

N° d'ordre : H582

Habilitation à diriger des recherches

présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

***ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU
RAYONNEMENT***

U.F.R. de chimie

par

Gabriel BILLON

Docteur Ingénieur (ENSCL)

Devenir des polluants métalliques dans les sédiments de surface : étude des mécanismes de la diagenèse précoce et développement de nouveaux outils analytiques pour des mesures *in situ*

Soutenue le 15 novembre 2007 devant la commission d'examen :

Janusz Dominik	Professeur (Inst. Forel, Suisse)	Rapporteur
Willy Baeyens	Professeur (VUB, Belgique)	Rapporteur
Ivanka Pizeta	Senior Scientist (RBI, Croatie)	Rapporteur
Oyvind Mikkelsen	Professeur (NTNU, Norvège)	Examineur
Baghdad Ouddane	Professeur (USTL, France)	Examineur
Jean-Claude Fischer	Professeur (USTL, France)	Examineur

REMERCIEMENTS

La synthèse des travaux présentée dans ce mémoire a été réalisée au sein de l'Equipe de Chimie Analytique et Marine (ECAM), avec une période post doctorale à l'Université de Liverpool en 2003. Et c'est l'ensemble des personnels qui m'ont accompagné tout au long de mes recherches que je tiens à remercier en tout premier lieu très chaleureusement : Michel Wartel et Jean-Claude Fischer, les deux directeurs de l'ECAM que j'ai connus et qui m'ont toujours accordé leur confiance, Baghdad Ouddane et Abdel Boughriet qui ont très activement participé à mes recherches en me fournissant notamment de nombreuses idées, Laurent Bodineau et Guy Thoumelin avec lesquels des projets communs ont vu le jour, Jean-François Barthe pour son assistance et ses initiatives techniques lors des missions et des analyses, Christine Grare pour son aide permanente au laboratoire et enfin Francine David et Sita Zongo pour le secrétariat en tout genre.

Un clin d'œil également à Stan van den Berg qui m'a généreusement accueilli dans son laboratoire et qui m'a permis de diversifier mes recherches et de faire la connaissance avec de futurs collègues, par exemple Oyvind Mikkelsen, qui me fait l'honneur aujourd'hui de faire partie de mon jury.

Madame Ivanka Pizeta (Senior Scientist), monsieur Willy Baeyens (Professeur) et M. Janusz Dominik (Professeur) ont également accepté de faire partie de ce jury et d'en être les rapporteurs. Je les remercie très cordialement et je souhaite à l'avenir pouvoir intensifier des recherches communes, par exemple dans le cadre de projets européens.

Plusieurs collègues extérieurs à l'ECAM m'ont également permis de nouer des collaborations et des discussions fructueuses ; je pense notamment à Jean-Louis Reyss (LSCE), Valérie Moulin (CEA), Mary-Lou Tercier (CABE, Suisse), Nena Mikac et Neda Vdovic (IRB, Croatie), Martine Leermakers (VUB, Belgique), Sonja Lojen (IJS, Slovénie), Cédric Garnier (Université Bordeaux), Nicolas Proix (INRA), Jean Prygiel (Agence de l'Eau) et Alain Trentesaux (PBDS).

Finalement, l'ensemble de ces travaux n'aurait pas abouti sans l'aide de tous les étudiants européens que j'ai eu la chance d'encadrer et qui ont chacun apporté leur contribution scientifique et technique. Leur participation à toutes et à tous se trouve en pages 7 et 8 de ce mémoire.

SOMMAIRE

PREMIERE PARTIE

(Curriculum – Vitae)

A. Identité	1
B. Déroulement de carrière	1
B-1. Formation	1
B-2. Activités de recherche	2
C. Activités de responsabilité	4
C-1. Implication dans des programmes de recherche	4
C-2. Activités d'enseignement et d'encadrement	5
C-3. Responsabilités administratives	6
D. Publications et Travaux scientifiques	7
D-1. Publications dans des revues de rang A	7
D-2. Proceedings à comité de lecture	9
D-3. Conférence invitée	9
D-4. Communications orales	10
D-5. Communications par affiche	12
D-6. Communications dans des séminaires de restitution	15
E. Schéma de synthèse	16

DEUXIEME PARTIE (Activités de Recherche)

Introduction	17
Chapitre I : Diagenèse précoce en milieu estuarien non contaminé : Cas de l'estuaire de l'Authie	19
I-1. Présentation de l'estuaire de l'Authie	19
I-2. Historiques des campagnes réalisées	20
I-3. Qualité des sédiments dans l'estuaire de l'Authie	21
I-4. Transformations biogéochimiques dans les sédiments de surface	26
Chapitre II : Comportement des contaminants métalliques dans les sédiments du canal de la Deûle près du site de Métaleurop	39
II-1. Activité de l'usine au cours du XX ^{ème} siècle	39
II-2. Distribution des métaux dans les sédiments	40
Chapitre III : Développement d'outils analytiques de mesure et de Prélèvement <i>in situ</i>	47
II-1. Les microélectrodes	47
II-1-1. Propriétés et historique des microélectrodes dans les sciences de l'environnement	47
II-1-2. Développements réalisés pour la mesure <i>in situ</i> des métaux dans les eaux interstitielles	51
II-2. Les techniques de diffusion sur gel	59
II-2-1. Principe de fonctionnement	59
II-2-2. Exemple d'application en milieu sédimentaire de surface	61
Conclusion	64
Perspectives	67
Bibliographie	69
 Annexe I. 3 publications représentatives sur la géochimie du soufre et des métaux dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie	
Annexe II : 2 publications représentatives sur la contamination métallique dans le canal de la Deûle	
Annexe III : 4 publications représentatives des développements analytiques	

Première partie

Curriculum Vitae

A. Identité

BILLON Gabriel

Né le 20/09/73

Nationalité Française

Maître de Conférences à l'USTL

Docteur en chimie analytique liée à la géochimie

Etablissement d'exercice

Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL)

Laboratoire Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires

PBDS, UMR-CNRS 8110

Equipe de Chimie Analytique et Marine de Lille, Bâtiment C8, 2^{ème} étage

59655 Villeneuve d'Ascq, Cedex

Téléphone / Fax : 03 20 43 49 29 / 03 20 43 48 22

Mel: gabriel.billon@univ-lille1.fr

B. Déroulement de carrière

B-1. Formation

1998/2001 : Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL).

Thèse réalisée au Laboratoire ELICO et soutenue le 11 octobre 2001 à l'USTL.

Financement : BDI cofinancée par le CNRS et la région Nord Pas-de-Calais.

Titre du mémoire : ***"Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie".***

Mention : Très honorable avec les félicitations du jury.

Directeur de thèse : M. Baghdad Ouddane (MdC, HDR).

1996/1997 : D.E.A. de spectroscopie et réactivités des systèmes chimiques, mention Bien (USTL). Projet effectué dans l'équipe de Chimie Analytique et Marine de Lille.

Titre du rapport : ***"Contribution à l'étude du compartiment colloïdal dans l'estuaire de la Seine".***

Directeur de Stage : M. Jean-Claude Fischer (Professeur).

1994/1997 : **Ingénieur** de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL).

B-2. Activités de recherche

Sep-03 à ce jour

Maître de conférences dans le Laboratoire « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires » (PBDS, UMR 8110). Mes recherches sont principalement axées sur l'étude du cycle et du devenir des contaminants métalliques dans les écosystèmes aquatiques.

Les activités d'origine anthropique ont depuis des décennies progressivement contaminé les milieux aquatiques en divers éléments métalliques plus ou moins toxiques. De façon générale, les métaux transitent en premier lieu dans la colonne d'eau avant de s'accumuler finalement dans la matrice sédimentaire. L'activité bactérienne dans ce compartiment ainsi que les nombreuses réactions biogéochimiques qui en découlent correspondent aux mécanismes de la diagenèse précoce et modifient plus ou moins fortement l'environnement des éléments métalliques, c'est-à-dire leur répartition et donc leur (bio)disponibilité pour l'ensemble de la chaîne trophique. Par ailleurs, le piégeage des éléments présents à l'état de traces dans les sédiments n'est pas forcément définitif et des phénomènes de diffusion et/ou de convection (bioturbation, perturbation hydrodynamique) sont susceptibles de réintroduire ces éléments dans la colonne d'eau.

C'est au sein de ces problématiques centrées sur le devenir des métaux présents à l'état de traces dans l'environnement aquatique que s'orientent mes recherches depuis ma thèse de doctorat commencée en 1998 (Billon, 2001). De nombreux travaux ont été entrepris dans les sédiments de surface des estuaires de l'Authie, de la Canche et de la Seine ainsi que des canaux du nord de la France et de la Belgique (Escaut, Deûle, Lys, Espierre), en partenariat avec des biologistes, des sédimentologues et des géographes. En particulier, des travaux ciblés sur le plomb et le zinc près de l'usine de Métaleurop (Boughriet et al., 2004; Vdovic et al., 2006), sur la répartition de l'uranium dans les sédiments estuariens (Billon et al., 2005; Billon et al., 2004), sur les indicateurs rédox au cours de la diagenèse précoce (Billon et al., 2003; Billon et al., 2002) ont été réalisés. Un travail essentiel a également consisté en une meilleure compréhension du cycle du soufre dans les sédiments (Billon et al., 2001a; Billon et al., 2001c; Billon et al., 2001d; Billon et al., 2007), élément qui contribue fortement au piégeage de métaux comme Cu, Cd, Pb ou Zn sous forme de sulfures. Plus récemment, je mène en parallèle des recherches sur le développement de nouveaux outils analytiques (microélectrodes (Billon and van-den-Berg, 2004; Garnier et al., 2006; Pizeta et al., 2003; Pizeta et al., 2005) et techniques de diffusion sur gel (Gao et al., 2007; Gao et al., 2006)) dans

le but de réaliser des mesures *in situ* à l'interface eau-sédiment pour mieux appréhender les échanges entre le sédiment et la colonne d'eau.

Enfin, le développement de microcapteurs m'a conduit à ouvrir très récemment une collaboration (PAI AURORA) avec la Faculté de Trondheim (Norvège) pour mettre en place une station pilote autonome de mesures électrochimiques dans des environnements pollués ou à risque, afin d'obtenir en temps réel et à haute fréquence (de l'ordre de la dizaine de minutes), des informations sur la teneur en métaux traces dans la colonne d'eau (Skogvold et al., 2006). Cette thématique, classée prioritaire par la Communauté Européenne nous a également permis de déposer un projet dans le cadre du 7^{ème} PCRD (ENV.2007.3.1.1.2) : « MOON-LIGHT : Modular On-line Monitoring of Water ».

Jan-03/août-03

Stage post-doctoral (financé par une bourse Marie Curie) au sein du Laboratoire d'Océanographie de l'Université de Liverpool (GB), dans l'équipe du Professeur C.M.G. van den Berg. Mise en place d'un pôle microélectrode pour des mesures *in situ* dans l'environnement marin ; développement de microcapteurs de type cylindrique pour l'analyse du plomb à des concentrations sub-nanomolaires.

Novembre 2002

Stage microélectrode d'une semaine au sein du Laboratoire de Chimie Analytique et Biochimie de l'Environnement (CABE), dirigé par le Professeur J. Buffle à Genève.

Juillet 2002

Chimiste invité par l'IRSN à une campagne de prélèvements sédimentaires à Whitehaven (GB) dans le cadre du programme européen REMOTRANS.

Nov-01/Dec-02

Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER, poste complet) dans l'équipe de Chimie Analytique et Marine de Lille. Utilisation de microcapteurs pour des mesures *in situ* des teneurs en sulfures, en oxygène et en métaux présents à l'état de traces dans les sédiments estuariens ; études géochimiques en baie d'Authie et dans le canal de la Deûle au cours des mécanismes de diagenèse précoce.

C. Activités de responsabilités

C-1. Implication dans des programmes de recherche

Participation active dans l'animation des thèmes liés à la chimie analytique et à la géochimie, exposés réguliers lors des séminaires de travail et implication à la rédaction des rapports.

Programme National d'Ecotoxicologie (2002-2005) : « Les sédiments : un compartiment clé pour l'évaluation des interactions entre contaminants chimiques et biota dans les écosystèmes estuariens ».

Programme INTERREG III (2002-2007) : « Spatial and temporal assessment of high resolution depth profiles using novel sampling technologies ».

Programme Contrat de Plan Etat Région (2001-2007) : « Dynamique et évolution d'un estuaire macrotidal tempéré et de ses abords côtiers, l'Authie : approches pluridisciplinaires et multiéchelles ».

Programme de Recherches Concertées (2004-2006): « MORINES : Métaux et organismes : interactions à l'interface eau-sédiments ».

Programme d'Action Intégrée AURORA (2007-2008) : « Développement d'une station de mesure autonome pour la surveillance des systèmes aquatiques pollués par les éléments métalliques ». Je suis le responsable français de ce programme.

Programme Seine-Aval IV (2007-2010) : « TOXSEINE : Analyse de la toxicité globale et identification des composés toxiques à risque dans l'estuaire de Seine ».

Dépôt d'un projet de recherche de type « Small or medium-scale focused research project » (15 partenaires) dans la cadre du 7^{ème} **PCRD** : « MOON-LIGHT ». Je suis leader dans le Work-Package 2 : « Chemical Sensors ». Coordinateur : Armines.

C-2. Activités d'enseignement et d'encadrement

Depuis 2001

ATER

DEUG 1^{ère} et 2^{ème} années : TP de chimie minérale, tutorats et projets

MCF

Master I Environnement : cours et TD d'électrochimie appliqués à l'analyse de traces, cours et TP sur les techniques membranaires (microfiltration, ultra et nano filtration, osmose inverse et électrodialyse), oraux d'anglais scientifiques.

Master II Professionnel Traitement de l'eau : recrutement, suivi de projets industriels et de stages, TP sur les techniques membranaires au hall de génie chimique de l'IUT A.

Master II Recherche : cours sur les techniques voltammétriques avancées et les microélectrodes.

Licence Pro (IUT) : mise en place en 2007 d'un module sur les techniques d'absorption et d'émission atomique (cours, TD et TP).

Institut Catholique de Lille : mise en place en 2007 d'un cours en électrochimie, niveau L6 (TD confiés à Ludovic Lesven, doctorant).

Depuis 2005

Mise en place d'un **programme Socrates** avec la Faculté de Trondheim (Norvège). Première visite effectuée fin mai 2006, avec des conférences en anglais sur la géochimie et les techniques d'analyse des sédiments.

Encadrement d'étudiants, formation par la recherche (→ Bac +4)

2003-2004 : Frédéric Leduc (IUT Béthune), Isabel Texeira (Formation ingénieur, Erasmus-Portugal), Jenny Cools (BTS Armentières), Julien Digne (BTS Armentières), Guillaume Viart (MST Lille).

2004-2005 : Julie Dhennin (IUT Béthune), Delphine Jarocki (BTS Armentières), Joachim Dequirez (BTS Armentières).

2005-2006 : Jérémy Louchez (Master I, Lille), Julie Dhennin (Licence Metz), Lourdes Perpignan (Master I, Erasmus-Espagne).

2006-2007 : Jennifer Vincent (IUP, Master I, Poitiers), Mathieu Debuissou (BTS Anabiotec).

