanneau JM, Jorissen FJ. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology* 2001; 177: 111-128.
- Ingvorsen K, Zeikus J, Brock T. Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake. *Applied and environmental microbiology* 1981; 42: 1029-1036.
- Jensen DL, Boddum JK, Tjell JC, Christensen TH. The solubility of rhodochrosite (MnCO₃) and siderite (FeCO₃) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry* 2002; 17: 503-511.
- Knowles R. Denitrification. *Microbiological reviews* 1982; 46: 43.
- Köhler SJ, Bosbach D, Oelkers EH. Do clay mineral dissolution rates reach steady state? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2005; 69: 1997-2006.
- Köhler SJ, Dufaud F, Oelkers EH. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2003; 67: 3583-3594.
- Kostka JE, Luther III GW. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994; 58: 1701-1710.
- Lesven L. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique Ecole doctorale des SMRE Université de Lille 1, 2008.

- 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* 2008; 407: 447-459.
- Lippmann F. *Sedimentary carbonate minerals*. Vol 6: Springer Science & Business Media, 2012.
- Lord III CJ, Church TM. The geochemistry of salt marshes: Sedimentary ion diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1983; 47: 1381-1391.
- Loring D. Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil* 1991; 48: 101-115.
- Martins G, Peixoto L, Brito A, Nogueira R. Phosphorus–iron interaction in sediments: can an electrode minimize phosphorus release from sediments? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2014; 13: 265-275.
- Metzger E. Processus de transfert benthique du cadmium dans deux écosystèmes côtiers, la Baie de Sepetiba (Brésil-RJ) et l'Etang de Thau (France-34). Université Paris 7 - Denis Diderot, 2004, pp. pp 250.
- Meyer D, Prien RD, Dellwig O, Waniek JJ, Schulz–Bull DE. Electrode measurements of the oxidation reduction potential in the Gotland Deep using a moored profiling instrumentation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2014; 141: 26-36.
- Meyers PA, Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic geochemistry* 1993; 20: 867-900.
- Middelburg JJ. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 815-828.
- Moore A, Reddy KR. Role of Eh and pH on Phosphorus Geochemistry in Sediments of Lake Okeechobee, Florida. *Journal of Environmental Quality* 1994; 23: 955-964.
- Morse JW, Luther III GW. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 3373-3378.
- Müller B, Wang Y, Dittrich M, Wehrli B. Influence of organic carbon decomposition on calcite dissolution in surficial sediments of a freshwater lake. *Water Research* 2003; 37: 4524-4532.
- Müller G, Yahya A, Gentner P. Die Schwermetallbelastung der Sedimente des Neckars und seiner Zuflüsse: Bestandsaufnahme 1990 und Vergleich mit früheren Untersuchungen: Institut für Sedimentforschung Universität Heidelberg, 1993.
- Nriagu J, Beaubien S, Blowes D. Chemistry of chromium in lakes. *Environmental Reviews* 1993; 1: 104-120.
- Peiffer S, Klemm O, Pecher K, Hollerung R. Redox measurements in aqueous solutions—a theoretical approach to data interpretation, based on electrode kinetics. *Journal of Contaminant Hydrology* 1992; 10: 1-18.
- Peng Y, Zhu G. Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied microbiology and biotechnology* 2006; 73: 15-26.
- Plewa K, Meggers H, Kuhlmann H, Freudenthal T, Zabel M, Kasten S. Geochemical distribution patterns as indicators for productivity and terrigenous input off NW Africa. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 2012; 66: 51-66.
- Prygiel É. Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau: application au bassin Artois-Picardie. Lille 1, 2013.
- Prygiel E, Superville PJ, Dumoulin D, Lizon F, Prygiel J, Billon G. On biogeochemistry and water quality of river canals in Northern France subject to daily sediment resuspension due to intense boating activities. *Environmental Pollution* 2015; 197: 295-308.

- Qian X, Mester T, Morgado L, Arakawa T, Sharma ML, Inoue K, *et al.* Biochemical characterization of purified OmcS, a c-type cytochrome required for insoluble Fe(III) reduction in *Geobacter sulfurreducens*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* 2011; 1807: 404-412.
- Quinlan AV. Optimum temperature shift for *Nitrobacter winogradskyi* : Effect of dissolve oxygen and nitrate concentrations. *Water Research* 1986; 20: 611-617.
- Rickard D. The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2006; 70: 5779-5789.
- Rickard DT. Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperature. *Am J Sci* 1975; 275: 636-652.
- Rozalen M, Huertas FJ, Brady PV. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2009; 73: 3752-3766.
- Rudd JWM, Kelly CA, Furutani A. The role of sulfate reduction in long term accumulation of organic and inorganic sulfur in lake sediments1. *Limnology and Oceanography* 1986; 31: 1281-1291.
- Ruiz-Fernández AC, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, Soto-Jiménez M, Páez-Osuna F. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution* 2002; 118: 365-377.
- Rutten A, de Lange GJ. Sequential extraction of iron, manganese and related elements in S1 sapropel sediments, eastern Mediterranean. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 2003; 190: 79-101.
- Salaün P, Planer-Friedrich B, van den Berg CMG. Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta* 2007; 585: 312-322.
- Schippers A, Jørgensen BB. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2001; 65: 915-922.
- Schneider RR, Price B, Müller PJ, Kroon D, Alexander I. Monsoon related variations in Zaire (Congo) sediment load and influence of fluvial silicate supply on marine productivity in the east equatorial Atlantic during the last 200,000 years. *Paleoceanography* 1997; 12: 463-481.
- Schoonen MAA, Barnes HL. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: I. Nucleation of FeS₂ below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991; 55: 1495-1504.
- Stefánsson A, Arnórsson S, Sveinbjörnsdóttir ÁE. Redox reactions and potentials in natural waters at disequilibrium. *Chemical Geology* 2005; 221: 289-311.
- Sterckeman T, Douay F, Baize D, Fourrier H, Proix N, Schwartz C, *et al.* Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science* 2006; 57: 392-410.
- Sterckeman T, Douay F, Fourrier H, Proix N. Référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas de Calais. Rapport final et annexes. Arras 2002.
- Sun M-Y, Dai J. Relative influences of bioturbation and physical mixing on degradation of bloom-derived particulate organic matter: Clue from microcosm experiments. *Marine Chemistry* 2005; 96: 201-218.
- Tuncer G, Tuncel G, Balkas TI. Evolution of Metal Pollution in the Golden Horn (Turkey) Sediments Between 1912 and 1987. *Marine pollution bulletin* 2001; 42: 350-360.
- Urban N, Ernst K, Bernasconi S. Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1999; 63: 837-853.

- Vairavamurthy A, Zhou W, Eglinton T, Manowitz B. Sulfonates: a novel class of organic sulfur compounds in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994; 58: 4681-4687.
- Vershinin AV, Rozanov AG. The platinum electrode as an indicator of redox environment in marine sediments. *Marine Chemistry* 1983; 14: 1-15.
- Viers J, Dupré B, Gaillardet J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of The Total Environment* 2009; 407: 853-868.
- Watson PG, Frickers PE, Goodchild CM. Spatial and seasonal variations in the chemistry of sediment interstitial waters in the Tamar Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1985; 21: 105-119.
- Xing L, Beauchemin D. Chromium speciation at trace level in potable water using hyphenated ion exchange chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry with collision/reaction interface. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25: 1046-1055.
- Zan F, Huo S, Xi B, Su J, Li X, Zhang J, *et al.* A 100 year sedimentary record of heavy metal pollution in a shallow eutrophic lake, Lake Chaohu, China. *Journal of Environmental Monitoring* 2011; 13: 2788-2797.
- Zhang H, Davison W, Knight B, McGrath S. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environmental Science & Technology* 1998; 32: 704-710.

Conclusion générale et perspectives de recherche

Conclusion générale et perspectives de recherche

Le projet REOSED a pour objectif de progresser sur la compréhension du comportement de l'arsenic et du chrome – deux éléments traces sensibles aux variations redox – dans les sédiments fluviaux contraints par de forts gradients redox principalement liés aux processus diagénétiques. Cette étude a la particularité de s'intéresser, à travers une approche basée sur des observations naturalistes, aux paramètres forçant les changements de spéciation redox de ces deux éléments traces dont le degré d'oxydation conditionne leur mobilité.

Des outils de spéciation ont été spécialement développés pour permettre de suivre la dynamique des éléments traces d'intérêt en considérant les contraintes inhérentes à la matrice sédimentaire : échantillons anoxiques et complexes, faible volume échantillonné, concentration des analytes de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$, etc. Deux outils de spéciation opérationnels ont été développés pour la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic (Gorny et al., 2015b ; Gorny et al., 2015c), chacun d'entre eux apportant des informations spécifiques : (i) le couplage HPIC-ICP-MS peut révéler la présence de nombreuses espèces arséniées *i.e.* As(III), As(V), DMMA^V, MMAA^V et des thiocomposés (bien que non caractérisés précisément) ; et (ii) la technique DGT, quant à elle, donne des informations sur la fraction labiles des espèces arséniées inorganiques. Le développement analytique autour de la spéciation en phase aqueuse du chrome n'a permis que la mise au point d'une méthode HPIC-ICP-MS semi-quantitative malgré trois changements de conditions chromatographiques. Par manque de temps, cette méthode chromatographique a été utilisée qualitativement pour statuer sur le degré d'oxydation du chrome.

Une étude naturaliste a ensuite été réalisée en 2014 sur les sédiments fluviaux de la Marque (Marcq-en-Barœul, région Nord-Pas-de-Calais), découpée en quatre campagnes espacées de 3 à 4 mois. Une stratégie analytique a été mise en œuvre pour obtenir, pour la phase aqueuse, la distribution verticale et temporelle de plusieurs paramètres physico-chimiques incluant les mesures de spéciation. L'interprétation des données géochimiques, renforcée par l'utilisation de calculs thermodynamiques, révèle quelques points clés sur la dynamique sédimentaire de l'arsenic et du chrome.

Ainsi, à partir de notre approche expérimentale, le premier point préliminaire à l'interprétation des données a été de réfléchir sur la signification même de la mesure du potentiel redox et

comment l'insérer dans le logiciel de calculs d'équilibre thermodynamiques. Il est rapidement apparu que les valeurs mesurées ne sont pas forcément représentatives d'un couple redox à l'équilibre satisfaisant la relation de Nernst mais plutôt d'un potentiel mixte en présence de systèmes lents (hors équilibre). De ce fait, la prise en compte des valeurs de potentiel redox pour prédire la spéciation d'As et de Cr n'apparaît pas comme réaliste, sachant que notre système à l'interface « sédiment/eau de surface » n'est probablement pas à l'équilibre mais plutôt dans un état stationnaire. Cela conforte l'idée de travailler d'un point de vue expérimental avec les outils adaptés tels que le couplage HPIC-ICP-MS et la technique DGT.

Le chrome est présent uniquement sous la forme réduite Cr(III) rendant difficile l'évaluation des paramètres forçant les interconversions redox entre Cr(III) et Cr(VI). Les aluminosilicates sont la principale source d'apport en chrome particulaire, ce qui coïncide avec le fait que la Marque est un milieu faiblement contaminé. Sa distribution entre la phase aqueuse et particulaire est probablement liée aux processus de sorption / désorption avec la matière organique particulaire et/ou les minéraux hydroxylés, carbonatés et soufrés caractérisés par un $pH_{PZC} < 7$. La précipitation du chrome est en effet peu probable sous forme de $Cr^{III}(OH)_3$, de Cr_2O_3 (eskolaite) et de $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ (chromite) d'après les calculs thermodynamiques, que l'on considère ou non la présence de la matière organique dissoute.

Concernant l'arsenic, cet élément est présent uniquement sous des formes inorganiques dans les eaux interstitielles de la Marque : As(III), As(V) et espèces thioarséniées. L'évolution de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic dépend de la production en S(-II) dissous par les bactéries sulfato-réductrices : la présence d'As(V) est importante en absence de S(-II), et inversement. Le rôle des espèces thioarséniées n'est pas actuellement bien compris car elles ne sont pas caractérisées finement. La phase solide contient une importante fraction en As échangeable suggérant, en plus de la sous-saturation en orpiment (As_2S_3) mise en évidence par calculs d'équilibre thermodynamiques, que les processus de sorption régulent la distribution de l'arsenic entre les différentes phases du compartiment sédimentaire. Les phases solides potentielles pouvant sorber l'arsenic (As(V)) sont : la calcite, la matière organique particulaire et/ou minéraux hydroxylés et phosphatés avec un $pH_{PZC} > 7$. En revanche, aucune connexion claire n'a été établie entre les dynamiques sédimentaires de l'arsenic, du fer et du manganèse. Finalement, dans le cadre de la gestion des déchets, des sols ou de sédiments contaminés à destination de l'Andra et la région Nord-Pas-de-Calais, une attention particulière doit donc être portée sur le niveau de production des sulfures dans les sédiments fluviaux et les sols puisque la réduction de l'arsenic tend à accroître sa mobilité et sa toxicité.

Ce travail ouvre plusieurs pistes et perspectives d'études. Tout d'abord, des problèmes analytiques ont été rencontrés lors des analyses de spéciation en phase aqueuse du chrome en utilisant le couplage HPIC-ICP-MS : le scindement du pic de Cr(III) en présence de carbonates peut être à l'origine de pics interférant avec Cr(VI). Eliminer Cr(III) des eaux interstitielles avec une cartouche échangeuse de cations pourrait être une alternative intéressante avant l'injection. Cela permettrait d'obtenir une mesure indirecte de la spéciation du chrome.

Ensuite, la présence des chlorures n'interfère pas avec les mesures de spéciation en phase aqueuse de l'arsenic, ce qui permet d'étendre le champ d'application du couplage HPIC-ICP-MS à des matrices estuariennes ou marines. Cependant, cet outil de spéciation n'apporte pas d'information structurale sur les espèces thioarséniées. Parvenir à cet objectif serait possible en couplant le système chromatographique à un second système de détection comme l'ESI-MS (ElectroSpray Ionization – Mass Spectrometry) permettant une étude des fragments moléculaires.

Optimiser les mesures de spéciation redox de l'arsenic dans les sédiments fluviaux par la technique DGT nécessiterait : (i) la création d'abaques pour chaque résine tenant compte de la présence d'espèces compétitrices notamment les phosphates ; (ii) de choisir la résine la moins interférée ou de créer une résine avec un polymère à empreinte sélective uniquement aux espèces arséniées ; et (iii) de contrôler le régime de relargage de la phase solide pour optimiser le temps de déploiement des sondes DGT. Ces optimisations permettront une meilleure évaluation des concentrations en espèces arséniées libres et/ou leur suivi cinétique dans les eaux interstitielles.

Concernant la modélisation, la connaissance de la spéciation de l'arsenic et du chrome n'est pas nécessairement évident en raison d'un manque de constantes thermodynamiques dans les bases de données proposées avec le logiciel Visual Minteq 3.0. D'importants efforts expérimentaux devraient être menés sur les processus de complexation avec la matière organique, les interactions arsenic – sulfures, etc.

Pour finir, il serait intéressant de déterminer la cinétique de réduction d'As(V) et de Cr(VI) dans des eaux modèles en laboratoire, mais également pour des eaux interstitielles naturelles provenant de sédiments fluviaux avec des caractéristiques différentes car le suivi saisonnier du comportement d'As et de Cr n'a pas permis de donner une vue dynamique des interconversions redox.