Encadrement doctoral

2000-2001 : **Emilie Lefèvre** (DEA) : Contribution à l'étude géochimique des mollières salées en baie d'Authie (encadrement : 100 %)

2002-2003 : **Thierry Paux** (DEA) : Les microélectrodes : un nouvel outil analytique de mesures *in situ* à l'interface eau-sédiment (encadrement : 100 %)

2003-2004 : **Frédéric Rimbault** (DEA) : Mise au point de microélectrodes pour la mesure des sulfures dans les eaux interstitielles des sédiments (encadrement : 100 %)

2004-2005 : **Ludovic Lesven** (Master II) : Contribution à l'étude de l'influence de la présence de polymères sur des microélectrodes (encadrement : 100 %)

2005-2006 : **Aurélie Magnier** (Master II) : Contribution à la mise en œuvre d'une station automatisée pour des mesures de polluants métalliques en milieux aquatiques contaminés. (encadrement : 100 %)

2002-2006 : **Cédric Gabelle** (Thèse de doctorat) : Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France ; soutenue le 13 juillet 2006 (encadrement : 50 %)

2005-2008 : **Ludovic Lesven** (Thèse de doctorat) : Etudes des interfaces eau-sédiments et des mécanismes diagénétiques dans les canaux du Nord de la France (encadrement : 50 %)

2006-2009 : **Beatriz Lourino-Cabana** (Thèse de doctorat) : Mise en œuvre de stations de monitoring pour le suivi des métaux-traces dans l'environnement aquatique par voltammétrie (encadrement : 60 %). Cette thèse se fait en cotutelle avec le NTNU (Trondheim, Norvège).

Mai 2005 : **Silje Skogvold** (thèse de doctorat au NTNU) : dans le cadre des premiers échanges avec l'Equipe du professeur Oyvind Mikkelsen, cette étudiante est venue 1 mois travailler sur les électrodes alliage Ag-Cu.

Novembre 2006 ; Juin 2007 : **Kristina Strasunskiene** (thèse de doctorat au NTNU) : dans le cadre de la mobilité européenne, du programme AURORA et de la construction d'un réseau européen, cette étudiante est venue 2 mois dans notre équipe pour travailler sur les électrodes amalgames Ag-Hg.

C-3. Responsabilités administratives

- Membre élu (collège B) à la commission de spécialistes 32 de l'USTL en 2007.
- Membre élu (collège B) au conseil d'UFR de Chimie de l'USTL en 2007.
- Dans le cadre de ma nomination en tant que Maître de Conférences, je prends partiellement en charge la gestion du DESS GPTE, devenu récemment Master Professionnel, mention environnement.

D. Publications et travaux scientifiques

D-1. Publications dans des revues de rang A

1. 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. G. Billon, B. Ouddane and A. Boughriet. *Talanta* **53** (2001) 971-981.
2. Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. G. Billon, B. Ouddane and A. Boughriet. *The Analyst* **126** (2001) 1805-1809.
3. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. G. Billon, B. Ouddane, J. Laureyns and A. Boughriet. *Physical Chemistry and Chemical Physics* **3** (2001) 3586-3592.
4. Depth variability and some Geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, P, Cd and Zn in anoxic sediments from the authie bay. G. Billon, B. Ouddane, P. Recourt and A. Boughriet. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55** (2002) 167-181.
5. On the chemical properties of sedimentary sulfur in estuarine environments bays. G. Billon, B. Ouddane, L. Gengembre and A. Boughriet. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, **4** (2002) 751-756.
6. Solid microelectrodes for *in situ* voltammetric measurements. I. Pizeta, G. Billon, J.C. Fischer and M. Wartel. *Electroanalysis*, **15** (2003) 1389-1396.

7. Analytical and thermodynamic approaches to the mineralogical and compositional studies on anoxic sediments. G. Billon, B. Ouddane, J. Laureyns, and A. Boughriet. *Journal of Soils and Sediments*, **3** (2003) 180-187.
8. Gold and silver micro-wire electrodes for trace analysis of metals. G. Billon and C.M.G. van den Berg. *Electroanalysis*, **16(19)** (2004) 1583-1591.
9. The chemical behavior of sedimentary uranium in Authie Bay. G. Billon, N. Proix, J. Désormières, Y. Abdelnour, B. Ouddane, and A. Boughriet. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, **84(10)** (2004) 775-787.
10. Raman and SEM/EDX microanalytical studies of an environment-polluting lead ore. A. Boughriet, J. Laureyns, P. Recourt, S. Sobanska, G. Billon, B. Ouddane and C. Bremard. *Microscopy and Analysis*, **92** (2004) 17-19.
11. Pseudopolarography of lead(II) in sediment and in interstitial water measured with a solid microelectrode. I. Pizeta, G. Billon, D. Omanovic, V. Cuculic, C. Garnier, and J-C. Fischer. *Analytica Chimica Acta*, **551** (2005) 65-72.
12. Distribution coefficient and redox behaviour of uranium in Authie Bay (Northern France). G. Billon, B. Ouddane, N. Proix, J. Désormières, Y. Abdelnour, and A. Boughriet. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, **85(14)** (2005) 1013-1024.
13. Remobilization of Metals from Slag and Polluted Sediments (Case Study: the River Deûle Canal, North of France). N. Vdović, G. Billon, C. Gabelle, M. Wartel and J.L. Potdevin. *Environmental Pollution*, **141** (2006) 359-369.
14. Electrochemical properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric fields apparatus. S.M. Skogvold, O. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. Lesven and J.F. Barthe. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **384** (2006) 1567-1577.
15. High-resolution profiles of trace metals in the porewaters of riverine sediment assessed by DET and DGT. Y. Gao, M. Leermakers, C. Gabelle, P. Divis, G. Billon, B. Ouddane, J.C. Fischer, M. Wartel, and W. Baeyens. *Science of the Total Environment*, **362(1-3)** (2006) 266-277.
16. Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters using home-made gold-disk microelectrodes. C. Garnier, L. Lesven, G. Billon, Ø. Mikkelsen, and I. Pižeta. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386(2)** (2006) 313-323.

17. Variations of fatty acids during the sulphidization process in the Authie bay sediments. G. Billon, G. Thoumelin, J.F. Barthe and J.C. Fischer, *Journal of Soils and Sediments*, 7(1) (2007) 17-24.
18. Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical distribution. A. Boughriet, N. Proix, G. Billon, P. Recourt, B. Ouddane, *Water, Air & Soil Pollution*, **180** (2007) 83-95.
19. High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. Y. Gao, M. Leermakers, M. Elskens, G. Billon, B. Ouddane, J.C. Fischer and W. Baeyens. *Science of The Total Environment*, **373**(2) (2007) 526-533.
20. Fractionation of anthropogenic lead and zinc in Deûle river sediments. A. Boughriet, G. Billon, N. Proix, M. Leermakers, J.C. Fischer and B. Ouddane, *Environmental Chemistry*, **4** (2007) 114-122.

D-2. Proceeding à comité de lecture

1. XIIth international Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (2002).
Microelectrodes for *in situ* voltammetric determination of pollutants. T. Paux, I. Pizeta, G. Billon, B. Ouddane, J.C. Fischer and M. Wartel, *Journal de Physique IV* **2** (2003) 1413-1416.
2. ECORAD, 2004, Aix en Provence (2004).
Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cumbrian mud patch-Eastern Irish Sea). A. Gouzy, D. Boust, O. Connan, G. Billon, L. Léon Vintro, J. Lucey, L. Bowden, M. Agarande, S. Lesourd, P. Lesueur, A. Klein, P.J. Kershaw, and P.I. Mitchell, *Radioprotection Suppl. 1*, **39** (2004).

D-3. Conférence invitée

1. New analytical tools for studying the water sediment interface. G. Billon, Mai 2004, Zagreb (Croatie).

D-4. Communications orales

1. Contribution à l'étude géochimique du schorre en rive sud de l'estuaire de l'Authie. G. Billon, E. Lefèvre, J.L. Reyss, J.L. Potdevin, B. Tessier et B. Ouddane. XXVIIème colloque de l'Union des Océanographes de France. Septembre 2001, Lille (France).

2. Etude de la fraction colloïdale dans les sédiments de surface en milieu estuarien. G. Billon, B. Ouddane, P. Reiller, et V. Moulin. XXVIème colloque de l'Union des Océanographes de France. Juillet 2000, La Rochelle (France).

3. Spéciation du soufre dans les sédiments anoxiques de surface en milieu estuarien. G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, J.C. Fischer. 4^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, organisée par la Société Française de Chimie. Décembre 1999, Lille (France).

4. Speciation studies of iron in a river water system entering brackish and estuarine water zone. L. Lesven, O. Mikkelsen, S. Skogvold, G. Billon, C. Garnier, C. Johnsen, K. Schroder. 11th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Bordeaux, 11-15 juin 2006.

5. Study of metallic contamination at water-sediment interface in the rivers of northern France. L. Lesven, M. Leermakers, A. Magnier, G. Billon, B. Ouddane, J.F. Barthe and J.C. Fischer. Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 13-14 avril 2006, France.

6. An overview on solid electrodes for *in situ* analysis. A. Magnier, L. Lesven, G. Billon, C. Garnier, O. Mikkelsen, I. Pizeta, B. Ouddane and J.C. Fischer, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 13-14 avril 2006, France.

7. Sediments: A key compartment for the assessment of interactions between chemicals and biota in estuaries. Claude Amiard-Triquet, Cyril Durou, Jean-Claude Amiard, Thierry Berthe, Gabriel Billon, Hélène Budzinski, Gauthier Damiens, Jean-Pierre Debenay, Julien Deloffre, Françoise Denis, Lionel Denis, Tim Ferrero, Patrick Gillet, Mauricette Gnassia-Barelli, Herman Hummel, Catherine Mouneyrac, Bagdad Ouddane, Fabienne Petit, Laurence Poirier, Laurent Quillet, Michèle Roméo, Brian Smith, Florence Sylvestre, and Guy Thoumelin. Benthic Ecology Meeting, 8-12 mars 2006, Québec.

8. Chemical interactions between high polluted slag and sediments from the River Deûle Canal (Northern France). C. Gabelle, N. Vdovic, G. Billon, and J-L. Potdevin. 10th International Symposium on the Interactions Between Sediments and Water, Bled 28 août-02 sept 2005, Slovénie.
9. Determination of trace metals in porewater from the Adriatic Sea coastal sediments by HR ICP-MS. N. Mikac, V. Roje, J. Dautovic, G. Kniewald, I. Ciglenecki, and G. Billon. 10th International Symposium on the Interactions Between Sediments and Water, Bled 28 août-02 sept 2005, Slovénie.
10. Dynamique sédimentaire estuarienne et poldérisation : Interactions en estuaire de l'Authie. C. Marion, A. Trentesaux, E.J. Anthony, G. Billon et J.L. Reyss. Colloque « Les Bas-champs picards : enjeux entre terre et mer », Amiens 22-23 octobre 2004, France.
11. Diagenetic reactivity of the plutonium in marine anoxic sediments (Cumbrian mud patch – Eastern Irish Sea). A. Gouzy, D. Boust, O. Connan, G. Billon, L. Leo-Vintro, J. Lucey, L. Bowden, M. Agarande, S. Lesourd, P. Lesueur, A. Klein and P. Kershaw. Ecorad 2004. Septembre 2004, Aix en Provence (France).
12. Post depositional reactivity of the plutonium in marine sediments: new evidence from solid partitioning. A. Gouzy, D. Boust, O. Connan, G. Billon, M. Agarande, L. Leon-Vintro, P. J. Kershaw. International Conference on Isotopes in Environmental Studies. Aquatic Forum organized by the IAEA. Octobre 2004, Monte-Carlo (Monaco).
13. Processus diagénétiques en Mer d'Irlande de l'Est : étude préliminaire à la compréhension du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoce. A. Gouzy, G. Billon, D. Boust, J.C. Brun Cottan et P. Lesueur. 7^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, organisée par la Société Française de Chimie. Février 2003, Lille (France).
14. Les microélectrodes : un nouvel outil analytique de mesures *in situ* à l'interface eau-sédiment. T. Paux, G. Billon, I. Pizeta, B. Ouddane, J.C. Fischer et M. Wartel. 7^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs, organisée par la Société Française de Chimie. Février 2003, Lille (France).
15. Microelectrodes for *in situ* voltammetric determination of pollutants. T. Paux, I. Pizeta, G. Billon, B. Ouddane, J.C. Fischer and M. Wartel. XIIth international Conference on Heavy Metals in the Environment, Novembre 2002, Grenoble (France).

D-5. Communications par affiche

1. Solid electrodes for monitoring trace metals in aquatic systems. B. Lourino-Cabana, L. Lesven, I. Pizeta, O. Mikkelsen and G. Billon. Water Status under Water Framework Directive Conference, Lille, 12-14 mars 2007, France.
2. Determination of Manganese in natural media by anodic stripping voltammetry using rotating dental amalgam electrode. L. Lesven, Oyvind Mikkelsen, Gabriel Billon, and Baghdad Ouddane. 7th European Meeting on Environmental Chemistry; Brno (Czech Republic), 6-9 décembre 2006.
3. Interactions between sulphides and metals during early diagenetic processes in river sediments. L. Lesven, M. Leermakers, G. Billon, B. Ouddane, J. F. Barthe and J. C. Fischer. 7th European Meeting on Environmental Chemistry; Brno (Czech Republic), 6-9 décembre 2006.
4. Trace metal analysis in polluted waters using home-made gold-disk microelectrodes. L. Lesven, C. Garnier, G. Billon, O. Mikkelsen, I. Pizeta. 11th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Bordeaux, 11-15 juin 2006.
5. Ag-Cu alloy electrodes, electrochemical properties and some applications in voltammetry. S. M. Skogvold, O. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. Lesven and J. F. Barthe. 11th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Bordeaux, 11-15 juin 2006.
6. Gold-bismuth electrodes, electrochemical properties and some applications in voltammetry. Detection of copper, lead and mercury in natural water. S. M. Skogvold, O. Mikkelsen, K. Schroder, J. Sondergaard, L. Lesven, G. Billon. 11th International Conference on Electroanalysis (ESEAC), Bordeaux, 11-15 juin 2006.
7. Development of home-made disc microelectrodes. A. Magnier, L. Lesven, C. Garnier, G. Billon, O. Mikkelsen, I. Pizeta, B. Ouddane and J.C. Fischer. Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, Villeneuve d'Ascq, 13-14 avril 2006, France
8. Use of DGT technique for Sediment trace metal determination in the Seine estuary. B. Ouddane, O. Clarisse, Gabriel Billon, J. Deloffre, R. Lafitte, J.C. Fischer. First DGT Workshop, Lancaster, 15-16 2005 Septembre, Angleterre.