Annexes

Annexes

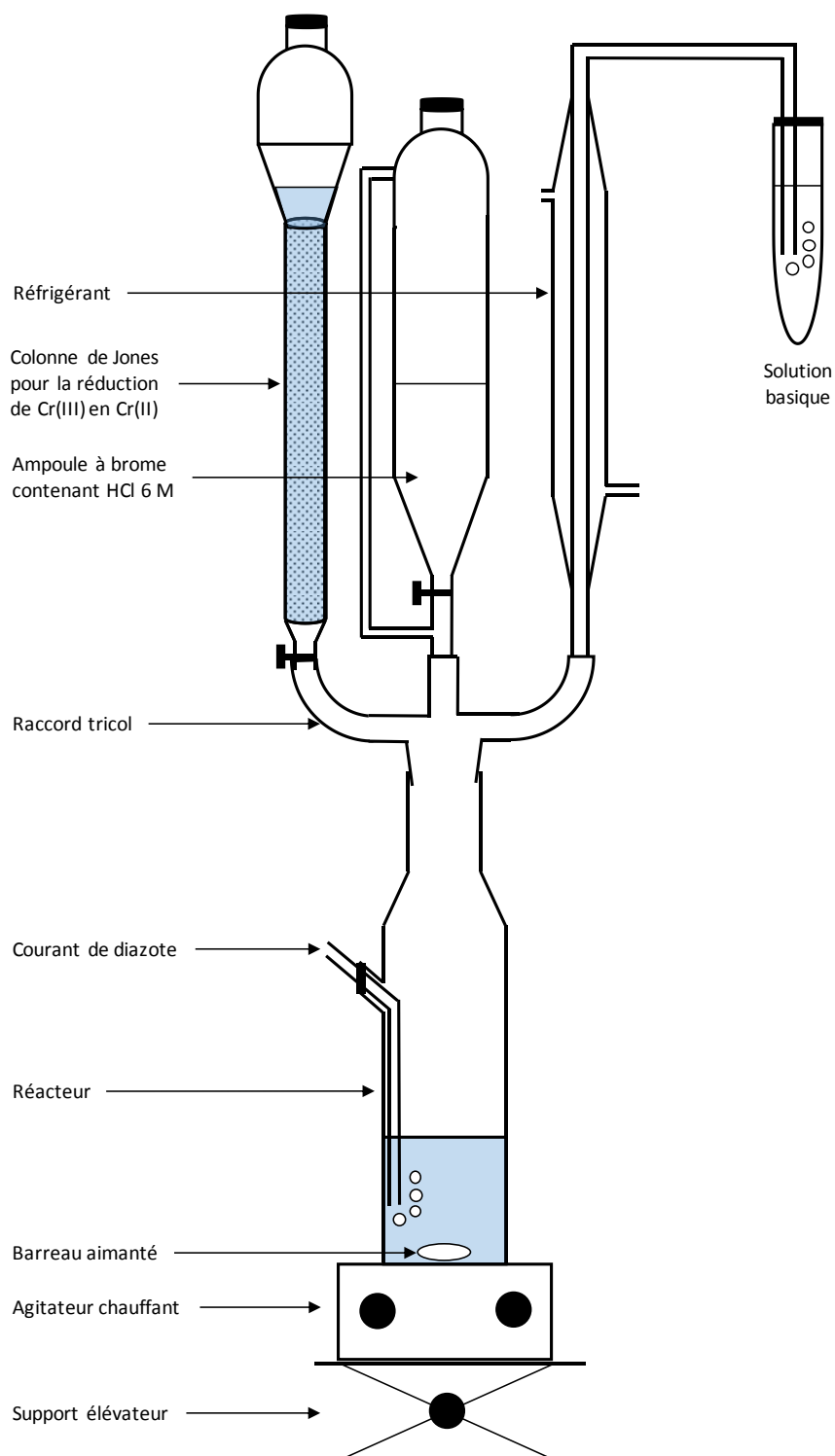


Figure A-1 : Dispositif d'extraction des AVS et CRS

Tableau A-1 : distribution granulométrique des particules sédimentaires de la Marque en fonction de la profondeur. Les analyses granulométriques ont été réalisées sur une carotte sédimentaire de la campagne de février 2014.

<63 μm	63-250 μm	250-2000 μm	profondeur
%	%	%	cm
86	11	3	-0,5
88	10	2	-1,5
88	8	3	-2,5
88	9	3	-3,5
89	8	2	-4,5
86	10	4	-5,5
83	12	4	-7
84	12	3	-9
83	13	4	-11
76	15	9	-13
86	11	3	-15
87	10	3	-17

Tableau A-2 : Composition élémentaire des particules sédimentaires en fonction de la profondeur. Les analyses ont été réalisées à l'aide de différentes carottes sédimentaires comme l'illustre le code couleur situé sous le tableau, Abréviations : asc : extraction à l'ascorbate ; AVS : Acid Volatile Sulfides ; COP : Carbone Organique Particulaire ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; dith : extraction à la dithionite ; NOP : Azote Organique Particulaire.

As mg kg ⁻¹	AVS g kg ⁻¹	Al g kg ⁻¹	Al-HCl g kg ⁻¹	Ba g kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	CRS g kg ⁻¹	Fe total g kg ⁻¹	Fe-asc g kg ⁻¹	Fe-dith g kg ⁻¹	Fe-HCl g kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Mg g kg ⁻¹	profondeur cm
10,5	1,2	56,5	2,0	0,37	24,2	86,5	0,64	35,6	0,6	3,0	5,2	17,0	7,2	-0,5
11,8	1,5	59,9	2,2	0,37	25,1	93,1	0,67	39,7	1,4	4,8	5,9	17,6	7,8	-1,5
11,5	1,6	59,5	2,2	0,36	24,7	92,1	0,64	39,6	1,1	3,6	6,2	17,1	7,9	-2,5
12,0	1,5	63,8	2,0	0,36	26,3	98,4	0,58	41,8	0,7	3,3	5,7	18,5	8,5	-3,5
13,5	1,4	66,1	2,3	0,36	25,4	109,6	0,74	43,9	1,0	3,7	6,4	18,6	8,8	-4,5
10,1	1,2	58,2	3,2	0,37	25,7	98,8	0,72	41,1	1,6	6,8	7,2	18,0	8,5	-5,5
10,9	1,2	56,9	6,7	0,38	30,4	88,2	0,59	36,2	1,6	5,3	6,9	17,2	7,7	-7
10,6	0,6	55,2	3,0	0,37	26,8	91,9	0,42	33,1	1,0	5,8	8,4	16,9	7,2	-9
11,7	0,9	61,8	2,3	0,39	32,1	103,7	0,61	37,7	0,6	4,7	6,4	18,5	8,3	-11
10,3	1,2	52,3	3,0	0,39	27,6	88,4	0,56	31,6	0,3	5,0	5,5	15,8	6,9	-13
10,1	1,4	56,6	2,1	0,40	28,5	92,3	0,65	34,1	0,8	4,6	5,9	17,8	7,3	-15
9,3	1,6	50,1	3,4	0,42	26,4	83,5	1,70	30,1	0,4	4,6	4,9	16,2	6,1	-17

Mn tot g kg ⁻¹	Mn asc g kg ⁻¹	Mn dith g kg ⁻¹	Mn HCl g kg ⁻¹	Ti g kg ⁻¹	COP g kg ⁻¹	CIP g kg ⁻¹	NOP g kg ⁻¹	S g kg ⁻¹	P g kg ⁻¹	P-NaOH g kg ⁻¹	P-HCl g kg ⁻¹	Sr g kg ⁻¹	profondeur cm
0,4	0,04	0,15	0,08	4,4	42,8	6,4	4,2	2,31	5,1	0,81	0,55	0,12	-0,5
0,4	0,04	0,11	0,08	4,5	51,9	5,8	5,2	2,91	3,6	0,42	0,49	0,12	-1,5
0,4	0,03	0,07	0,10	4,3	59,9	5,2	6,3	3,37	4,0	0,57	0,57	0,12	-2,5
0,3	0,03	0,05	0,07	4,6	60,0	6,1	6,7	3,85	3,8	0,51	0,49	0,12	-3,5
0,3	0,03	0,05	0,07	4,6	60,1	8,7	6,7	5,03	3,6	0,55	0,48	0,11	-4,5
0,3	0,03	0,09	0,09	4,5	62,0	6,6	7,0	6,14	2,8	0,52	0,46	0,12	-5,5
0,3	0,04	0,09	0,10	4,3	53,3	8,2	5,9	3,68	2,7	0,52	0,33	0,13	-7
0,3	0,02	0,08	0,11	4,3	49,9	8,4	5,3	4,81	4,0	1,11	0,39	0,12	-9
0,3	0,03	0,07	0,08	4,8	63,3	9,6	7,0	8,37	3,7	1,04	0,59	0,13	-11
0,3	0,03	0,10	0,08	4,2	45,1	8,2	4,7	6,72	7,1	0,79	0,68	0,12	-13
0,4	0,04	0,10	0,10	4,7	42,7	8,1	4,3	2,91	3,8	0,92	0,67	0,12	-15
0,3	0,04	0,09	0,08	4,2	37,4	8,7	4,2	3,48	4,1	0,64	0,54	0,12	-17

Campagnes :

Février 2014

Juillet 2014

Octobre 2014

Tableau A-3 : Évolution verticale des teneurs en AVS, CRS et valeurs des rapports AVS/CRS, DOS et DOP dans les sédiments de la Marque. Les teneurs en métaux réactifs (extraction HCl 1 M) sont également présentées. Les analyses ont été réalisées sur une carotte sédimentaire de la campagne d'octobre 2014. Abréviations : AVS : Acid Volatile Sulfides ; CRS : Chromium Reducible Sulfur ; DOP : Degree Of Pyritization ; DOS : Degree Of Sulfidization.

Fe-HCl	Cd-HCl	Cu-HCl	Co-HCl	Ni-HCl	Pb-HCl	Zn-HCl	AVS		CRS		AVS/CRS	DOS	DOP	profondeur
mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg S kg ⁻¹	mg Fe kg ⁻¹	mg S kg ⁻¹	mg Fe kg ⁻¹	% (calculés par rapport au fer)			cm
5235	1,9	6,7	1,6	2,1	35	208	1276	2227	636	555	4,0	48	10	-0,5
5885	2,1	8,5	1,9	2,4	40	218	1569	2739	674	588	4,6	51	9	-1,5
6244	2,1	8,9	2,0	1,8	37	190	1640	2862	638	557	5,1	50	8	-2,5
5740	1,9	6,0	2,0	1,2	34	169	1512	2638	583	508	5,1	50	8	-3,5
6357	2,1	8,3	2,2	2,1	39	175	1398	2439	740	646	3,7	44	9	-4,5
7254	2,5	11,0	2,6	2,4	43	202	1223	2135	719	628	3,4	35	8	-5,5
6909	2,3	7,9	2,5	2,6	45	185	1200	2093	590	515	4,0	35	7	-7
8414	2,8	5,9	2,8	3,7	52	217	560	977	421	367	2,6	15	4	-9
6432	2,1	6,0	2,2	2,2	40	170	935	1631	611	533	3,0	31	8	-11
5504	1,9	5,9	1,8	1,5	37	171	1197	2090	563	491	4,2	43	8	-13
5880	2,2	4,5	1,9	2,1	39	204	1438	2510	654	570	4,4	47	9	-15
4920	1,7	4,9	1,7	1,2	32	169	1637	2857	1720	1501	1,9	67	23	-17

Tableau A-4 : teneurs en As obtenues en fonction de la profondeur pour la procédure d'extraction séquentielle dédiée à l'arsenic.

As-Etape 1 mg kg ⁻¹	As-Etape 2 mg kg ⁻¹	As-résiduel mg kg ⁻¹	profondeur cm
3,6	0,8	2,2	-0,5
4,3	0,8	2,8	-1,5
4,5	0,8	2,5	-2,5
4,9	0,8	2,4	-3,5
4,4	0,8	2,3	-4,5
3,3	0,8	2,5	-5,5
5,2	0,8	3,1	-7
3,8	0,6	2,2	-9
4,0	0,6	2,3	-11
2,4	0,5	1,2	-13
4,2	0,7	2,0	-15
5,5	2,9	2,2	-17

Tableau A-5 : teneurs en Cr obtenues en fonction de la profondeur pour la procédure d'extraction séquentielle dédiée au chrome.

Cr-Etape 1 mg kg ⁻¹	Cr-Etape 2 mg kg ⁻¹	Cr-Etape 3 mg kg ⁻¹	Cr-résiduel mg kg ⁻¹	profondeur cm
0,3	5,5	15,9	85,3	-0,5
0,2	5,5	11,9	63,5	-1,5
0,3	5,7	14,3	70,2	-2,5
0,3	5,5	11,7	62,3	-3,5
0,3	6,7	8,6	41,0	-4,5
0,3	8,1	13,3	48,4	-5,5
0,3	9,2	15,3	53,4	-11
0,3	6,5	8,2	37,4	-13

Tableau A-6 : Évolution verticale des valeurs de potentiel redox (vs électrode normal à hydrogène) dans les sédiments de la Marque.

Février		Avril		Juillet		Octobre	
Eh mV	profondeur cm	Eh mV	profondeur cm	Eh mV	profondeur cm	Eh mV	profondeur cm
413,6	1	154	1	603	1	406	1
207	0	116	-1	282	-0,5	366	-0,5
76	-1	111	-2	55	-1,5	-39	-1,5
31,8	-2	101	-3	-13	-2,5	-70	-2,5
49	-3	106	-4	-28	-3,5	-83	-3,5
29	-4	72	-5	-30	-4,5	-78	-4,5
21	-5	64	-6	-30	-5,5	-100	-5,5
22	-6	64	-7	3	-6,5	-109	-6,5
29	-7	74	-8	-30	-7,5	-108	-7,5
30	-8	65	-9	-36	-8,5	-107	-8,5
44	-9	66	-10	-53	-9,5	-96	-9,5
48	-10	60	-11	-50	-10,5	-107	-10,5
32	-11	36	-12	-65	-11,5	-99	-11,5
22	-12	28	-13	-80	-12,5	-105	-12,5
19	-13	20	-14	-88	-13,5	-96	-13,5
6	-14	36	-15	-91	-14,5	-86	-14,5
17	-15	16	-16	-85	-15,5	-75	-15,5
33	-16	-28	-17	-64	-16,5	-55	-16,5
35	-17	-51	-18	-64	-17,5	-74	-17,5
21	-18	-65	-19	-45	-18,5	-79	-18,5
10	-19	-71	-20	-49	-19,5	-109	-19,5
32	-20	-71	-21	-57	-20,5	n.d.	n.d.

Tableau A-7: Évolution verticale des valeurs de pH dans les sédiments de la Marque.

Février		Mai		Juillet		Octobre	
pH	profondeur cm	pH	profondeur cm	pH	profondeur cm	pH	profondeur cm
8,08	1	7,89	1	8,04	1	8	1
7,9	0	7,53	-1	7,48	0	7,75	-0,5
8,04	-1	7,44	-2	7,34	-1	7,56	-1,5
7,96	-2	7,46	-3	7,29	-2	7,42	-2,5
7,93	-3	7,22	-4	7,17	-3	7,25	-3,5
7,8	-4	7,19	-5	7,1	-4	7,24	-4,5
7,71	-5	7,07	-6	7,06	-5	7,16	-5,5
7,64	-6	7,02	-7	7,05	-6	7,17	-6,5
7,58	-7	6,96	-8	7,07	-7	7,18	-7,5
7,44	-8	6,93	-9	7,02	-8	7,12	-8,5
7,34	-9	6,79	-10	7,08	-9	7,12	-9,5
7,29	-10	6,75	-11	7	-10	7,1	-10,5
7,19	-11	6,81	-12	7,06	-11	7,12	-11,5
7,08	-12	6,78	-13	7,05	-12	7,07	-12,5
7,06	-13	6,76	-14	7	-13	7,07	-13,5
6,99	-14	6,76	-15	7,04	-14	7,06	-14,5
6,96	-15	6,75	-16	7,05	-15	7,06	-15,5
7	-16	6,75	-17	7,07	-16	7,04	-16,5
6,96	-17	6,74	-18	7,09	-17	7,05	-17,5
6,97	-18	6,74	-19	7,08	-18	7,06	-18,5
7	-19	6,76	-20	7,08	-19	7,13	-19,5
6,96	-20	6,75	-21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Tableau A-8 : Évolution verticale de la composition chimique des eaux interstitielles en février et avril 2015.