- 9.** Pseudopolarography of trace metals in natural systems. D. Omanovic, G. Billon and I. Pizeta. 10th Workshop on progress in analytical methodologies in trace metal speciation, Luxembourg 06-09 avril 2005, Luxembourg.
- 10.** Speciation of trace metal in porewater extracted from the Seine Estuary (France) sediment. B. Ouddane, G. Billon, G. Abbasse, J. Halwani and J.C Fischer. 10th Workshop on progress in analytical methodologies in trace metal speciation, Luxembourg 06-09 avril 2005, Luxembourg.
- 11.** Determination of trace metals in the Seine estuary porewaters by the DGT technique. B. Ouddane, O. Clarisse, G. Billon, J. Deloffre, R. Lafitte, and J-C. Fischer. 10th International Symposium on the Interactions Between Sediments and Water, Bled 28 août-02 sept 2005, Slovénie.
- 12.** Influence of bacterial activity on early diagenetic processes in the Authie estuary (Northern France). G. Thoumelin, G. Billon, J-F. Barthe, and J-C. Fischer. 10th International Symposium on the Interactions Between Sediments and Water, Bled 28 août-02 sept 2005, Slovénie.
- 13.** Some geochemical features in highly metal contaminated sediments from river canals. C. Gabelle, G. Billon, M. Leermakers, and B. Ouddane. 10th International Symposium on the Interactions Between Sediments and Water, Bled 28 août-02 sept 2005, Slovénie.
- 14.** Etude des microorganismes sulfato-réducteurs dsrAB (dissimilatory sulfite reductase) dans les sédiments de vasières de Seine et de la baie d'Authie. Laurent Quillet, Julie Ieloup, Emilie Laroche, Gabriel Billon, Sandric Lesourd, Dominique Boust et Fabienne Petit. 2^{ème} colloque d'écologie microbienne, 9-12 mai 2005, Obernai (France).
- 15.** Spatio-temporal trends in salt marsh sedimentation in a macrotidal estuary: preliminary assessment of the recent infilling of the Authie, northern France. C. Marion, A. Trentesaux, E.J. Anthony, G. Billon and J.L. Reyss. 6th International Conference on Tidal sedimentology Tidalites 2004, Copenhague 2-5 août 2004, Danemark.
- 16.** Taux de sédimentation en zone estuarienne. De la mesure instantanée à l'enregistrement séculaire. A. Trentesaux, J. Curoy, C. Marion, G. Billon et J.L. Reyss. 9^{ème} Congrès des Sédimentologues Français. Octobre 2003, Bordeaux (France).

- 17.** Approche multi-technique pour l'analyse des métaux dans les eaux interstitielles des sédiments. C. Gabelle, T. Paux, G. Abbasse, O. Clarisse et G. Billon. 7^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs organisée par la Société Française de Chimie. Février 2003, Lille (France).
- 18.** Influence de l'oxygène sur la spéciation des métaux et des sulfures dans les sédiments anoxiques. G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, et J.C. Fischer. XXVIIème colloque de l'Union des Océanographes de France. Septembre 2001, Lille (France).
- 19.** Extraction des métaux et des sulfures réactifs en milieu acide ; introduction à l'étude de la toxicité des sédiments. O. Clarisse, G. Billon et B. Ouddane. XXVIIème colloque de l'Union des Océanographes de France. Septembre 2001, Lille (France).
- 20.** Sulfides and metal speciation in anoxic sediments : an experimental study of the potential artifacts of oxygen contamination. B. Ouddane, G. Billon, A. Boughriet et J.C. Fischer. Chemical Oceanography Gordon Conference, August 2001, Tilton (USA).
- 21.** Prévision du comportement du manganèse en milieu estuarien par utilisation de réseaux de neurones. G. Billon, C. Douez, B. Ouddane, J.C. Fischer. 5^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs organisée par la Société Française de Chimie. Décembre 2000, Lille (France).
- 22.** Artefact in the speciation of sulfides in anoxic estuarine sediments. G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, and M. Wartel. 7th FECS Conference on Chemistry and the Environment ; Metal Speciation in the Aquatic Environment. August 2000, Porto (Portugal).
- 23.** Biogéochimie du soufre et du fer dans les sédiments anoxiques de la baie d'Authie. G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, J.P. Hornez, et C. Defives. 4^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs organisée par la Société Française de Chimie. Décembre 1999, Lille (France).
- 24.** Comportement de l'azote et du phosphate minéraux dans la colonne d'eau et les sédiments de surface en baie d'Authie. A. Boughriet, G. Billon, et B. Ouddane. 4^{ème} Journée des Jeunes Chercheurs organisée par la Société Française de Chimie. Décembre 1999, Lille (France).

D-6. Communications dans des séminaires de travail et de restitution

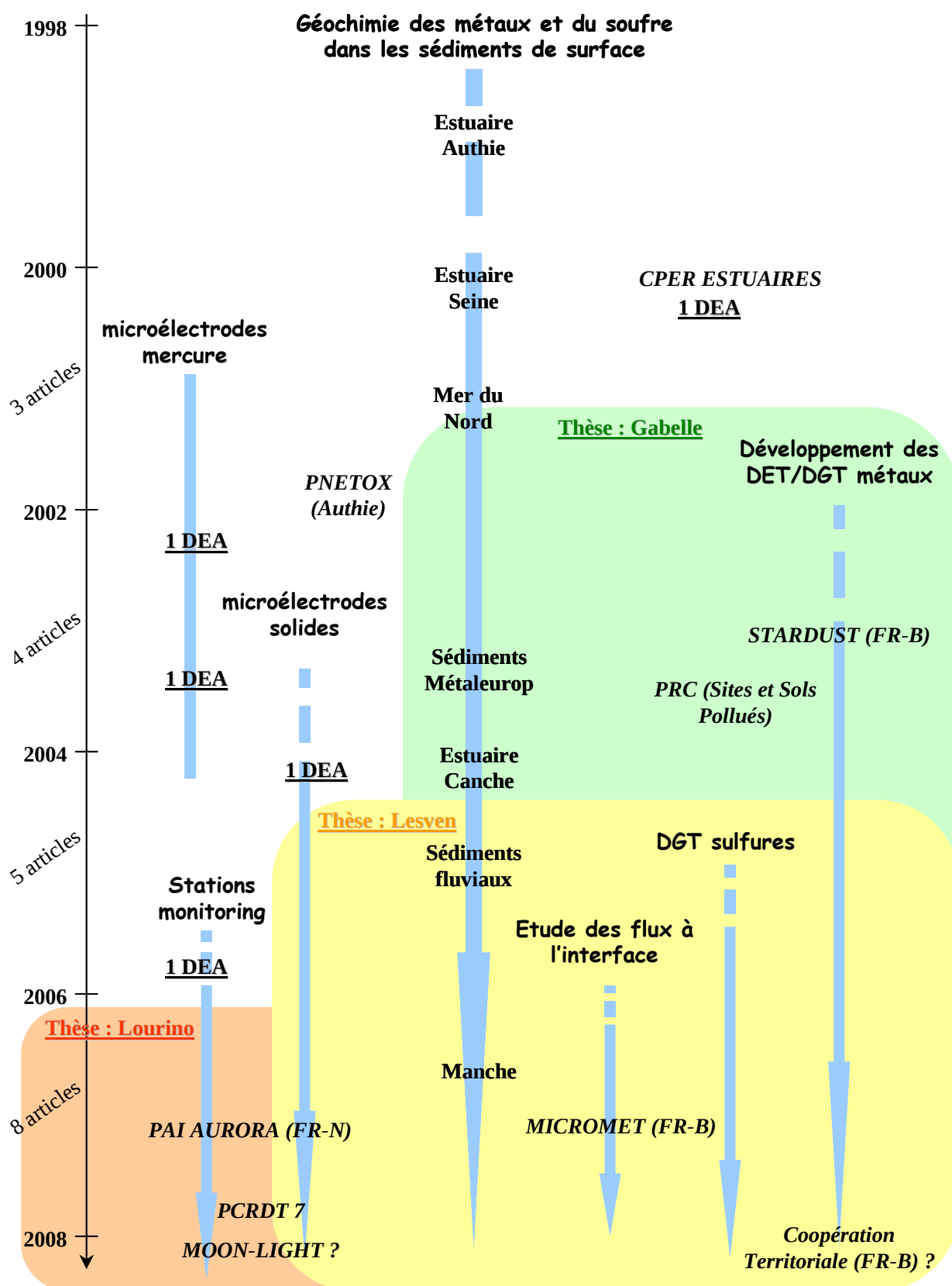
Communications orales

1. Application de nouvelles technologies dans l'étude de la mobilité des polluants dans les lits des rivières. G. Billon, et C. Gabelle. Programme Stardust, séminaire de restitution. Juin 2005, Menin (Belgique).
2. Les microélectrodes : développement analytique et perspectives. Programme STARDUST. Mars 2004, Ostende (Belgique).
3. Eaux et sédiments de la baie d'Authie : qualité et apports. Programme CPER, Novembre 2002, Berck (France).
4. Caractérisation physico-chimique des sédiments : développements d'outils analytiques « microéchelle » et mise en évidence d'indicateurs liés à l'activité biologique. Programme PNETOX. Février 2004, Wimereux (France).
5. Perspectives et problèmes sur l'utilisation de microélectrodes pour des mesures *in situ* dans l'environnement sédimentaire de surface. Préparation du PNEC, phase II. Novembre 2003, Nantes (France).
6. Contamination des sédiments de la baie d'Authie par les éléments métalliques. Séminaire de restitution du CPER Authie. Avril 2005, Wimereux (France).

Communication par affiche

1. Chemical interaction between high polluted slag and sediments from the river Deûle canal (northern France). C. Gabelle, N. Vdovic, G. Billon, M. Leermakers, W. Baeyens and J.L. Potdevin. Programme Stardust, séminaire de restitution. Juin 2005, Menin (Belgique).

E. Schéma de synthèse



Deuxième partie

Activités de recherche

INTRODUCTION

Dans les écosystèmes aquatiques, le compartiment sédimentaire occupe une place importante au niveau du cycle des éléments métalliques. Les métaux parviennent dans la colonne d'eau, sous forme particulaire, dissoute et colloïdale. Leur origine est soit terrigène (apports par les eaux de ruissellement, les eaux résiduaires...), soit atmosphérique (apports par les pluies et les aérosols). Finalement, après un temps de passage plus ou moins long dans la colonne d'eau, les métaux associés aux particules sédimentent, provisoirement ou définitivement.

Des transformations biogéochimiques majeures s'opèrent dès le dépôt des particules à la surface du sédiment. Le principal moteur de ces transformations est la minéralisation de la matière organique biodégradable par les bactéries qui vont pour cela utiliser des accepteurs d'électrons (ou oxydants) présents dans le sédiment. A partir de simples considérations thermodynamiques, l'oxygène est le premier oxydant à être consommé, avant les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse, les sulfates, et finalement le dioxyde de carbone. Ces réactions d'oxydo-réduction générées par les bactéries conduisent à des modifications majeures de la réactivité du sédiment par rapport aux métaux, présents ou non à l'état de traces. A titre d'exemple, la réduction des oxydes et hydroxydes de fer produit du fer ferreux, qui en présence de sulfures (issus de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices) précipite quantitativement sous diverses formes de sulfures de fer.

La consommation des oxydants induit une anoxie plus ou moins marquée dans la colonne sédimentaire. Cet état réduit du sédiment est instauré en grande partie par la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Des transformations chimiques (par exemple l'oxydation des sulfures par des oxydes de fer), biologiques (certaines bactéries utilisent des réducteurs pour leur développement) ou physique (diffusion d'oxydants de l'eau vers le sédiment, bioturbation, remise en suspension de particules...) ont en effet tendance à réoxyder continuellement le sédiment, au moins en ce qui concerne les premiers centimètres. Cette compétition des réactions rend les études en milieux sédimentaires particulièrement délicates : elles nécessitant de multiples compétences en chimie, biologie, sédimentologie, ainsi que le développement de nouveaux outils analytiques de mesures *in situ* ou pseudo *in situ* afin d'améliorer la qualité des données, la détection d'espèces instables à l'air, la définition des profils...

C'est dans ce contexte que s'inscrit l'ensemble de mes travaux de recherche réalisés de 1998 à ce jour. Ils se sont principalement axés sur des études visant à mieux comprendre les mécanismes de la diagenèse précoce en relation avec le comportement des métaux. Le

comportement du soufre a notamment fait l'objet de nombreux travaux étant donnée la forte affinité des sulfures pour plusieurs métaux présents ou non à l'état de traces (Fe, Pb, Zn, Cd, Ni, Cu...). La distribution des métaux dans les différentes phases des sédiments, ainsi que dans les eaux interstitielles a également été examinée sur plusieurs carottes sédimentaires afin d'en déduire leur comportement au cours des premières transformations biogéochimiques. Enfin, au cours de ces diverses études, nous avons pu constater le manque d'outils analytiques pour mesurer directement *in situ* certaines espèces peu stables, ou encore pour établir des profils millimétriques de concentration à l'interface eau-sédiment, afin notamment d'obtenir d'importants renseignements sur le rôle de puits et/ou de sources joué par les sédiments pour les éléments métalliques présents dans les systèmes aquatiques. C'est pour ces raisons majeures que j'ai participé activement au développement de microélectrodes et, dans une moindre mesure, de sondes par diffusion sur gel.

Ces différentes études ont tout d'abord été réalisées dans l'estuaire de l'Authie, situé à la frontière entre les départements de la Somme et du Pas-de-Calais (CPER Estuaires et PNETOX). Des travaux plus ponctuels avec des approches scientifiques similaires ont ensuite été mis en œuvre dans l'estuaire de la Seine (programme Seine-Aval), de la Canche et dans la mer d'Irlande.

Plus récemment, nos investigations ont porté sur les rivières transfrontalières entre la France et la Belgique (Programme INTERREG III), et tout particulièrement sur le canal de la Deûle, au niveau du site Métaeurop, où de fortes concentrations en plomb et en zinc ont été mesurées (PRC MORINES).

Ce mémoire s'articule en trois grandes parties : un premier chapitre sera en effet dédié aux études réalisées dans les sites estuariens, principalement dans la baie d'Authie avec un fort accent mis sur l'étude des transformations liées à la diagenèse précoce en l'absence d'apport anthropique important. Un second chapitre sera axé sur des études en milieu très contaminé, avec, comme zone de travail principale, les sédiments de la Deûle à proximité du site Métaeurop. Un dernier chapitre sera consacré au développement de nouveaux outils analytiques dans le but de réaliser des mesures *in situ* ou pseudo *in situ* dans le milieu naturel. Des applications sur les différents sites d'études seront également présentées. Enfin, les perspectives de recherche que je compte mettre en place dans les années futures seront finalement présentées dans la conclusion générale.

Chapitre I : Diagenèse précoce en milieu estuarien peu contaminé : Cas de l'estuaire de l'Authie

I-1. Présentation de l'estuaire de l'Authie

L'Authie est un petit fleuve de 98 km de long, à faible débit (de l'ordre de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ au niveau du Pont à Cailloux), avec un estuaire (voir figure I-1) situé entre les baies de Somme (au sud) et de Canche (au nord). Le chenal atteint l'océan par un cours sinueux qui change souvent de position. La zone soumise aux marées s'étend sur 2200 ha et, si l'on ajoute les dunes et les marais poldérisés qui bordent l'estuaire, la superficie globale atteint alors 3000 ha. Notons d'ailleurs que, lors des coefficients de vive-eau, l'onde de marée peut remonter jusqu'à Colline Beaumont (situé à 14 km de l'embouchure). Enfin, la quantité de matière en suspension qui arrive dans l'estuaire est évaluée actuellement à 12000 t/an (Latteux, 1999).