	Alcalinité mmol L ⁻¹ d'HCl ajouté	COD mg L ⁻¹	As µg L ⁻¹	Ca mg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹	Cr µg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	Mn mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ mg L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	Si(OH) ₄ mg L ⁻¹	HS ⁻ labile mg L ⁻¹	profondeur cm
Février	n.d.	n.d.	0,61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1
	3,0	101,7	9,15	188,5	55,5	0,80	6,7	9,5	17,9	1,15	45,0	1,3	1,75	0,90	1,8	1,35	14,1	0,49	-0,5
	3,7	144,6	6,55	218,0	56,2	0,70	17,8	10,2	19,7	1,64	41,3	2,7	2,85	0,93	3,1	1,44	17,3	0,55	-1,5
	0,0	109,9	5,62	206,7	53,1	1,50	20,2	10,8	18,4	1,39	36,8	n.d.	1,40	1,57	3,2	2,08	16,4	0,30	-2,5
	9,3	91,0	5,69	182,5	53,0	2,54	10,7	11,3	16,3	0,81	44,3	9,0	0,24	1,96	2,0	3,10	14,0	0,30	-3,5
	7,8	68,2	4,34	163,2	51,0	2,49	1,4	11,0	14,6	0,40	27,3	n.d.	3,60	2,26	19,0	3,14	11,7	0,36	-4,5
	11,4	42,8	3,86	169,0	43,6	1,41	5,2	12,3	15,6	0,56	41,6	20,6	1,19	1,99	4,4	11,18	13,1	0,43	-5,5
	21,3	16,5	2,59	196,2	40,7	2,00	10,0	13,8	18,7	0,67	36,7	28,6	0,92	2,92	11,6	6,55	15,8	0,38	-7
	40,5	12,0	2,15	218,8	34,2	1,06	12,5	16,5	21,3	0,57	40,7	40,9	0,42	2,32	14,5	n.d.	18,2	0,39	-9
	40,5	13,2	2,19	208,0	33,1	1,10	8,7	18,5	21,3	1,07	33,4	39,4	2,44	2,70	23,7	n.d.	19,9	0,37	-11
	49,9	13,3	1,72	183,9	37,1	1,55	9,0	19,2	20,0	0,82	40,0	30,3	0,49	3,28	14,4	n.d.	21,2	0,4	-13
	42,0	14,4	0,94	165,6	34,3	2,19	3,2	17,9	20,6	0,78	40,9	20,9	0,61	3,02	10,7	n.d.	21,2	0,34	-15
	26,0	13,0	1,03	154,7	34,2	1,26	2,7	17,1	20,9	0,53	32,5	20,4	0,38	2,22	3,1	n.d.	20,9	0,34	-17
Avril	n.d.	n.d.	0,71	n.d.	n.d.	0,21	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1
	8,2	36,6	6,01	147,9	91,0	0,00	1,0	11,7	13,3	0,14	47,4	4,4	0,47	1,10	13,2	3,8	8,1	< 0,05	-0,5
	10,0	60,8	6,00	147,6	87,0	0,00	1,5	11,6	12,9	0,16	44,5	6,8	0,30	1,48	5,2	1,1	9,7	< 0,05	-1,5
	13,1	73,7	5,41	167,6	81,8	0,16	2,1	12,6	14,4	0,23	45,9	10,0	3,07	1,56	1,3	2,0	11,5	0,13	-2,5
	12,9	51,4	5,90	182,2	75,7	1,71	1,6	14,1	15,4	0,37	46,7	9,8	0,00	1,54	3,3	2,0	12,0	0,01	-3,5
	9,3	30,9	6,61	213,0	62,0	0,70	4,3	17,1	18,0	0,50	76,4	15,6	0,00	1,78	2,2	0,8	12,8	0,01	-4,5
	7,1	22,9	8,02	207,9	58,6	0,27	6,2	18,1	17,5	0,52	69,7	22,6	1,67	1,98	1,9	0,2	12,9	0,09	-5,5
	9,3	22,7	9,32	260,8	47,5	0,40	12,9	19,5	22,6	0,77	62,2	28,5	1,02	2,02	3,8	0,2	15,5	0,24	-7
	18,8	19,6	9,76	294,4	39,8	0,92	9,5	23,7	28,0	0,83	80,3	30,8	0,00	2,19	6,4	0,5	17,4	0,44	-9
	16,0	17,4	9,95	308,1	35,4	0,95	7,8	27,2	30,4	1,13	92,7	37,4	0,00	2,18	8,0	0,2	19,0	0,47	-11
	20,4	18,6	7,82	311,0	33,7	1,14	3,8	27,5	32,4	1,13	107,9	42,3	0,36	2,51	7,5	0,1	19,5	< 0,09	-13
	16,8	20,9	6,53	283,9	32,9	1,35	6,7	27,9	28,5	0,84	104,1	37,7	1,17	2,72	8,6	0,2	18,9	< 0,09	-15
	13,3	12,5	3,80	317,0	32,6	1,65	9,8	29,7	32,1	0,89	107,0	24,3	0,15	2,65	12,5	n.d.	19,8	< 0,09	-17

Tableau A-9 : Évolution verticale de la composition chimique des eaux interstitielles en juillet et octobre 2015.

	Alcalinité mmol L ⁻¹ d'HCl ajouté	COD mg L ⁻¹	As µg L ⁻¹	Ca mg L ⁻¹	Cl ⁻ mg L ⁻¹	Cr µg L ⁻¹	Fe mg L ⁻¹	K mg L ⁻¹	Mg mg L ⁻¹	Mn mg L ⁻¹	Na mg L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg L ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg L ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ mg L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg L ⁻¹	Si(OH) ₄ mg L ⁻¹	HS labile mg L ⁻¹	profondeur cm
Juillet	3,2	n.d.	2,20	n.d.	n.d.	n.d.	0,14	n.d.	9,9	0,07	38,9	1,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,0	< 0,05	1
	6,8	15,4	4,25	105,7	68,19	0,58	0,36	15,3	12,8	0,26	38,9	9,3	1,28	3,54	7,9	4,74	13,2	0,15	-0,5
	7,5	14,9	3,87	138,7	68,33	0,69	1,52	18,9	19,0	0,43	40,5	14,0	0,67	1,05	2,9	1,81	20,5	0,92	-1,5
	9,1	15,6	4,63	152,9	69,40	0,48	2,01	22,6	22,9	0,47	40,9	16,6	1,09	1,86	2,4	0,97	23,8	1,54	-2,5
	12,7	19,6	5,91	164,7	70,47	0,39	2,44	38,3	37,2	0,47	62,1	21,9	0,51	1,86	2,1	3,03	35,0	1,37	-3,5
	14,8	25,5	7,55	177,4	70,23	0,41	2,38	28,1	27,9	0,39	41,3	29,6	1,08	0,78	2,6	2,51	24,1	1,12	-4,5
	6,2	23,7	7,13	164,3	71,46	0,51	1,07	27,7	26,7	0,26	38,0	29,2	0,92	0,27	3,5	3,73	21,9	0,90	-5,5
	8,1	31,9	6,93	185,7	68,39	0,56	1,31	30,2	30,9	0,36	40,4	38,9	0,94	0,22	3,6	1,70	24,8	0,91	-7
	6,3	31,0	5,29	193,8	65,48	0,52	0,56	30,2	31,8	0,48	39,9	47,4	1,42	0,53	2,9	2,06	24,8	0,81	-9
	7,2	29,6	4,01	193,9	60,15	0,55	0,13	34,2	32,1	0,40	40,2	46,8	0,43	0,26	7,0	1,21	23,5	0,73	-11
	7,1	26,4	5,21	210,4	56,64	0,88	0,12	33,2	34,0	0,58	40,2	54,7	0,83	0,17	7,4	0,62	25,5	0,70	-13
	23,5	20,7	2,81	204,5	52,59	0,93	0,08	34,0	34,1	0,58	40,3	43,4	0,61	0,26	10,8	0,94	25,3	0,33	-15
	15,4	23,1	6,72	214,6	49,77	0,84	0,09	34,7	35,8	0,64	41,4	40,7	0,72		12,1	0,63	25,7	< 0,05	-17
Octobre	4,1	n.d.	2,32	n.d.	n.d.	0,21	0,17		16,5	0,12	52,7		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	< 0,05	1
	8,6	7,7	3,36	189,7	n.d.	7,60	3,04	18,9	23,9	0,35	58,4	4,0	n.d.	n.d.	3,0	n.d.	7,6	0,14	-0,5
	9,9	20,6	2,51	247,5	n.d.	11,78	6,58	20,9	32,7	0,56	54,0	32,8	n.d.	n.d.	10,9	n.d.	12,0	0,43	-1,5
	11,8	31,8	2,43	280,6	n.d.	11,38	3,48	22,3	39,4	0,69	50,1	41,3	n.d.	n.d.	10,6	n.d.	15,7	0,37	-2,5
	9,9	15,7	1,73	312,1	n.d.	12,68	2,48	23,9	46,7	0,82	51,6	53,3	n.d.	n.d.	6,5	n.d.	16,2	0,35	-3,5
	7,8	31,6	1,77	342,9	n.d.	11,04	1,81	26,3	54,0	0,85	51,7		n.d.	n.d.	8,5	n.d.	16,1	0,17	-4,50
	12,6	21,5	1,97	355,4	n.d.	11,20	0,96	26,2	57,6	0,86	51,0	46,9	n.d.	n.d.	12,2	n.d.	16,6	0,44	-5,5
	13,9	18,6	1,86	380,1	n.d.	15,99	1,00	27,1	64,5	0,89	51,3	63,1	n.d.	n.d.	14,7	n.d.	16,5	0,61	-7
	17,4	19,0	1,60	n.d.	n.d.	14,68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	67,4	n.d.	n.d.	19,1	n.d.	17,9	0,50	-9
	13,4	16,0	n.d.	438,2	n.d.	n.d.	1,26	29,7	82,9	1,00	46,7	57,4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,58	-11
	6,7	18,5	1,65	448,4	n.d.	11,00	0,95	29,4	81,7	1,00	46,4	44,8	n.d.	n.d.	28,5	n.d.	21,1	< 0,05	-13
	8,8	16,4	1,82	436,1	n.d.	10,41	4,22	28,5	75,1	1,08	50,2	38,6	n.d.	n.d.	31,7	n.d.	21,6	< 0,05	-15
		13,0	2,22	436,6	n.d.	9,29	8,76	30,0	71,3	1,11	50,1	39,8	n.d.	n.d.	36,3	n.d.	20,8	< 0,05	-17

Tableau A-10 : Évolution verticale de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic dans les eaux interstitielles de la Marque obtenue avec la méthode HPIC-ICP-MS. La proportion en thiocomposés a été établie par le rapport de l'aire de pics des thiocomposés sur la somme de l'aire des pics des espèces arsénisées.