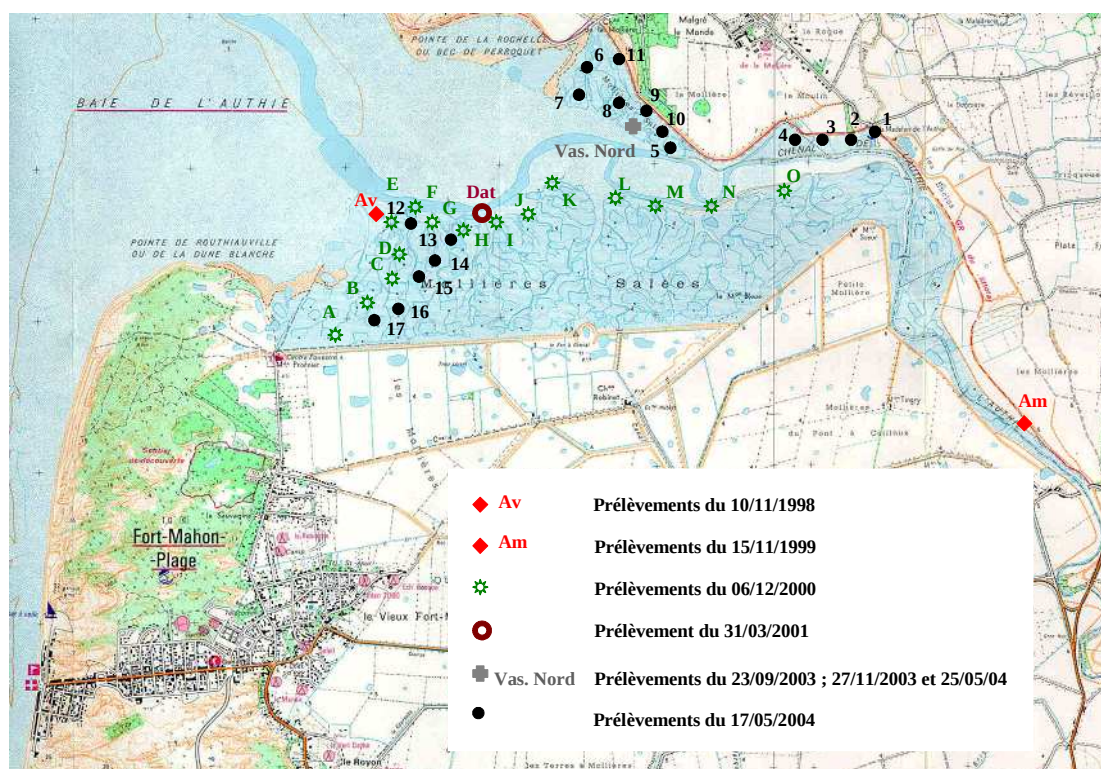


Figure I-1 : Sites de prélèvement (**Av** : vasière aval sud; **Am** : vasière amont ; **Vas. Nord** : vasière nord sous la Pointe de la Rochelle) et dates des campagnes.

La baie d'Authie, dont la morphologie actuelle et la dynamique sédimentaire sont dominées par des processus liés à un marnage supérieur à 5 m (à l'embouchure) et aux houles, présente l'aspect typique des estuaires "picards", c'est-à-dire une zone en engraissement ou poulrier au sud (banc de Routhioville) opposée à une rive nord en érosion. La morphologie de l'estuaire

de l'Authie a été décrite avec précision par Dobroniak et Anthony (1999), et Dobroniak (2000). Elle se décompose en 4 entités principales : (i) la slikke est une zone dépourvue de végétation, inondée par les hautes mers et asséchée à marée basse. Elle se constitue autour du chenal en fond de baie, lorsque la profondeur est faible (le fleuve y taille d'ailleurs des berges abruptes). Elle est composée en majorité de sablons (0,05-0,2 mm), tandis que la zone soumise aux variations de la position du chenal est occupée par une vase lisse, noire et sulfureuse ; (ii) le schorre, également appelé "mollière", s'établit au delà de la slikke pour s'imbriquer dans le massif dunaire en rive nord et pour s'adosser à une digue de polder en rive sud. Inondé uniquement lors des hautes mers de vive-eau, le schorre est morcelé par de nombreux chenaux et possède une couverture végétale halophile dense, parsemée de mares et de huttes de chasses ; (iii) la plate-forme sableuse occupe la majorité de l'estuaire et est composée de deux éléments morphologiques indépendants : une flèche sableuse de 3 km de long et 2,5 km de large (poulier) et un delta de marée composé de bancs sableux, façonnés par les courants de marées, la houle et les tempêtes ; et (iv) les polders reflètent la marque la plus ancienne de l'anthropisation de l'estuaire. Dès le XII^{ème} siècle, des digues ont été érigées, et depuis le XVIII^{ème} siècle, la poldérisation progressive en rive nord a largement contribué à réduire la surface de l'estuaire.

La connaissance du paysage sédimentaire de la baie d'Authie nous a permis de mieux cibler nos zones d'étude. Elles sont principalement situées sur la slikke pour les études liées à la diagenèse précoce et sur le schorre pour celles concernant la cartographie métallique et l'histoire du comblement de l'estuaire.

I-2. Historiques des campagnes réalisées

Les campagnes sédimentaires réalisées entre 1998 et 2004 (voir tableau I-1) ont eu pour objectifs principaux de dresser une cartographie métallique de l'estuaire et d'étudier sur les vasières les mécanismes de sulfuration des sédiments au cours de la diagenèse précoce.

Tableau I- 1 : Bilan des campagnes sédimentaires réalisées entre 1998 et 2004 dans l'estuaire de l'Authie. Abréviations : DP : diagenèse précoce ; CM : contamination métallique ; Dat. : datation.

10/11/1998	Carottage de surface (25 cm)	vasière	rive sud	DP + CM
15/11/1999	Carottage de surface (25 cm)	vasière	Pont à cailloux	DP + CM
06/12/2000	Prélèvement de surface	schorre	Rive sud	CM
31/03/2001	Carottage du schorre (210 cm)	Schorre	Rive sud	Dat. + CM
23/09/2003	Carottage de surface (25 cm)	vasière	Rive nord	DP
27/11/2003	Carottage de surface (25 cm)	vasière	Rive nord	DP
17/05/2004	Prélèvement de surface	gabions	Rive nord	CM
25/05/2004	Carottage de surface (25 cm)	vasière	Rive nord	CM

Les différentes campagnes de carottages de surface ont été systématiquement effectuées dans le but de conserver au maximum l'intégrité du sédiment : deux tubes en plexiglas sont enfoncés verticalement dans le sédiment, bouchés à leurs extrémités puis découpés tous les deux centimètres dans un sac à gants préalablement purgé à l'azote pour éviter l'oxydation des phases réduites (Billon, 2001). Une partie des échantillons est conservée dans des seringues hermétiquement fermées à -18°C , alors que l'autre partie est centrifugée le soir même du prélèvement, puis filtrée sous azote pour récupérer les eaux interstitielles. Selon les analyses à réaliser, ces eaux sont soit acidifiées (pour l'analyse des métaux), soit conservées telles quelles à 4°C pendant au plus 12 h (pour l'analyse de l'alcalinité), ou bien encore stockées à -18°C sans ajout de réactif (pour l'analyse des sulfures). Une troisième carotte est également systématiquement prélevée pour faire des mesures sur site de pH et de potentiel d'oxydo-réduction tous les centimètres.

Sur la phase solide de nombreux paramètres sont mesurés : les AVS (Acid Volatile Sulphides), les CRS (Chromium Reducible Sulphur), les concentrations en métaux totaux et les concentrations de métaux extraits séquentiellement. Des analyses plus ponctuelles ont également été réalisées en utilisant des analyses par microscopie électronique à balayage, par micro-raman, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) et RPE (Résonance Paramagnétique Electronique).

Les prélèvements de surface ont été réalisés très simplement sur environ les 5 premiers centimètres de la colonne sédimentaire, avec une spatule en Téflon[®] sans précaution particulière de conservation. Seules les concentrations en métaux totaux ont donc pu être obtenues pour mettre en évidence une éventuelle contamination ponctuelle ou globale de l'estuaire.

Enfin, une carotte de 210 cm a été prélevée en 2001 dans le but de mieux connaître le processus de sédimentation dans l'estuaire de l'Authie et de mettre en évidence d'éventuelles contaminations au cours du XX^{ème} siècle. En plus de l'analyse granulométrique et des concentrations métalliques, une radiographie par rayon X des carottes a été réalisée à l'université de Bordeaux et des mesures de datation ont été entreprises au LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif sur Yvette).

I-3. Qualité des sédiments dans l'estuaire de l'Authie

Les analyses des métaux Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn ont été effectuées sur l'ensemble des sédiments prélevés. Les résultats moyennés sont donnés dans le tableau I-2.

Tableau I- 2 : Valeurs moyennes des teneurs en métaux dans la fraction fine des sédiments prélevés en baie d'Authie au cours de campagnes réalisées dans la période 1998-2004. Les valeurs de références (Val. Réf.), figurant dans ce tableau, correspondent aux teneurs moyennes d'un fond géologique non contaminé (valeurs données par l'Agence de l'Eau Artois Picardie). Av : point aval, Am : point amont, schorre : campagne du 06/12/2000, Dat : carotte « datation ». Les intervalles de confiance représentent la dispersion des concentrations de chaque élément au sein du site et non l'incertitude de la mesure.

Site	Date	Nbre pts	Al	Ca	Cd	Cr	Cu
			g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Av	10/11/1998	12	20,4 ± 0,7	170 ± 10	0,36 ± 0,03	29 ± 2	10 ± 2
Am	15/11/1999	13	18 ± 5	110 ± 20	0,9 ± 0,1	39 ± 3	12 ± 2
Schorre	06/12/2000	15	7 ± 3	160 ± 30	-	35 ± 4	10 ± 2
Dat.	31/03/2001	19	21 ± 3	160 ± 20	-	33 ± 6	11 ± 4
Vas. Nord	23/09/2003	14	21 ± 2	146 ± 6	0,60 ± 0,07	43 ± 2	8,6 ± 0,7
Vas. Nord	27/11/2003	13	18 ± 4	150 ± 7	0,62 ± 0,07	38 ± 2	8,7 ± 0,7
Gabions	17/05/2004	34	16 ± 2	170 ± 20	0,39 ± 0,06	31 ± 4	20 ± 10
Val. Ref.			-	-	0,5	25	20

Site	Date	Nbre pts	Fe	Mg	Mn	Pb	Sc
			g/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Av	10/11/1998	12	11,9 ± 0,8	5,6 ± 0,2	219 ± 8	10 ± 3	3,8 ± 0,2
Am	15/11/1999	13	12 ± 1	3,9 ± 0,3	290 ± 50	14 ± 2	3,1 ± 0,8
Schorre	06/12/2000	15	13 ± 2	3,5 ± 0,4	230 ± 60	50 ± 20	-
Dat.	31/03/2001	19	13 ± 2	4,6 ± 0,5	170 ± 90	38 ± 6	-
Vas. Nord	23/09/2003	14	10,4 ± 0,6	5,1 ± 0,4	230 ± 20	17 ± 2	3,4 ± 0,3
Vas. Nord	27/11/2003	13	10,4 ± 0,7	5,1 ± 0,4	230 ± 20	18 ± 2	2,8 ± 0,6
Gabions	17/05/2004	34	13 ± 2	6,5 ± 0,8	220 ± 20	32 ± 20	3,1 ± 0,3
Val. Ref.			10	-	250	20	-

Site	Date	Nbre pts	Sr	Ti	V	Zn
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Av	10/11/1998	12	430 ± 30	1600 ± 200	34 ± 2	55 ± 5
Am	15/11/1999	13	310 ± 40	2500 ± 300	27 ± 3	67 ± 6
Schorre	06/12/2000	15	330 ± 70	1500 ± 300	40 ± 7	70 ± 20
Dat.	31/03/2001	19	-	1600 ± 300	40 ± 7	60 ± 20
Vas. Nord	23/09/2003	14	380 ± 30	2300 ± 200	33 ± 3	48 ± 4
Vas. Nord	27/11/2003	13	400 ± 20	2100 ± 100	33 ± 3	48 ± 5
Gabions	17/05/2004	34	360 ± 30	400 ± 60	30 ± 5	80 ± 20
Val. Ref.			-	-	-	75

Aux vues de ces résultats (tableau I-2), il apparaît que la baie de l'Authie est peu contaminée par les métaux. Ceci est confirmé par l'examen de l'indice de contamination (IC) proposé par l'Agence de l'Eau Artois Picardie (2000). Cet indice est défini par :

$$IC = \text{Concentration mesurée} / \text{Concentration de référence}$$

La concentration de référence est la teneur moyenne d'un fond géologique non contaminé (les valeurs utilisées sont données dans le tableau I-2).

Si :
 IC < 3 : faible contamination, situation normale
 3 < IC < 9 : contamination moyenne
 IC > 9 : contamination forte

A titre d'exemple, nous donnons les résultats du calcul de l'indice de contamination (IC) effectué sur deux carottes sédimentaires prélevées aux points Av (Authie Aval) et Am (Authie Amont) pour les métaux suivants : Cr, Cu, Pb et Zn (figure I-2).

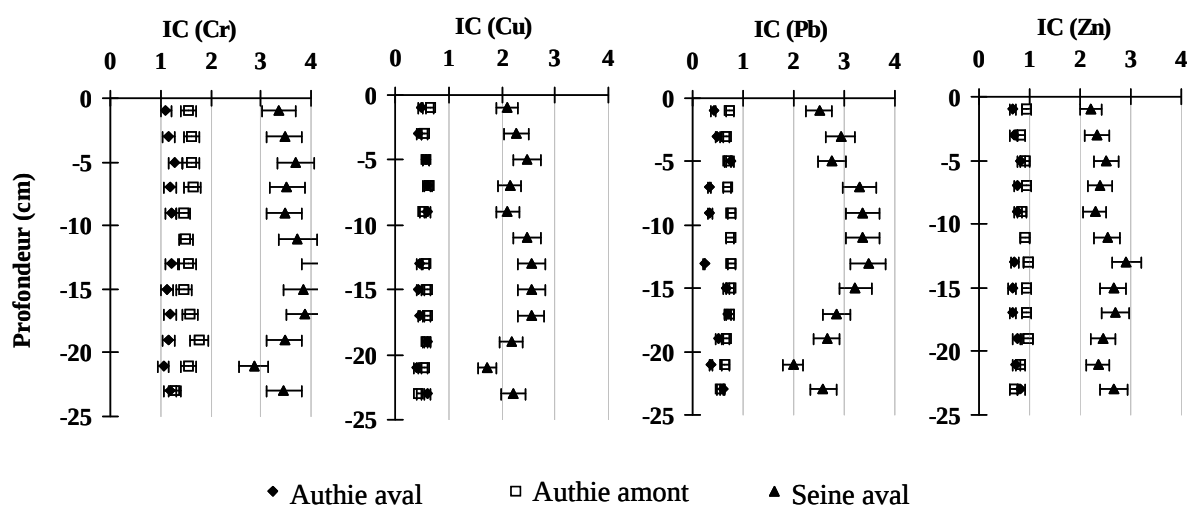


Figure I- 2 : Profils des indices de contamination relatifs au chrome, au cuivre, au plomb et au zinc en fonction de la profondeur : comparaison estuaire de l'Authie (aval et amont) et vasière nord de l'estuaire de la Seine.

Ces valeurs mettent en évidence l'existence d'un faible marquage anthropique de l'estuaire de l'Authie, principalement en ce qui concerne les métaux présents à l'état de traces comme le chrome, le zinc ou le cadmium. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus sur un site plus soumis à des activités anthropiques : la vasière Nord de la Seine. Cette dernière est nettement plus polluée comme l'indiquent les teneurs de la plupart des métaux dans le sédiment. Si on les compare à celles issues du site aval de l'Authie, les concentrations en Seine sont

notamment 2 à 3 fois plus fortes pour le vanadium, le chrome et le zinc, et 4 à 6 fois plus fortes pour le plomb, le cadmium et le cuivre.

Dans le cas particulier du plomb, nous avons calculé l'indice IC sur la totalité des sédiments prélevés dans l'estuaire de l'Authie (Fig. I-3). Il en ressort que la contamination est faible et proche du bruit de fond en aval. Plus en amont et sur la vasière nord, les sédiments anoxiques récents sont également peu contaminés. Sur le schorre, les sédiments sont plus anciens et les teneurs observées peuvent révéler une certaine accumulation. Les contaminations dues au plomb pour certains points dans les gabions peuvent être le résultat des activités de chasse.

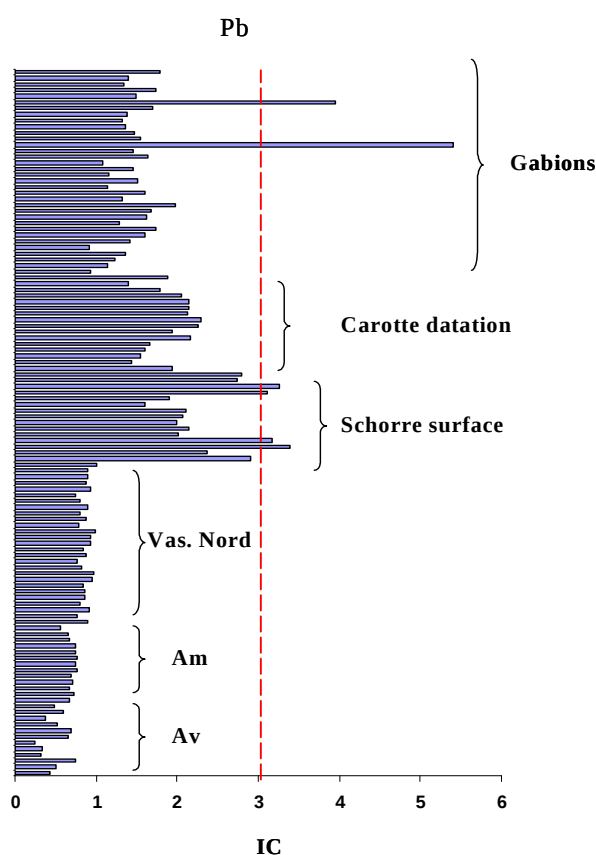


Figure I- 3 : Indices de contamination pour le plomb sur l'ensemble des sites étudiés

Finalement, les indices de contamination calculés pour les métaux référencés par l'Agence de l'Eau (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) sont généralement inférieurs à 3 et jamais supérieurs à 6. Il ne semble donc pas y avoir de contamination métallique marquée dans l'estuaire de l'Authie.

La toxicité des métaux présents dans les sédiments n'est pas simplement corrélée à la concentration totale de l'élément mais dépend aussi de sa spéciation (différentes formes solubles et/ou insolubles sous lesquelles se trouve l'espèce considérée). L'indice de contamination (IC) n'est donc pas des mieux adapté à l'étude des risques engendrés par la

contamination des sédiments. La complexité du milieu sédimentaire conduit à limiter volontairement le nombre d'entités chimiques influençant la répartition d'un métal (si on se limite aux métaux) en ses différentes formes solubles et/ou insolubles. Le choix s'est porté sur le sulfure (provenant de la réduction des sulfates au sein même du sédiment) qui contrôle très largement la distribution, le transport, l'accumulation et le devenir des espèces métalliques par différents processus physico-chimiques et microbiologiques liés principalement aux cycles du carbone et du soufre. Un « indice de biodisponibilité » (IB) a par ailleurs été proposé. Il est défini comme étant le rapport SEM/AVS, avec SEM (Simultaneously Extracted Metals) : somme des concentrations des métaux Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraits pendant l'attaque du sédiment brut par une solution HCl 1 M. Si $IB < 1$, les sulfures sont en excès et les métaux sont donc peu disponibles. Dans le cas contraire, une partie des métaux considérés est associée à des phases plus labiles et le sédiment peut alors devenir une source de pollution pour la chaîne trophique. Les indices de biodisponibilité ont été calculés en fonction de la profondeur pour 5 carottes prélevées en baie d'Authie (Fig. I-4) et comparés à ceux issus des sédiments de la vasière nord de la Seine.

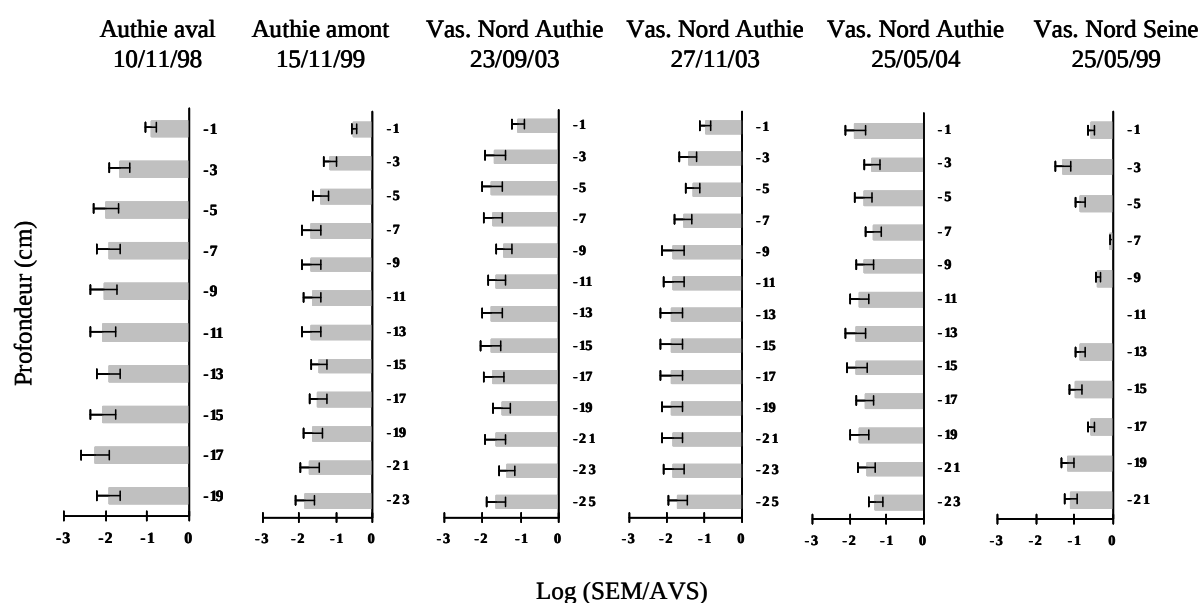


Figure I-4 : « Indice de biodisponibilité » des métaux en fonction de la profondeur. Comparaison des vasières amont, aval et nord de la baie de l'Authie au site de la Vasière Nord de l'Estuaire de la Seine.

Dans l'estuaire de l'Authie, les valeurs les plus élevées d'IB sont constatées en surface, c'est-à-dire là où les teneurs en AVS sont les plus faibles (hormis pour la carotte du 25 mai 2004). Dans tous les cas, cet indice est inférieur ou très inférieur à 0,1, indiquant un piégeage efficace des métaux considérés par les sulfures. Dans l'estuaire de la Seine, la situation est plus contrastée en raison d'une sulfuration des sédiments moins importante et des valeurs d'IC plus élevées. Il en résulte qu'entre - 6 et - 12 cm, le sédiment peut être toxique et des tests biologiques pourraient alors être menés pour confirmer cette hypothèse.

Ce premier travail de synthèse (regroupant 6 années de prélèvements) a mis clairement en évidence la faible contamination de l'estuaire de l'Authie par de nombreuses espèces métalliques. A partir de ce constat, nous allons maintenant présenter certains aspects des transformations biogéochimiques qui ont lieu dans ces sédiments de surface en l'absence de pollution avérée.

I-4. Transformations biogéochimiques dans les sédiments de surface

La diagenèse regroupe l'ensemble des processus biogéochimiques qui assurent la transformation du sédiment en roche cohérente. Deux phénomènes participent à cette transformation : la compaction et la cimentation. La diagenèse précoce se place en amont de ces deux phénomènes. Elle regroupe les premières transformations des particules dès leur dépôt sur le sédiment et est essentiellement contrôlée par des processus biologiques (bioturbation et décomposition de la matière organique par l'activité bactérienne) et par les phénomènes de recristallisation/dissolution. La décomposition de la matière organique entraîne la réduction progressive de divers oxydants dont les principaux sont l'oxygène, les nitrates, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les sulfates et enfin le CO₂. L'instauration d'un milieu anoxique dans la colonne sédimentaire peut se faire dès les premiers centimètres, ce qui entraîne une redistribution de la répartition des métaux dans les phases liquide et solide du sédiment. D'un point de vue environnemental, ces transformations peuvent conduire à un piégeage ou, au contraire, à une meilleure disponibilité des polluants métalliques pour la faune et la flore benthiques. De plus, dans le cas de sédiments pollués (par exemple ceux du canal de la Deûle dont les travaux seront détaillés au chapitre suivant), l'étude des mécanismes biogéochimiques de surface est d'une importance majeure pour mettre en évidence l'impact du sédiment sur le milieu aquatique sus-jacent.

I-4-1. Extractions séquentielles des métaux dans les sédiments anoxiques

Le comportement des métaux-traces comme As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn... dans les sédiments est fortement influencé par le cycle du soufre dans les sédiments. En effet, la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices entraîne la production de sulfures qui peuvent être ré-oxydés partiellement ou totalement, ou bien être précipités par des cations métalliques et principalement le fer, au moins dans les milieux faiblement contaminés. Ainsi, les recherches que nous avons menées dans l'estuaire de l'Authie portent principalement sur le comportement des métaux en relation étroite avec une partie du cycle du soufre, dans les phases solide et liquide des sédiments. Pour ce faire, deux vasières, l'une située en amont (voir Fig. I-1, point Am) et l'autre située en aval (voir Fig. I-1, point Av) ont été sélectionnées

pour réaliser des carottages de surface (environ 20-25 cm). Les sédiments ont ensuite été découpés puis traités sous azote pour extraire les eaux interstitielles selon le protocole détaillé dans ma thèse de doctorat (Billon, 2001).

Dans la phase solide, les sulfures inorganiques sont principalement sous forme d'AVS (Acid Volatile Sulphides) et de CRS (Chromium Reducible Sulfur). Etant donné que de nombreux contaminants métalliques sont associés à ces deux classes de sulfures, nous avons étudié, pour des sédiments anoxiques, le comportement des métaux et du soufre lors d'extractions séquentielles en utilisant un protocole proche de ceux utilisés par Tessier et al. (1979) et Tessier et Campbell (1988). Notons également qu'il se rapproche de celui défini par le bureau européen des références (BCR) qui propose à partir d'un sédiment de référence (le CRM 601) trois extractions successives des métaux présents à l'état de traces : Cd, Cr, Ni, Pb et Zn (Quevauviller et al., 1997).

Nous avons pu tout d'abord mettre en évidence l'oxydation rapide des AVS lors du séchage des sédiments sous oxygène avec une transformation partielle des AVS en CRS. Les extractions ont ensuite été effectuées sous azote ou sous air, avec ou sans étape de séchage préalable. Il est apparu que pour conserver au maximum la distribution initiale des deux grandes classes de sulfures minéraux (AVS et CRS) au sein du sédiment, il est préférable de travailler sur du sédiment brut à l'abri de l'oxygène. Dans ce cas, les AVS ne sont que partiellement détruits lors de l'extraction des carbonates et sont alors principalement éliminés au cours de l'extraction de la phase oxyde. Les CRS sont pour leur part détruits en même temps que la matière organique. Pour autant, le fait de travailler sous azote ne semble pas permettre une extraction convenable de tous les métaux dans les différentes fractions. Nous avons pu constater qu'un certain nombre d'éléments comme le calcium, le magnésium, le strontium, le chrome, l'aluminium, le titane et le manganèse, se prêtent bien à ces extractions successives. Par contre, le cuivre, le cadmium, le plomb et le zinc posent des problèmes dans le cas où les sulfures de fer solubles lors de la première attaque à pH 5 ne sont pas préalablement oxydés (par exemple par séchage du sédiment à l'air). En effet, les sulfures solubilisés précipitent alors Cd, Cu, Pb et Zn extraits de la fraction carbonate (Fig. I-5) ce qui a pour conséquence de sous-estimer significativement leurs teneurs dans cette fraction (et de surestimer leurs teneurs dans la fraction oxyde). Enfin, la spéciation du fer est difficile à établir dans tous les cas pour les raisons suivantes : (i) le fer lié aux carbonates et une partie difficilement quantifiable des AVS sont détruits simultanément lors de la première attaque ; et (ii) l'autre partie des AVS et les oxydes de fer sont ensuite solubilisés lors de la seconde extraction (Billon et al., 2001b).

Enfin, excepté pour le cuivre et le titane, l'extraction par HCl 1 M (avec ou sans présence d'oxygène) et la somme des extractions des fractions carbonate et oxyde sont globalement comparables pour ce type de sédiment. Ainsi, dans les sédiments anoxiques ou suboxiques, il paraît plus approprié pour certains éléments de remplacer les deux premières étapes des extractions séquentielles par une attaque HCl de concentration molaire. Cette extraction a

également l'avantage d'être utilisée par de nombreux géochimistes pour caractériser la fraction disponible des métaux dans une matrice sédimentaire. Enfin, les résultats permettent de calculer un indice de biodisponibilité des sédiments vis-à-vis des métaux ayant une affinité plus forte que le fer pour les sulfures volatils (voir paragraphe I-3).