	As(III)	As(V)	As tot	As(III)	As(V)	Thiocomposés	profondeur		As(III)	As(V)	As tot	As(III)	As(V)	Thiocomposés	profondeur
	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	%	%	%	cm		µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	µg L ⁻¹	%	%	%	cm
Février	0,61	0,24	0,61	63,0	37,0	0,0	1,00	Juillet	1,87	< 0,05	2,20	71,4	0,0	28,6	1,00
	7,73	0,26	9,15	89,9	5,1	5,0	-0,50		0,88	< 0,05	4,25	74,3	0,0	25,7	-0,50
	6,24	0,17	6,55	88,7	4,0	7,3	-1,50		1,17	< 0,05	3,87	82,9	0,0	17,1	-1,50
	4,99	0,21	5,62	85,4	5,7	8,9	-2,50		1,90	< 0,05	4,63	84,6	0,0	15,4	-2,50
	5,06	0,37	5,69	78,5	12,9	8,7	-3,50		3,04	< 0,05	5,91	79,7	0,0	20,3	-3,50
	4,00	0,54	4,34	78,3	11,1	10,6	-4,50		4,83	< 0,05	7,55	81,5	0,0	18,5	-4,50
	4,17	0,34	3,86	80,7	10,6	8,7	-5,50		4,80	< 0,05	7,13	84,8	0,0	15,2	-5,50
	1,87	0,30	2,59	62,5	4,3	33,2	-7,00		4,84	< 0,05	6,93	84,0	0,0	16,0	-7,00
	0,78	0,00	2,15	62,3	4,0	33,7	-9,00		3,47	< 0,05	5,29	77,6	0,0	22,4	-9,00
	0,39	0,13	2,19	43,7	3,5	52,7	-11,00		2,15	< 0,05	4,01	78,0	0,0	22,0	-11,00
	0,62	0,18	1,72	49,8	0,0	50,2	-13,00		2,70	< 0,05	5,21	75,1	0,0	24,9	-13,00
	0,22	0,00	0,94	46,2	0,0	53,8	-15,00		1,04	< 0,05	2,81	67,8	0,0	32,2	-15,00
	1,02	0,00	1,03	42,1	0,0	57,9	-17,00		4,87	< 0,05	6,72	69,3	0,0	30,7	-17,00
Avril	0,62	0,67	0,71	34,2	65,8	0,0	1,00	Octobre	0,35	1,38	2,32	23,0	77,0	0,0	1,00
	3,33	2,06	6,01	50,3	49,7	0,0	-0,50		2,47	0,47	3,36	81,5	18,5	0,0	-0,50
	4,29	0,27	6,00	80,5	14,3	5,1	-1,50		0,91	< 0,05	2,51	100,0	0,0	0,0	-1,50
	4,56	1,76	5,41	46,4	46,0	7,7	-2,50		0,68	< 0,05	2,43	100,0	0,0	0,0	-2,50
	2,72	1,67	5,90	44,5	43,3	12,2	-3,50		0,45	< 0,05	1,73	100,0	0,0	0,0	-3,50
	4,39	0,05	6,61	60,6	11,6	27,8	-4,50		< 0,2	< 0,05	1,77				-4,50
	8,04	1,73	8,02	79,5	16,2	4,3	-5,50		< 0,2	< 0,05	1,97				-5,50
	2,82	1,59	9,32	44,1	40,9	15,0	-7,00		< 0,2	< 0,05	1,86				-7,00
	2,00	1,78	9,76	36,2	52,2	11,5	-9,00		< 0,2	< 0,05	1,60				-9,00
	0,95	4,87	9,95	8,8	80,0	11,2	-11,00		n.d.	n.d.	n.d.				-11,00
	0,67	5,21	7,82	7,0	87,0	6,0	-13,00		< 0,2	< 0,05	1,65				-13,00
	2,27	7,51	6,53	13,6	70,9	15,5	-15,00		< 0,2	< 0,05	1,82				-15,00
	1,32	6,92	3,80	9,8	80,1	10,1	-17,00		< 0,2	< 0,05	2,22				-17,00

Tableau A-11 : Évolution verticale de la spéciation en phase aqueuse de l'arsenic dans les eaux interstitielles de la Marque obtenue avec la technique DGT.

	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	cm		$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$	cm
	As(III)	As(V)	profondeur		As(III)	As(V)	profondeur
Février	1,4	n.d.	0	Juillet	0,7	n.d.	1
	1,3	n.d.	-0,5		0,6	n.d.	0
	2,0	n.d.	-1		0,7	n.d.	-1
	1,6	n.d.	-1,5		0,7	n.d.	-2
	1,9	n.d.	-2,		2,3	n.d.	-3
	1,7	n.d.	-2,5		1,9	n.d.	-4
	1,5	n.d.	-3		1,9	n.d.	-5
	1,5	n.d.	-3,5		2,5	n.d.	-6
	1,1	n.d.	-4		2,9	n.d.	-7
	1,0	n.d.	-4,5		2,3	n.d.	-8
	1,0	n.d.	-5		3,6	n.d.	-9
	0,9	n.d.	-5,5		3,2	n.d.	-10
	0,8	n.d.	-6		2,9	n.d.	-11
0,8	n.d.	-6,5	3,4	n.d.	-12		
Avril	0,3	n.d.	2,2	Octobre	1,6	n.d.	1,5
	0,3	n.d.	1,2		1,0	n.d.	0,5
	0,4	0,4	-0,8		0,6	n.d.	-0,5
	0,5	2,0	-1,8		0,6	n.d.	-1,5
	0,7	3,3	-2,8		0,8	n.d.	-2,5
	1,3	2,3	-3,8		0,5	n.d.	-3,5
	2,2	1,2	-4,8		0,7	n.d.	-4,5
	1,7	3,3	-5,8		0,6	n.d.	-5,5
	1,1	4,7	-6,8		0,5	n.d.	-6,5
	1,4	3,7	-7,8		0,4	n.d.	-7,5
	1,3	2,4	-8,8		0,5	n.d.	-8,5
	1,1	2,6	-9,8		0,2	n.d.	-9,5
					0,5	n.d.	-10,5
			0,6	n.d.	-11,5		

Tableau A-12 : Évolution verticale de Cr(III) dans les eaux interstitielles de la Marque obtenue avec la technique DGT.

	$\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III)	cm profondeur	$\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III)	cm profondeur
Février	0,7	0		1,5
	1,1	-0,5		0,5
	0,9	-1		-0,5
	0,9	-1,5		-1,5
	0,9	-2	0,1	-2,5
	0,9	-2,5	0,1	-3,5
	0,9	-3	0,1	-4,5
	0,8	-3,5	0,1	-5,5
	0,9	-4	0,1	-6,5
	0,8	-4,5	0,04	-7,5
	0,8	-5	0,1	-8,5
	0,7	-5,5	0,2	-9,5
	0,8	-6	0,3	-10,5
	1,2	-6,5		
	1,0	-7		
	1,2	-7,5		
	0,5	-8		
	0,6	-8,5		
	0,6	-9		
	0,5	-9,5		
0,6	-10			
0,6	-10,5			
0,8	-11			
0,8	-11,5			
0,8	-12			
Avril	0,2	2	6,8	0
		1	4,9	-0,5
	0,4	0	4,5	-1
		-1	2,9	-1,5
	0,4	-2	3,4	-2
	0,2	-3	3,6	-2,5
	0,2	-4	5,2	-3
	0,2	-5	2,4	-3,5
		-6	3,0	-4
	0,4	-7	1,9	-4,5
	0,3	-8	1,5	-5
	0,3	-9	1,6	-5,5
0,1	-10	1,2	-6	
0,3	-11	2,6	-6,5	

Tableau A-13 : Couples redox susceptibles d'être actifs dans les sédiments de la Marquie. Les équations redox et les potentiels standards sont extraits des travaux de Billon et al. (2005) et de Meyer et al. (2014).