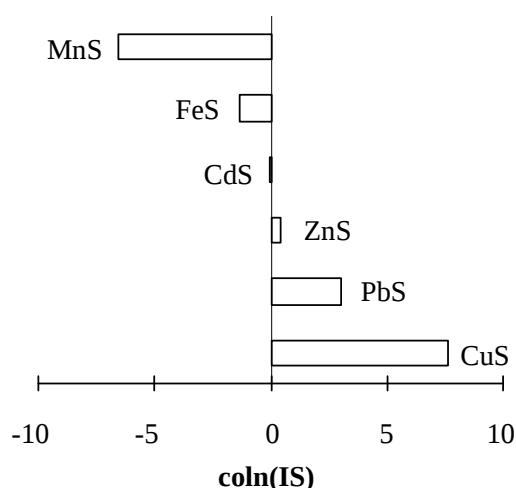
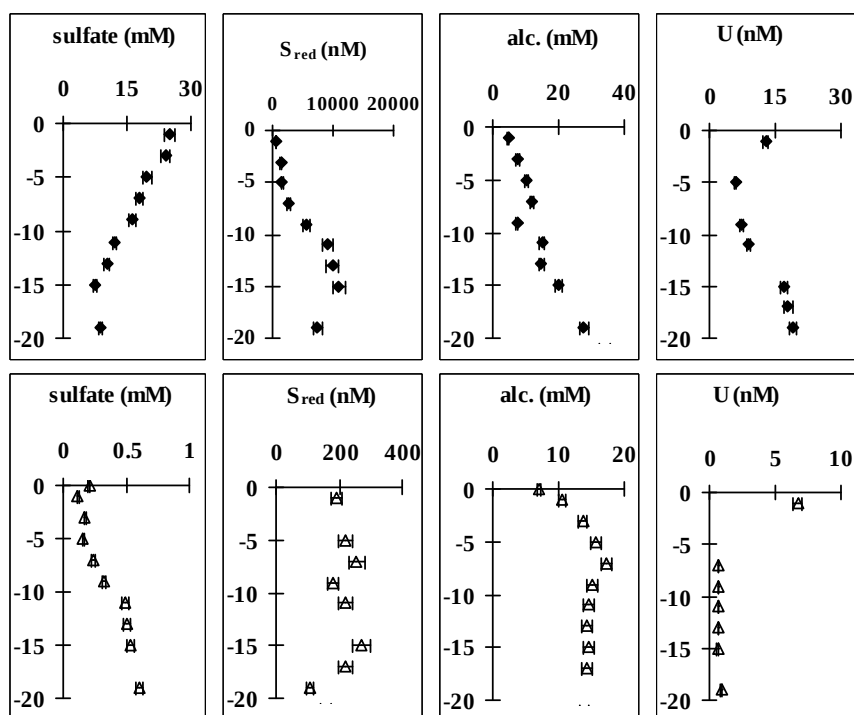
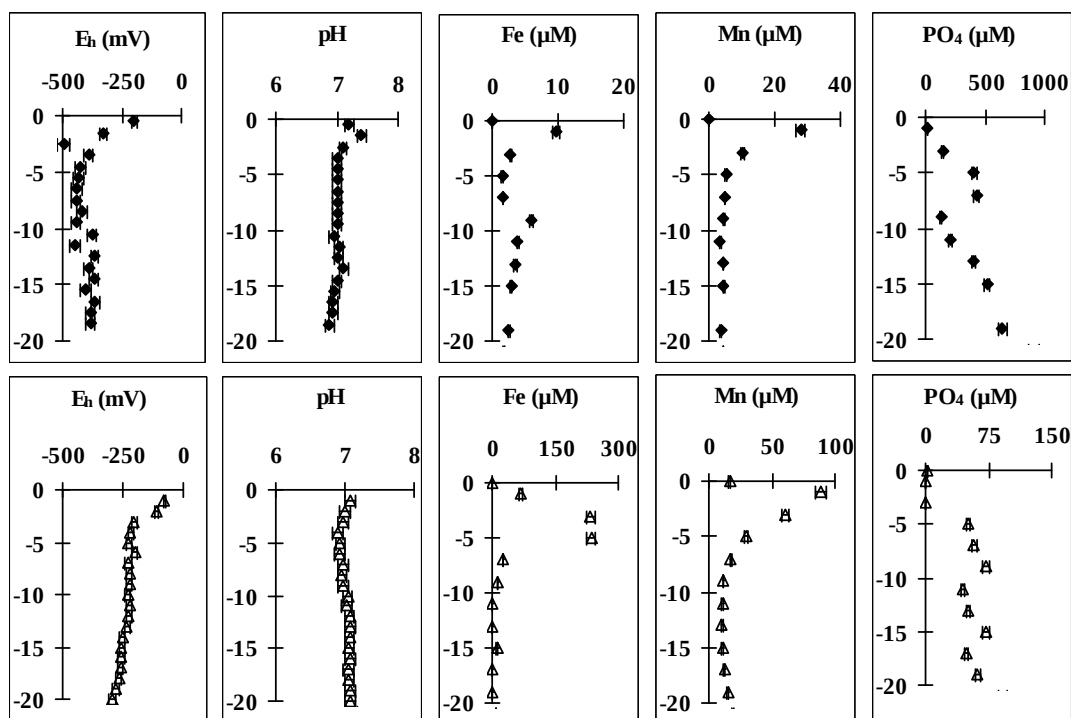


Figure I-5 : Indices de saturation de CuS, PbS, ZnS, CdS, FeS et MnS dans le filtrat recueilli après extraction de la fraction carbonate du sédiment séché à l'air, en imposant la teneur en sulfure total à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ (Billon et al., 2001a)

L'une des conclusions de cette étude est finalement l'impossibilité de quantifier les métaux liés aux AVS, sachant qu'ils sont partiellement détruits avec les carbonates et les oxydes. Les métaux liés aux CRS sont pour leur part extraits simultanément avec ceux liés à la matière organique. Néanmoins, étant donné que la pyrite est un composé relativement stable, il nous a été possible d'en extraire des sédiments (Huerta-Diaz and Morse, 1990; Huerta-Diaz and Morse, 1992) pour connaître les teneurs des métaux qui leur étaient associées. Cela nous a permis de montrer que le manganèse et le plomb semblent s'insérer facilement dans les phases pyritiques alors que le nickel, le cuivre, le zinc et en dernier lieu le cadmium formeraient au moins en partie des phases pures telles que CuS, NiS, ZnS et CdS.

I-4-2. Mécanismes rédox et sulfuration des sédiments

L'étude des processus responsables de la diagenèse précoce a débuté lors des campagnes réalisées en 1998 (Authie aval) et 1999 (Authie amont) et a été complétée en 2003 et 2004 sur la vasière nord. Les profils de concentrations obtenus (en fonction de la profondeur) dans les eaux interstitielles extraites des carottes sédimentaires prélevées aux points « Am » et « Av » (Fig. I-1) révèlent une nette augmentation des concentrations en Fe^{2+} et en Mn^{2+} au voisinage de l'interface eau/sédiment (figure I-6).



◆ Authie aval

△ Authie amont

Figure I-6 : Profils de concentration dans les eaux interstitielles des carottes prélevées lors des campagnes de novembre 1998 (Av) et 1999 (Am) (Billon et al., 2004).

Ce phénomène est relié à l'activité bactérienne présente dans ces sédiments, activité qui conduit à la réduction des oxydes/oxyhydroxydes de Mn(III, IV) et de Fe(III) en incluant des phases plus ou moins cristallisées comme la ferrihydrite, la goethite, l'hématite et la

magnétite. Cette augmentation des concentrations en Fe^{2+} et en Mn^{2+} dans les eaux interstitielles est rapidement suivie d'une décroissance brutale avec la profondeur (figure I-6). Cette diminution des concentrations est due à la formation de sulfure d'hydrogène (produit lors de la réduction bactérienne des sulfates, voir Fig. I-6) qui réagit rapidement avec les ions Fe(II) et Mn(II) pour conduire à la formation de monosulfures de fer et de manganèse (Stumm and Morgan, 1996). La formation de sulfures métalliques (MnS , FeS , FeS_2 , ...) semble être la principale voie d'élimination de l'eau interstitielle des éléments soufre, fer, manganèse et autres métaux comme le cuivre, le plomb ou le zinc. Il s'agit d'un processus naturel de « décontamination » de l'environnement aquatique. Le piégeage des sulfures dissous au sein des sédiments peut être examiné en termes d'accumulation/dépôts de sulfures métalliques.

La quantification de ces sulfures a été réalisée grâce à un traitement chimique spécifique (Billon et al., 2001c; Canfield et al., 1986) appliqué au matériel sédimentaire pour déterminer, en fonction de la profondeur, la teneur en deux phases solides sulfurées réduites : (i) les AVS (Acid Volatile Sulphides, i.e. FeS amorphe, mackinawite et greigite) et (ii) les CRS (Chromium Reducible Sulphur, i.e. pyrite sédimentaire et soufre élémentaire). Les profils sédimentaires (concentrations en fonction de la profondeur) relatifs aux AVS, CRS et soufre total sont représentés figure I-7 pour 5 carottes sédimentaires.

L'augmentation globale des composés inorganiques sulfurés dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire (Fig. I-7) s'accompagne pour l'ensemble des sites d'une diminution de la concentration en sulfate dans les eaux interstitielles. Cette situation est cependant différente en mai 2004 car l'activité sulfato-réductrice à l'interface eau-sédiment est déjà très présente (voir paragraphe I-4-3). De façon générale, les CRS sont déjà largement présents à l'interface eau-sédiment et leur augmentation n'est pas quantitative en fonction de la profondeur. Cela s'explique par le fait que la formation de pyrite et de soufre élémentaire dans les sédiments de surface de l'estuaire de l'Authie est lié à une réoxydation partielle des sulfures de fer peu stables en présence d'oxygène. Ce processus est d'ailleurs confirmé par un degré de pyritisation constant tout le long des carottes considérées. Les AVS semblent pour leur part être stabilisés avec la profondeur ce qui se traduit par une augmentation des AVS avec la profondeur, au moins sur les premiers centimètres (excepté en mai 2004 où les AVS sont déjà stabilisés par une forte anoxie et la présence de sulfures dissous). De ce fait, le rapport AVS/CRS a tendance à augmenter avec la profondeur. Il est également important de constater que seul le site réellement situé dans la partie aval de l'estuaire atteint des degrés de sulfuration égaux à 1 (tableau I-3). Cela signifie que tout le fer initialement disponible (principalement sous forme d'oxydes ou de carbonates) est maintenant associé aux sulfures. Dans les autres sites, le fer disponible est en excès et l'arrêt de la sulfuration des sédiments est alors principalement dû à un manque de matière organique biodégradable et/ou un déficit en

sulfate. Cependant, dans ces milieux très dynamiques, de nombreuses perturbations sont de nature à rendre les schémas classiques de sulfuration des sédiments approximatifs, voire inappropriés. Au cours du paragraphe I-4-3, nous reviendrons en partie sur ces profils pour expliquer certaines apparentes anomalies en s'appuyant sur l'étude de marqueurs biologiques.

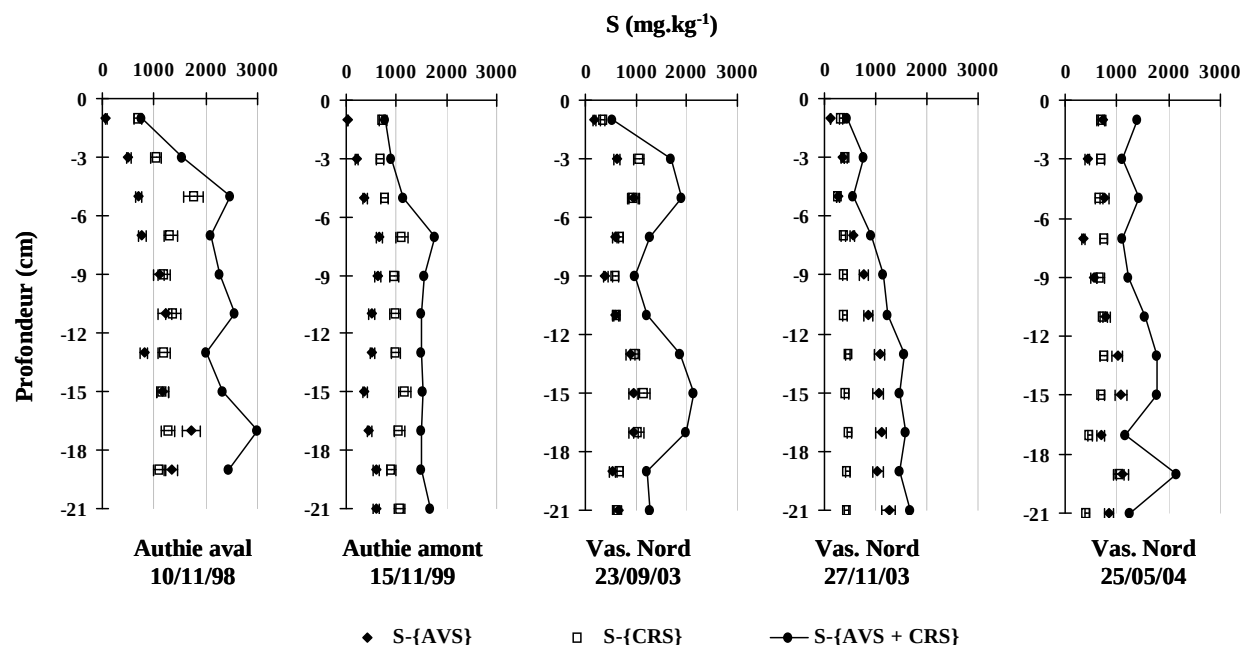


Figure I-7 : Profils de concentration des AVS et des CRS dans les sédiments prélevés lors des campagnes Authie aval, Authie amont, et Vasière nord.

Tableau I- 3 : Valeurs du rapport AVS/CRS, du DOS (Degré de Sulfuration) et du DOP (Degré de Pyritisation) dans cinq carottes sédimentaires prélevées dans l'estuaire de l'Authie. Les calculs sont effectués à partir des travaux de Gagnon et al., (1995).

Prof. cm	Authie Av. 10/11/98			Authie Am. 15/11/99			Vas. Nord 23/09/03			Vas. Nord 27/11/03			Vas. Nord 25/05/04		
	AVS/CRS	DOS	DOP	AVS/CRS	DOS	DOP	AVS/CRS	DOS	DOP	AVS/CRS	DOS	DOP	AVS/CRS	DOS	DOP
-1	0.2	0.4	0.4	0.1	0.3	0.3	0.5	0.3	0.1	0.4	0.2	0.1	1.0	0.7	0.2
-3	1.0	0.8	0.4	0.6	0.4	0.2	0.6	0.6	0.3	0.9	0.4	0.2	0.6	0.4	0.2
-5	0.8	0.8	0.4	1.0	0.6	0.3	1.0	0.6	0.2	1.0	0.3	0.1	1.1	0.5	0.2
-7	1.2	0.9	0.4	1.2	0.8	0.4	0.9	0.6	0.2	1.5	0.4	0.1	0.5	0.4	0.2
-9	1.8	1.2	0.4	1.3	0.7	0.3	0.7	0.4	0.2	2.0	0.8	0.2	0.8	0.5	0.2
-11	1.8	1.0	0.4	1.0	0.7	0.3	1.0	0.5	0.2	2.1	0.6	0.1	1.1	0.6	0.2
-13	1.3	0.9	0.4	1.1	0.6	0.3	0.9	0.6	0.2	2.3	0.7	0.1	1.3	0.6	0.2
-15	2.0	1.0	0.3	0.6	0.6	0.4	0.8	0.7	0.3	2.5	0.8	0.1	1.5	0.6	0.1
-17	2.7	1.2	0.3	0.9	0.6	0.3	0.9	0.6	0.2	2.3	0.7	0.1	1.5	0.4	0.1
-19	2.4	1.2	0.3	1.4	0.7	0.3	0.8	0.5	0.2	2.3	0.7	0.1	1.1	0.6	0.2
-21				1.1	0.7	0.3	1.0	0.6	0.2	2.9	0.7	0.1	2.1	0.4	0.1
-23				1.6	0.9	0.4	0.4	0.4	0.2	2.7	0.6	0.1	1.0	0.3	0.1
-25							1.0	0.6	0.2	2.2	0.6	0.1			

A partir de l'ensemble de ces données collectées et analysées dans les phases solide et liquide des sédiments, il est possible de réaliser des calculs d'équilibre thermodynamique pour prévoir ou confirmer la présence de certaines phases présentes ou non à l'état de traces. Nous avons, pour ce faire, utilisé le logiciel MINEQL+ version 3.0 en supposant que l'équilibre

thermodynamique était atteint dans les eaux interstitielles et que le rôle de la matière organique sur les équilibres était négligeable.

Dans nos sédiments « Authie aval » et « Authie amont », les calculs ont montré l'état de saturation du calcium et du magnésium vis-à-vis de la calcite et de la dolomite respectivement et ce résultat a été confirmé en réalisant des spectres RX sur du sédiment brut. D'autre part, les principaux minéraux phosphorés semblent être, pour les deux sites étudiés, l'hydroxylapatite et la fluoroapatite (la vivianite est également présente dans les sites "Authie amont"). Enfin, les sulfures de fer tendent à former des composés purs dans les deux sites étudiés alors que le manganèse forme plutôt des solutions solides avec d'autres sulfures métalliques (par adsorption et/ou insertion).