Équations redox	$E_{pH=0}^0$ (mV)	$E_{pH=7,5}^0$ (mV)	Équations de Nernst
$\text{FeOOH (s)} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1080	-248	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{F} \times \log\left(\frac{10^{-3pH}}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$
$\text{Fe(OH)}_3 \text{ (s)} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1015	-312	
$\square\text{-FeOOH (goethite)} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+804	-524	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{10^{-6pH}}{[\text{Fe}^{2+}]^2}\right)$
$\square\text{-Fe}_2\text{O}_3 \text{ (hematite)} + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$	+790	-538	
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (magnetite)} + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1097	-673	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{10^{-8pH}}{[\text{Fe}^{2+}]^3}\right)$
$\text{MnOOH (manganite)} + 3 \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1050	-278	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{F} \times \log\left(\frac{10^{-3pH}}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 \text{ (hausmanite)} + 8 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow 3 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1823	+53	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{10^{-8pH}}{[\text{Mn}^{2+}]^3}\right)$
$\text{MnO}_2 \text{ (manganate)} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1292	+407	
$\text{MnO}_2 \text{ (pyrolusite)} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1229	+344	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{F} \times \log\left(\frac{10^{-4pH}}{[\text{Mn}^{2+}]}\right)$
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	+17	+400	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_2^-] \times 10^{-2pK_e - 2pH}}\right)$
$\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$	+274	+327	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{8F} \times \log\left(\frac{[\text{NO}_3^-] \times 10^{-10pH}}{[\text{NH}_4^+]}\right)$
$\text{SO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \leftrightarrow 2 \text{HS}^- + 9 \text{OH}^-$	-683	-251	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{8F} \times \log\left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HS}^-] \times 10^{-9pK_e - 9pH}}\right)$
$\text{S}^0 \text{ (s)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S}$	+144	-299	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{10^{-2pH}}{[\text{H}_2\text{S}]}\right)$
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+560	-252	$E_{eq} = E^0 + 2,303 \times \frac{RT}{2F} \times \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4] \times 10^{-2pH}}\right)$

Tableau A-14 : Réactions de complexation avec des ligands inorganiques dans la base de données de Visual Minteq

Réactions chimiques	Log (K) à 25 °C	Références
$3 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6 \text{HS}^- + 5 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{As}_3\text{S}_4(\text{HS})^- + 9 \text{H}_2\text{O}$	-72.314	Nordstrom and Archer (2003)
$1 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 2 \text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{AsS}(\text{OH})\text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	-18.038	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Ca}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{H}^+$	-18.59	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CaCl}^+$	0.4	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 \text{ (aq)}$	3.22	Plummer and Busenberg (1982)
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	20.923	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaHCO}_3^+$	11.434	Plummer and Busenberg (1982)
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaHPO}_4 \text{ (aq)}$	15.035	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{CaNH}_3^{2+} + \text{H}^+$	-9.04	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{CaNO}_3^+$	-5.4	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$	-12.697	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaPO}_4^-$	6.46	SCD3.02 (1993 GMA)
$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaSO}_4$	2.36	Smith et al. (2003)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_2^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-4.54	Smith et al. (2001)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 6 \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$	-31.7932	Allison et al. (1991)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \text{ (aq)}$	-6.35	Ball and Nordstrom (1998)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^-$	-17.81	Ball and Nordstrom (1998)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	9.84	Ball and Nordstrom (1998)
$2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \text{ (aq)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	17.9288	Allison et al. (1991)
$2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	14.68	Ball and Nordstrom (1998)
$2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4^{2+}$	16.155	Allison et al. (1991)
$3 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	18.77	Ball and Nordstrom (1998)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrCl}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	9.3	Smith et al. (2003)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 4 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CrH}_2\text{PO}_4^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	31.9068	Allison et al. (1991)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 3 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CrHPO}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	26.06	Smith et al. (2003)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrNH}_3^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	5	Smith et al. (2001)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrNO}_3^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	8.2094	Allison et al. (1991)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrOH}^{2+}$	6.27	Ball and Nordstrom (1998)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrOHSO}_4 \text{ (aq)} + \text{H}_2\text{O}$	8.2871	Smith et al. (2003)
$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CrSO}_4^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$	12.9371	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-16.24	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 3 \text{H}^+$	-25.05	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 4 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-34.23	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ (aq)} + 2 \text{H}^+$	-20.494	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^- + 3 \text{H}^+$	-30.991	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	-0.2	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{FeH}_2\text{PO}_4^+$	22.273	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{FeHCO}_3^+$	11.429	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{FeHPO}_4 \text{ (aq)}$	15.975	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{FeHS}^+$	5.62	Luther et al. (1996)
$\text{Fe}^{2+} + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{FeNH}_3^{2+} + \text{H}^+$	-7.84	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	-9.397	Smith et al. (2003)
$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{FeSO}_4 \text{ (aq)}$	2.39	Smith et al. (2003)
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}^+$	-9.17	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	-21.22	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \text{ (aq)}$	16.681	Plummer and Busenberg (1982)
$\text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	19.573	Smith et al. (2003)
$\text{HS}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} \text{ (aq)}$	7.02	Smith et al. (2003)
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	-23.04	Smith et al. (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$	21.09	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{PO}_4^{3-} + 3 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4^-$	21.721	Smith et al. (2003)
$\text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	-9.84	Smith et al. (2003)
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{SO}_4^{2-}$	-0.54	Smith et al. (2003)
$\text{H}_3\text{AsO}_3 \leftrightarrow \text{HAsO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+$	-23.27	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{AsO}_4^{3-} + 1 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HAsO}_4^{2-}$	11.8	Nordstrom and Archer (2003)
$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HCO}_3^-$	10.329	Plummer and Busenberg (1982)

$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HNO}_2 \text{ (aq)}$	3.15	Smith et al. (2003)
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	12.375	Smith et al. (2003)
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HSO}_4^-$	1.99	Smith et al. (2003)
$2 \text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{K}_2\text{HPO}_4 \text{ (aq)}$	13.5	Smith et al. (2003)
$2 \text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{K}_2\text{PO}_4^-$	2.26	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{KCl} \text{ (aq)}$	-0.3	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 \text{ (aq)}$	19.873	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{KHPO}_4^-$	13.255	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{KNO}_3 \text{ (aq)}$	-0.19	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KOH} \text{ (aq)}$	-13.757	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{KPO}_4^{2-}$	1.43	Smith et al. (2003)
$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{KSO}_4^-$	0.85	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Mg}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{H}^+$	-18.29	Smith et al. (2003)
$2 \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{CO}_3^{2+}$	3.59	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{MgCl}^+$	0.6	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MgCO}_3 \text{ (aq)}$	2.92	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHCO}_3^+$	11.34	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MgHPO}_4 \text{ (aq)}$	15.175	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	-11.417	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{MgPO}_4^-$	4.654	Smith et al. (2003)
$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MgSO}_4 \text{ (aq)}$	2.26	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Mn}(\text{NH}_3)_2^{2+} + 2 \text{H}^+$	-17.24	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 3 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Mn}(\text{NH}_3)_3^{2+} + 3 \text{H}^+$	-26.35	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{Mn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 4 \text{H}^+$	-35.74	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \text{ (aq)}$	0.6	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$	-48.288	Smith et al. (2003)
$2 \text{Mn}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$	-23.891	Smith et al. (2003)
$2 \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$	-10.597	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{MnCl}^+$	0	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{MnCl}_2 \text{ (aq)}$	0.25	Parkhurst and Appelo (1999)
$\text{Mn}^{2+} + 3 \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{MnCl}_3^-$	-0.31	Parkhurst and Appelo (1999)
$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{MnCO}_3 \text{ (aq)}$	4.7	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnHCO}_3^+$	11.629	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{MnHPO}_4 \text{ (aq)}$	15.8	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{HS}^- \leftrightarrow \text{MnHS}^+$	5.14	Luther et al. (1996)
$\text{Mn}^{2+} + \text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{MnNH}_3^{2+}$	-8.4	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_2^- \leftrightarrow \text{MnNO}_2^+$	0.86	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{MnNO}_3^+$	0.2	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MnOH}^+$	-10.597	Smith et al. (2003)
$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{MnSO}_4 \text{ (aq)}$	2.25	Smith et al. (2003)
$2 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ (aq)}$	13.32	Smith et al. (2003)
$2 \text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{PO}_4^-$	2.59	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NaCl} \text{ (aq)}$	-0.3	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NaCO}_3^-$	1.27	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ (aq)}$	19.873	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 \text{ (aq)}$	10.029	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NaHPO}_4^-$	13.445	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{NaNO}_3 \text{ (aq)}$	-0.55	Smith et al. (2003)
$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} \text{ (aq)} + \text{H}^+$	-13.897	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{NaPO}_4^{2-}$	1.43	Smith et al. (2003)
$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NaSO}_4^-$	0.74	Smith et al. (2003)
$\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 \text{ (aq)} + \text{H}^+$	-9.244	Smith et al. (2003)
$\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{SO}_4^-$	1.03	Smith et al. (2003)
$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$	-13.997	Smith et al. (2003)
$\text{HS}^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$	-17.4	Migdisov et al. (2002)

Tableau A-17 : Réactions de complexation avec les acides fulviques (FA) et les acides humiques (HA) dans la base de données de Visual Minteq (Gustafsson and Berggren, 2005).