I-4-3. Suivi de la production des sulfures par l'utilisation de marqueurs biologiques.

Les profils de concentration en sulfures dissous consistent en théorie en une augmentation de leur concentration en fonction de la profondeur, dès lors que l'activité sulfato-réductrice subsiste et qu'il n'y a plus de fer disponible dans les sédiments.

Néanmoins, en pratique, de nombreux schémas réactionnels peuvent être observés. Dans le cadre du PNETOX, nous avons décidé de nous intéresser plus en détail à ces différences en complétant nos analyses par l'étude des acides gras, qui permettent de mettre en avant des empreintes biologiques. L'étude de la sulfuration des sédiments a été entreprise sur trois carottes sédimentaires prélevées le 23/09/03, le 27/11/03 et le 25/05/04 sur une petite vasière située en rive nord de l'estuaire de l'Authie (voir Fig. I-1, point Vas. Nord). Nous avons mis en évidence un fort excès de sulfate dans les eaux interstitielles, avec probablement une limitation de la sulfuration liée à un manque de matière organique biodégradable. La présence de pyrite dans ces sédiments est encore liée ici à sa formation à l'interface eau-sédiment, où des réoxydations partielles des sulfures volatiles peuvent se produire. La plupart des AVS est également produite dans les premiers centimètres avec, en général, une stabilisation en fonction de la profondeur liée à des valeurs de potentiels rédox de plus en plus négatives.

Les acides gras totaux représentent une partie de la matière organique facilement biodégradable. Ils sont rapidement dégradés en septembre et en mai par l'activité bactérienne. Plusieurs catégories d'acides gras ont de plus été mises en évidence, en majorité, les acides gras saturés et mono-insaturés. Dans les acides gras saturés, l'iso et antéiso C15:0 sont prédominants et traduisent une empreinte bactérienne sédimentaire. Dans les trois carottes analysées, nous avons observé des maxima de concentrations en sulfures, qui correspondent à des maxima (en proportion relative) en acides gras iso et antéiso C15:0. En septembre, ce maximum en sulfures coïncide également avec une augmentation des proportions en C18:1w7 (Fig. I-8) alors qu'en novembre et mai, un léger décalage est observé. Ces marqueurs biologiques indiquent la présence d'une activité bactérienne sulfato-réductrice dans des zones

très limitées au moment où les sédiments ont été prélevés. Ainsi la production de sulfures dissous dans ces sédiments de surface semble être très dynamique avec des niches propices à l'activité bactérienne, pas nécessairement situées à l'interface eau-sédiment. De plus, des variations saisonnières ont clairement été mises en évidence ; en mai, un apport important de matière organique labile issue des diatomées à l'interface eau-sédiment a conduit à la production de sulfures dissous dont les concentrations sont plus de dix fois supérieures comparées à septembre et novembre (Billon et al., 2007).

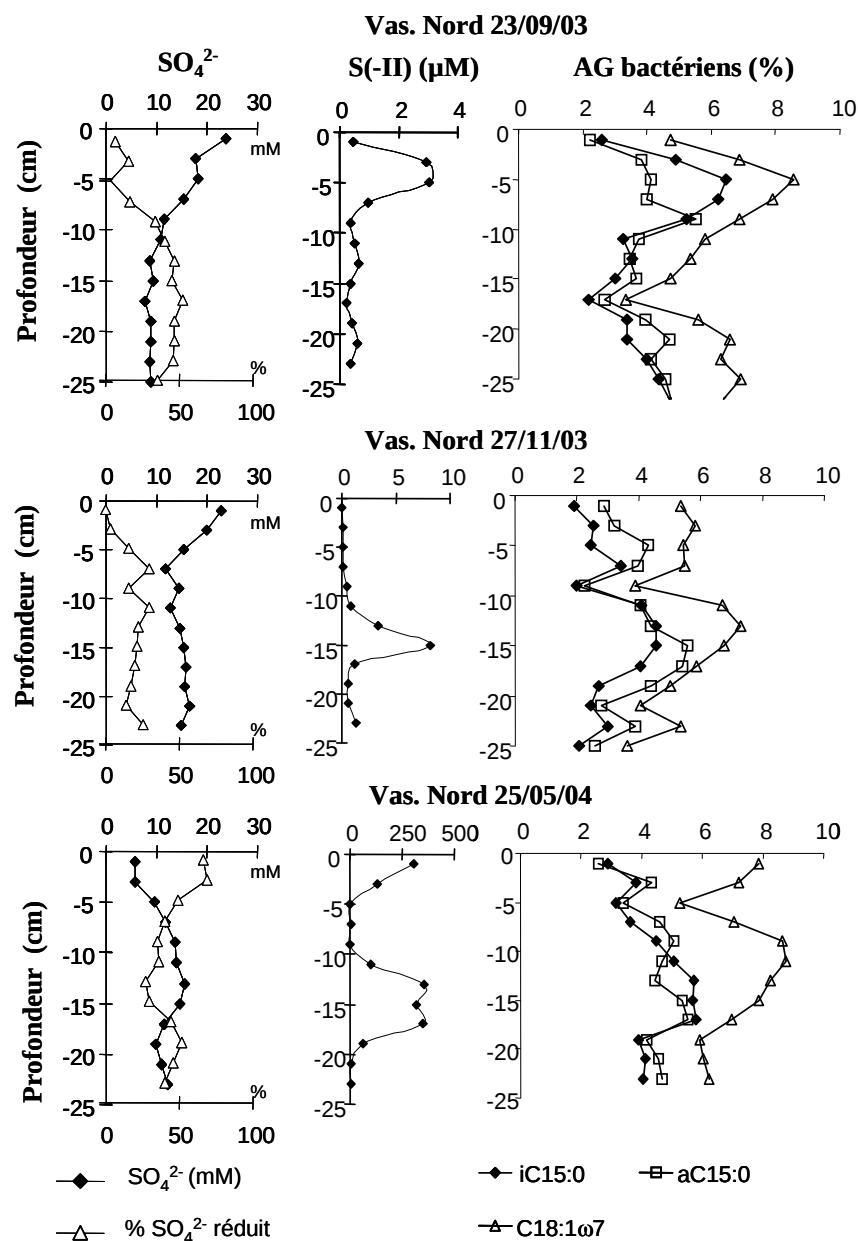


Figure I-8 : Profils des sulfates, et du soufre réduit dans les eaux interstitielles et profils (en pourcentage des acides gras totaux) de trois acides gras bactériens (iC15:0, aC15:0 et C18:1 ω 7) dans les phase solides de trois carottes sédimentaires prélevées en septembre et novembre 2003 et en mai 2004. “% SO_4^{2-} réduit” représente la fraction des sulfates qui a été consommée par les bactéries sulfato-réductrices. Ce calcul prend également en compte la variation de la salinité tout au long de la carotte sédimentaire (Billon et al., 2007).

Ces travaux présentés ici très synthétiquement ont permis d'améliorer la compréhension de mécanismes rédox pour trois composés majeurs : le manganèse, le fer et le soufre, ainsi que pour les contaminants métalliques qui pouvaient leur être associés. D'autres indicateurs rédox prennent également part aux transformations biogéochimiques comme le molybdène ou l'uranium. C'est ce dernier élément que nous avons décidé d'étudier dans deux carottes sédimentaires pour approfondir la compréhension de la réduction d'U(VI) en U(IV).

Des travaux antérieurs portant sur l'étude du comportement de l'uranium en milieu estuarien et dans l'environnement marin ont en général mis en relief l'importance du rôle joué par la matière particulaire, les compartiments colloïdal et sédimentaire sur le devenir de ce métal. Une étude plus approfondie du devenir de l'uranium dans le compartiment sédimentaire montre une réduction de la forme soluble U(VI) (le plus souvent sous forme de complexes carbonates) en forme insoluble U(IV) dans les eaux interstitielles pauvres en oxygène (Swarzenski et al., 1999). Il a été montré que certains microorganismes influencent fortement les propriétés géochimiques d'éléments métalliques comme Fe(II), Mn(III et/ou IV), Cr (VI) et U(VI) (Fredrickson et al., 2000; Swarzenski et al., 1999; Zachara et al., 1998) en induisant des réactions de réduction qui agissent sur leur extraction et/ou leur introduction dans le matériel particulaire ou sédimentaire. Dans ce contexte, il était intéressant d'étudier le comportement de l'uranium au sein de sédiments récents prélevés sur un site peu contaminé par les activités anthropiques. Nous avons porté notre attention sur l'influence des conditions oxydo-réductrices en fonction de la profondeur sédimentaire. Nous présentons ici les résultats obtenus sur les sédiments prélevés dans l'estuaire de l'Authie (sites aval et amont, voir figure I-1).

Dans les premières couches sédimentaires (entre 0 et 4 cm), les profils de concentration relatifs à l'uranium présent dans les eaux interstitielles du site aval font apparaître une diminution très rapide de 2,5-3,0 mg.L⁻¹ à 0,3 mg.L⁻¹ (la valeur 2,5-3,0 mg.L⁻¹ correspond à la concentration moyenne en uranium dissous dans l'eau surnageante). Pour les sédiments « amont », les teneurs en uranium dissous dans les eaux interstitielles (entre -4 et -20 cm) sont faibles et relativement constantes ce qui confirme le passage de la forme soluble U(VI) à la forme réduite insoluble U(IV) (sous forme UO₂) dans les couches sédimentaires plus profondes (Fig. I-6). Sur le site aval, une augmentation significative est observée en dessous de 4 cm indiquant un relargage de l'uranium à partir du sédiment. De plus, ce processus survient en même temps que la formation de sulfures de fer et de manganèse et la réduction des sulfates. Il semble donc que le comportement de l'uranium en baie d'Authie soit intimement lié aux cycles biogéochimiques du fer, du manganèse et du soufre. Les valeurs du potentiel (Eh) sont faibles et influent donc fortement sur le devenir de l'uranium. Il est à noter que le rôle évident de microorganismes dans la réduction de la forme soluble U(VI) en la

forme insoluble U(IV), en milieu anoxique et en phase solide, a déjà été signalé (Lovley, 1995). Ainsi, il a été montré que des bactéries comme *Desulfovibrio* sp, et *Shewanella putrefaciens* sont capables de participer à la réduction directement ou indirectement de U(VI) dissous ou associé aux oxydes/oxyhydroxydes de Fe(III) et Mn(III,IV) en U(IV).

Dans l'environnement sédimentaire, deux types d'accepteurs d'électron coexistent : (i) les formes dissoutes [comme U(VI) principalement associées à des phosphates, des carbonates et des hydroxydes] ; et (ii) des composés solides (comme les oxydes et hydroxydes de fer, de manganèse et d'uranium). Les potentiels standards des différents couples envisagés sont déterminés à partir des valeurs d'enthalpie libre présentes dans la littérature. Par ailleurs, le programme de calcul d'équilibre MINEQL+ a été utilisé ici pour connaître les différentes formes de l'uranium présentes dans les eaux interstitielles. Ainsi, dans les eaux interstitielles oxydées et suboxydées, U(VI) est principalement associé aux carbonates $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (80 % en amont et 20% en aval) et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (20% en amont et 30% en aval) et aux phosphates pour donner $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ (50% en amont). En milieu anoxique ($E_h < -100$ mV vs ENH), l'uranium IV est associé principalement aux hydroxydes $\text{U}(\text{OH})_5^-$ (100% en amont) et aux phosphates $\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$ (100% en aval). A partir de l'ensemble de ces résultats, il a été alors possible de calculer le potentiel rédox des différents systèmes électrochimiques suivants présents dans notre environnement : U(VI)/U(IV), Fe(III)/Fe(II), Mn(III)/Mn(II) et Mn(IV)/Mn(II) (figure I-9). Il apparaît que le système U(VI) dissous / U(IV) solide (principalement les couples $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}/\text{UO}_{2(s)}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}/\text{UO}_{2(s)}$ et $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_{\text{dissous}}/\text{UO}_{2(s)}$) est celui qui est le plus en accord avec les potentiels rédox présents dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie. En réalité, l'équilibre thermodynamique sur lequel se base les calculs n'est pas forcément atteint et la situation réelle est de ce fait plus compliquée. De plus, les mécanismes microbiens impliquant des bactéries réductrices d'espèces métalliques sont forts complexes et peuvent induire des contraintes réactionnelles. Cependant, il est à noter que les réactions rédox n'impliquant que des espèces solides de l'uranium ne peuvent pas expliquer l'augmentation des concentrations de l'uranium dissous en profondeur dans les sédiments de la carotte Authie aval. De même, la réduction des complexes carbonates-U(VI) en oxydes U(IV) ne peut pas prédominer cinétiquement. Ainsi, seules les réactions $\text{U(VI)}_{\text{solide}} + 2e^- \rightarrow \text{U(IV)}_{\text{dissous}}$ peut permettre d'interpréter la production d'uranium dissous dans les eaux interstitielles où les potentiels rédox sont très bas. Ainsi, les principaux couples impliqués dans cette réaction sont $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{U}(\text{OH})_5^-$ et $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$.

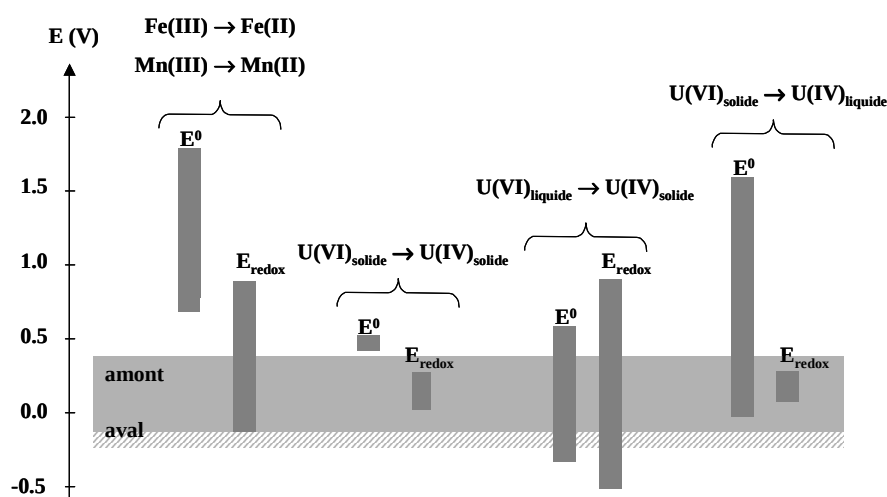


Figure I-9 : Comparaison entre les potentiels rédox réellement mesurés dans les sédiments et les potentiels rédox standard des espèces supposées être présentes dans nos échantillons (Billon et al., 2005).

Nous avons essayé également de prévoir la nature des phases solides à base d'uranium présent dans les sédiments à partir de calculs d'indice de saturation. Ils ont indiqué une (sur)saturation par rapport à UO_2 cristallisé et à $\text{CaU}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour U(IV). Par contre, en surface, les eaux interstitielles sont sous-saturées par rapport aux oxydes et aux phosphates d'uranium, suggérant que ces précipités ont tendance à se dissoudre en surface. Les concentrations en U(VI) restent néanmoins faibles, probablement en raison de considérations cinétiques complexes, qui n'ont pas fait l'objet de ce travail (Billon et al., 2005; Billon et al., 2004).