Réactions chimiques	Log (K) à 25 °C	Références
FA1 + H ⁺ ↔ FA1H	2.34	
FA2 + H ⁺ ↔ FA2H	8.6	
FA1 + Cr(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺ ↔ FA1Cr ²⁺ + 2 H ₂ O	2.8	
FA2 + Cr(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺ ↔ FA2Cr ²⁺ + 2 H ₂ O	20	
FA1 + Ca ²⁺ ↔ FA1Ca ⁺	-2.13	
FA2 + Ca ²⁺ ↔ FA2Ca ⁺	-3	
FA1 + Fe ²⁺ ↔ FA1Fe ⁺	-1.02	
FA2 + Fe ²⁺ ↔ FA2Fe ⁺	-1.1	
FA1 + Mg ²⁺ ↔ FA1Mg ⁺	-2.1	
FA2 + Mg ²⁺ ↔ FA2Mg ⁺	-2.4	
FA1 + Mn ²⁺ ↔ FA1Mn ⁺	-1.55	
FA2 + Mn ²⁺ ↔ FA2Mn ⁺	-1.1	
HA1 + H ⁺ ↔ HA1H	2.93	
HA2 + H ⁺ ↔ HA2H	8	
HA1 + Cr(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺ ↔ HA1Cr ²⁺ + 2 H ₂ O	4.3	
HA2 + Cr(OH) ₂ ⁺ + 2 H ⁺ ↔ HA2Cr ²⁺ + 2 H ₂ O	12	
HA1 + Ca ²⁺ ↔ HA1Ca ⁺	-1.37	
HA2 + Ca ²⁺ ↔ HA2Ca ⁺	-0.43	
HA1 + Fe ²⁺ ↔ HA1Fe ⁺	0.1	
HA2 + Fe ²⁺ ↔ HA2Fe ⁺	2.2	
HA1 + Mg ²⁺ ↔ HA1Mg ⁺	-0.6	
HA2 + Mg ²⁺ ↔ HA2Mg ⁺	0.6	
HA1 + Mn ²⁺ ↔ HA1Mn ⁺	-0.3	
HA2 + Mn ²⁺ ↔ HA2Mn ⁺	1.3	

Tableau A-16 : Réaction de précipitation de la base de données de Visual Minteq

Minéraux	Réaction de dissolution	Log (Ks) à 25°C	Références
Calcite	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-8.48	Plummer and Busenberg (1982)
Dolomite désordonnée	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-16.45	Nordstrom et al. (1990)
Dolomite ordonnée	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-17.09	Nordstrom et al. (1990)
Magnésite	$\text{MgCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-7.46	Smith et al. (2003)
Sidérite	$\text{FeCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-10.59	Preis and Gamsjäger (2001)
Rhodochrosite	$\text{MnCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-11	Smith et al. (2003)
Sulfure de fer amorphe	$\text{FeS} (\text{am}) \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-2.95	Davison (1991)
Mackinawite	$\text{FeS} (\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HS}^-$	-3.6	Davison (1991)
Sulfure de manganèse green	$\text{MnS} (\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	-0.02	Smith et al. (2003)
Sulfure de manganèse pink	$\text{MnS} (\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	2.98	Smith et al. (2003)
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{b} (\text{s})$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) \leftrightarrow 3 \text{Ca}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-}$	-28.92	Smith et al. (2003)
$\text{CaHPO}_4 (\text{s})$	$\text{CaHPO}_4 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	-19.275	Smith et al. (2003)
$\text{CaHPO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O} (\text{s})$	$\text{CaHPO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-18.995	Smith et al. (2003)
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} (\text{s}) + \text{H}^+ \leftrightarrow 5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	-44.333	Smith et al. (2003)
Vivianite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \bullet 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{PO}_4^{3-} + 8 \text{H}_2\text{O}$	-37.76	Smith et al. (2003)
$\text{MnHPO}_4 (\text{s})$	$\text{MnHPO}_4 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	-25.4	Allison et al. (1991)
$\text{SiO}_2 (\text{am, ppt})$	$\text{SiO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2.74	Smith et al. (2001)
Cristobalite	$\text{SiO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3.35	Smith et al. (2001)
Quartz	$\text{SiO}_2 (\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-4	Smith et al. (2001)
Orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3 (\text{s}) + 6 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 3 \text{HS}^- + 3 \text{H}^+$	-46.3	Nordstrom and Archer (2003)
Arsenolite	$\text{As}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3$	-1.38	Nordstrom and Archer (2003)
Claudetite	$\text{As}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3$	-1.34	Nordstrom and Archer (2003)
Hydroxyde de chrome amorphe	$\text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{am}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	-0.49	Ball and Nordstrom (1998)
Eskolaite	$\text{Cr}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+$	-1.32	Ball and Nordstrom (1998)
Chromite	$\text{FeCr}_2\text{O}_4 (\text{s}) + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + \text{Fe}^{2+}$	7.2003	Smith et al. (2001)

Références bibliographiques

- ASN. Plan national de gestion de matière et des déchets radioactifs - French National Plan for the management of Radioactive Materials and Waste (PNGMDR 2013-2015), 2013, pp. p. 230.
- Allison JD, Brown DS, Kevin J. MINTEQA2/PRODEHA2, a geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 user's manual: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Athens, GA, 1991.
- Ball JW, Nordstrom DK. Critical Evaluation and Selection of Standard State Thermodynamic Properties for Chromium Metal and Its Aqueous Ions, Hydrolysis Species, Oxides, and Hydroxides. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1998; 43: 895-918.
- Billon G, Ouddane B, Proix N, Desormieres J, Abdelnour Y, Boughriet A. Distribution coefficient and redox behaviour of uranium in Authie Bay (northern France). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2005; 85: 1013-1024.
- Davison W. The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquatic Sciences* 1991; 53: 309-329.
- Gustafsson JP, Berggren Kleja D. Modeling Salt-Dependent Proton Binding by Organic Soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic Models. *Environmental Science & Technology* 2005; 39: 5372-5377.
- Hunting ER, Kampfraath AA. Contribution of bacteria to redox potential (E_h) measurements in sediments. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2013; 10: 55-62.
- Luther GW, Rickard DT, Theberge S, Olroyd A. Determination of metal (bi) sulfide stability constants of Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ by voltammetric methods. *Environmental Science & Technology* 1996; 30: 671-679.
- Meyer D, Prien RD, Dellwig O, Waniek JJ, Schulz-Bull DE. Electrode measurements of the oxidation reduction potential in the Gotland Deep using a moored profiling instrumentation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2014; 141: 26-36.
- Migdisov AA, Williams-Jones AE, Lakshtanov LZ, Alekhin YV. Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the surHAc sulfidation of crystalline sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002; 66: 1713-1725.
- Nordstrom DK, Archer D. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In: Welch A, Stollenwerk K, editors. *Arsenic in Ground Water*. Springer US, 2003, pp. 1-25.
- Nordstrom DK, Plummer LN, Langmuir D, Busenberg E, May HM, Jones BF, et al. Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water - Mineral Reactions and Their Limitations. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*. 416. American Chemical Society, 1990, pp. 398-413.
- Parkhurst DL, Appelo C. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. 1999.
- Plummer LN, Busenberg E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1982; 46: 1011-1040.
- Preis W, Gamsjäger H. Thermodynamic investigation of phase equilibria in metal carbonate-water-carbon dioxide systems. *Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly* 2001; 132: 1327-1346.
- Smith R, Martell A, Motekaitis R. NIST standard reference database 46. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 6 2001.

Smith R, Martell A, Motekaitis R. NIST standard reference database 46. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database Version 7 2003.