Finalement, cette étude a permis de mettre en évidence plusieurs transformations de l'uranium dans les sédiments de la baie d'Authie, au sein des phases liquide et solide. Néanmoins, la prise en compte des cinétiques de réaction seraient nécessaire pour affiner nos prédictions de spéciation.

Conclusion

L'étude géochimique du soufre et des métaux dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie a débuté au laboratoire avec ma thèse de doctorat et s'est poursuivie jusqu'en 2007 grâce à la mise en place et à la poursuite de programmes de recherche CPER et PNETOX. De nombreux carottages et des prélèvements de sédiment de surface ont été réalisés entre 1998 et 2004 sur les deux rives de l'estuaire. Ce travail m'a permis d'encadrer de nombreux stagiaires, à qui j'ai fait entre autres, découvrir une partie de la chimie de l'environnement et les protocoles de prélèvements et de traitements d'échantillons sédimentaires.

La contamination en métaux dans l'estuaire de l'Authie est faible mis à part quelques zones dont les teneurs en plomb sont caractéristiques d'une pollution moyenne (probablement le fait d'activités de chasse). De plus, l'immobilisation des métaux comme Cu, Cd, Ni, Pb et Zn dans les sédiments est assurée par un fort excès des concentrations en AVS, rendant les valeurs de l'indice de biodisponibilité très inférieures à 1. Enfin, un travail sur la répartition des métaux et du soufre dans la phase solide sédimentaire a permis d'estimer les concentrations des métaux liés à la pyrite mais pas de quantifier précisément les teneurs en métaux associés aux AVS.

Des études liées aux transformations biogéochimiques dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire ont ensuite été entreprises. Nous avons pu mettre en évidence une sulfuration des sédiments en aval plus importante qu'en amont, probablement liée à l'apport de matière organique plus biodisponible et des concentrations en sulfates plus élevées. Cette sulfuration se fait dès l'interface et sur les premiers centimètres. Les CRS ne sont d'ailleurs quantitativement produits qu'à l'interface, probablement par réoxydation partielle des AVS. Ces derniers sont stabilisés en fonction des conditions anoxiques présentes en profondeur. Néanmoins, la sulfuration des sédiments de l'estuaire n'est jamais totale (sauf sur le site Authie aval) car il reste toujours un excès de fer disponible. Ce résultat indique que l'apport de matière organique serait le paramètre limitant de ce mécanisme, au moins dans la partie de l'estuaire où de fortes concentrations en sulfates sont toujours présentes quelle que soit la profondeur (par exemple sur la vasière nord). Nous avons également montré que la production de sulfures dans les eaux interstitielles était certainement très dynamique et dépendait de l'activité bactérienne à un instant donné. C'est à partir de cette hypothèse que nous avons décidé de coupler l'analyse des sulfures dissous avec les acides gras dont certains sont des traceurs de l'activité bactérienne. Les résultats obtenus ont finalement mis en évidence des concentrations ponctuellement élevées dans les eaux interstitielles aux profondeurs où la masse bactérienne était active. Cette caractéristique est probablement liée au fait que le

comblement de l'estuaire est très irrégulier avec des successions de périodes de dépôts intenses [pouvant atteindre 18 cm/an (Lafite et al., 2005)] et de périodes d'érosion.

Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse sont réduits en surface des sédiments en produisant Fe^{2+} et Mn^{2+} dissous. Ils sont ensuite quantitativement précipités sous forme de sulfures ou adsorbés sur d'autres phases, par exemple sur les carbonates. Des calculs d'équilibre thermodynamiques sont venus confirmer la saturation des sulfures de fer alors que le manganèse serait plutôt présent dans des minéraux sulfurés (par insertion et/ou coprécipitation), ou adsorbé sur leurs surfaces. L'insertion quantitative du manganèse dans la pyrite a d'ailleurs été mise en évidence pour atteindre des taux jusqu'à 50%. Enfin, à partir du comportement de ces deux oxydants, celui de l'uranium a été examiné. Présent sous forme VI à l'état oxydé, il est réduit sous forme IV dans les sédiments anoxiques. Deux cas très différents ont été observés : sur le site aval où l'anoxie est très marquée et les concentrations en phosphates importantes, la réduction de U(VI) conduit à la formation de $\text{U}(\text{HPO}_4)_4^{4-}$ et s'accompagne d'un relargage d'uranium dissous. En amont, la production d'U(IV) se fait principalement sous forme d' UO_2 et on observe une diminution importante de l'uranium dans les eaux interstitielles. D'un point de vue environnemental, ce travail permet de mieux comprendre le comportement en général et la mobilité en particulier de l'uranium dans les sédiments. En effet, selon les conditions rédox du milieu et les ligands présents, l'uranium peut être piégé dans la phase solide ou peut passer partiellement en solution. Ce dernier mécanisme peut, dans des sites contaminés se révéler être préjudiciable pour l'ensemble de l'écosystème.

Chapitre II : Comportement des contaminants métalliques dans les sédiments du canal de la Deûle près du site de Métaleurop

II-1. Activité de l'usine au cours du XX^{ème} siècle

Les premières activités sur le site de Noyelles-Godaut datent de 1894 avec l'implantation d'une usine de traitement de minerai de zinc par la société des Mines de Mafildano. En 1920, après une reconstruction quasi-totale de l'usine suite à la première guerre mondiale, la société Peñaroya rachète l'usine. Les activités de la fonderie de zinc reprennent en 1925 pour une production de 500 t/an, portée à 10 000 t/an en 1928 par l'adjonction de fours supplémentaires.

C'est en 1936 que sont lancées les activités de fonderie de plomb qui se composent d'un haut fourneau de type Water-Jacket et d'un atelier de raffinage de plomb. Les productions atteignent 40 000 t Pb/an et 115 t Ag/an en 1939.

Le remplacement de la fonderie de zinc par une fonderie de type Imperial Smelting assurant la fusion en continu est effectué en 1962. Viennent ensuite la création de l'atelier de raffinage de zinc (1967) puis la création de l'atelier de fabrication d'alliages (1970). Les activités se concentrent ensuite essentiellement autour de la fonderie de plomb et de la fonderie de zinc.

Les principaux minerais servant à l'extraction du plomb et du zinc sont la galène (PbS) et la blende (ZnS), dans lesquels sont associés de nombreux autres éléments : Fe, Cu, Cd, Sb, In, Ge, As, Ag, Au... Ils proviennent de différents pays (Australie, Etats-Unis, Canada, Pérou, Suède, Irlande) et sont déchargés dans les ports de la mer du Nord avant d'être acheminés à l'usine par péniche.

De façon très simplifiée, les minerais sont préalablement enrichis par flottation puis subissent une première étape d'oxydation des sulfures. Dans les hauts fourneaux, la fusion et la réduction du plomb et du zinc ont lieu en présence de coke. Les divers produits obtenus en base de four sont le plomb brut sur lequel surnagent le speiss (arséniure de fer), la matte (sulfure de fer et de cuivre) et le laitier silicaté. Le zinc est quant à lui transformé en vapeur puis condensé.

Le laitier obtenu est un déchet non valorisable. Il est grenailé par un violent courant d'eau, produisant ainsi la scorie. Cette scorie est évacuée sur un crassier présent sur le site de l'usine depuis 1936. La production annuelle de 170 000 tonnes de plomb et 105 000 tonnes de zinc génère des quantités de scories de l'ordre de 105 000 tonnes pour la filière de production de plomb et 65 000 tonnes pour la filière de production de zinc (Deneele, 2002).

Depuis 2003, l'usine a cessé son activité et l'entreprise SITA (Groupe Suez) procède actuellement à la réhabilitation du site, qui devrait servir par la suite à la valorisation des déchets (bois, plastiques...) et au démantèlement des déchets électriques et électroniques.

Cependant, durant plus d'un siècle, les pertes de minerais dans le canal de la Deûle lors du déchargement des péniches, l'accumulation sur un crassier à ciel ouvert de scories encore riches en éléments métalliques et les métaux rejetés dans l'atmosphère lors des procédés de fabrication ont pollué de façon très critique l'environnement naturel proche (champs, jardins, cours d'eau, sédiments). C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés aux sédiments de la Deûle à proximité de la zone de Métaleurop dans le but de quantifier la contamination des sédiments par les métaux, et de mieux comprendre leur répartition dans la matrice sédimentaire.

II-2. Etude de la pollution métallique dans les sédiments du canal de la Deûle à proximité de l'usine Métaleurop

Un travail préliminaire a consisté à caractériser des minerais de plomb utilisés par l'entreprise Métaleurop pour ses activités. Des analyses par ICP-AES (après attaque acide) ont permis de donner une composition globale des minerais utilisés. Des études par diffraction des rayons-X, des microanalyses Raman et par sonde EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) couplée à un microscope électronique à balayage ont mis en évidence les principaux minéraux suivants : la galène, le sulfure de zinc, la pyrite, le sulfate de calcium, la dolomite et des aluminosilicates (Fig. II-1). Des métaux comme l'arsenic, l'antimoine et le tungstène (notamment associé à PbS) sont également largement présents, alors que d'autres métaux comme Cd, Co, Cu, Hg, Mn et Ni sont détectés par ICP-AES à des concentrations plus faibles (Boughriet et al., 2004). Ainsi, cette première étude préliminaire a permis de mieux caractériser une partie de l'origine de la pollution présente dans le canal de la Deûle à proximité du site de Métaleurop. En effet, lors du déchargement du minerai par les barges, de nombreuses particules se retrouvaient directement dans le milieu aquatique, puis dans le sédiment. C'est aussi pour ces raisons, que lors des analyses des polluants métalliques dans les sédiments, nous avons pu mettre en évidence des métaux autres que Pb et Zn en quantité relativement élevée par rapport au fond géologique.

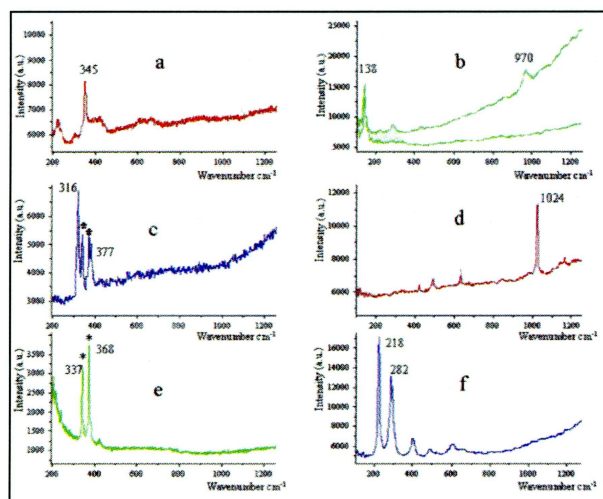


Figure II-1 : Spectres Raman de plusieurs composés détectés dans un minerai de plomb utilisé par l'usine Métaleurop : (a) sulfure de zinc ; (b) des oxy-sulfates de plomb ; (c) pyrite* et marcasite ; (d) sulfate de calcium ; (e) pyrite* ; et (f) hématite (Boughriet et al., 2004).

Ainsi, il nous a paru intéressant de regarder plus en détail la répartition de la pollution dans le canal de la Deûle proche de l'ancienne usine Métaleurop en réalisant plusieurs prélèvements de sédiments, de l'amont vers l'aval (voir Fig. II-2).

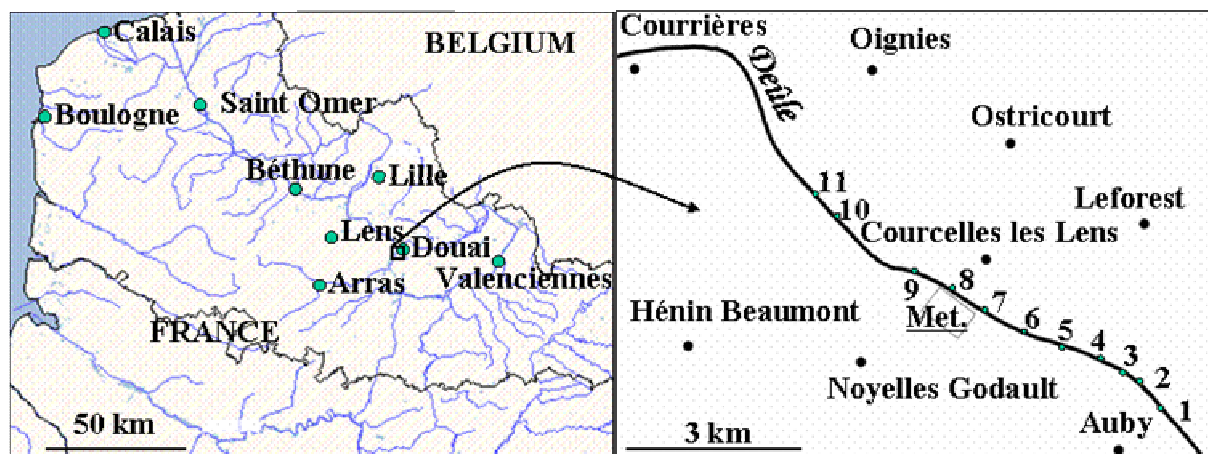


Figure II-2 : Zone d'étude du canal de la Deûle autour du site de Métaleurop (Met.), avec les points de prélèvements (1-11), 1 étant le point le plus en amont (Boughriet et al., 2007).

Des attaques totales et des extractions séquentielles dont le protocole suit les recommandations du BCR (Ure et al., 1993) ont notamment été menées sur les métaux suivants : Pb, Zn, Tl, Cd, In et Sn. Nous avons tout d'abord constaté que les concentrations des métaux étaient élevées sur toute la zone d'étude, avec des maxima situés au niveau de l'usine Métaleurop malgré sa fermeture en 2003. Les principaux résultats sont regroupés figure II-3.

Le **plomb** et de **zinc** sont principalement localisés dans les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, puis dans la matière organique et les sulfures, les carbonates (et la fraction échangeable) et enfin les aluminosilicates. Cette répartition suggère la présence de minerais de sulfures de plomb et de zinc dans les sédiments, probablement liée à des déversements accidentels lors du déchargement des barges sur le quai. Cette présence de minerai a d'ailleurs été confirmée par des analyses par diffraction des rayons X sur les phases lourdes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les minéraux suivants : PbS, ZnS et FeS₂. Par contre, les autres minéraux généralement présents dans les déchets de type scories (PbO, Pb₅(PO₄)₃Cl, PbCO₃, PbSO₄...) n'ont pas été détectés lors de ces analyses. Par ailleurs, la partie non négligeable de Pb et Zn liée aux carbonates laisse supposer que ces polluants peuvent être bio-disponibles si le milieu devient plus acide, notamment lors de certaines réactions biogéochimiques ou lors d'ingestion de particules par des organismes vivants.

Par ailleurs, une étude des phases lourdes a également été menée à l'aide d'une micro-sonde EDS. Elle a révélé des zones très riches en Pb, Zn et S, suggérant une présence d'origine anthropique. Des analyses détaillées ont montré la présence : (i) de cristaux de PbS ; (ii) de particules riches en ZnS associées à des oxydes de fer ; (iii) de particules riches en PbCO₃ ; et (iv) d'agrégats d'oxydes de fer riches en plomb et en zinc. La présence de sulfures et d'oxydes dans les mêmes zones d'analyses peut être liée en partie à l'oxydation partielle des sulfures en oxydes lors du séchage des échantillons, mais également à des transformations rédox au sein même du sédiment.

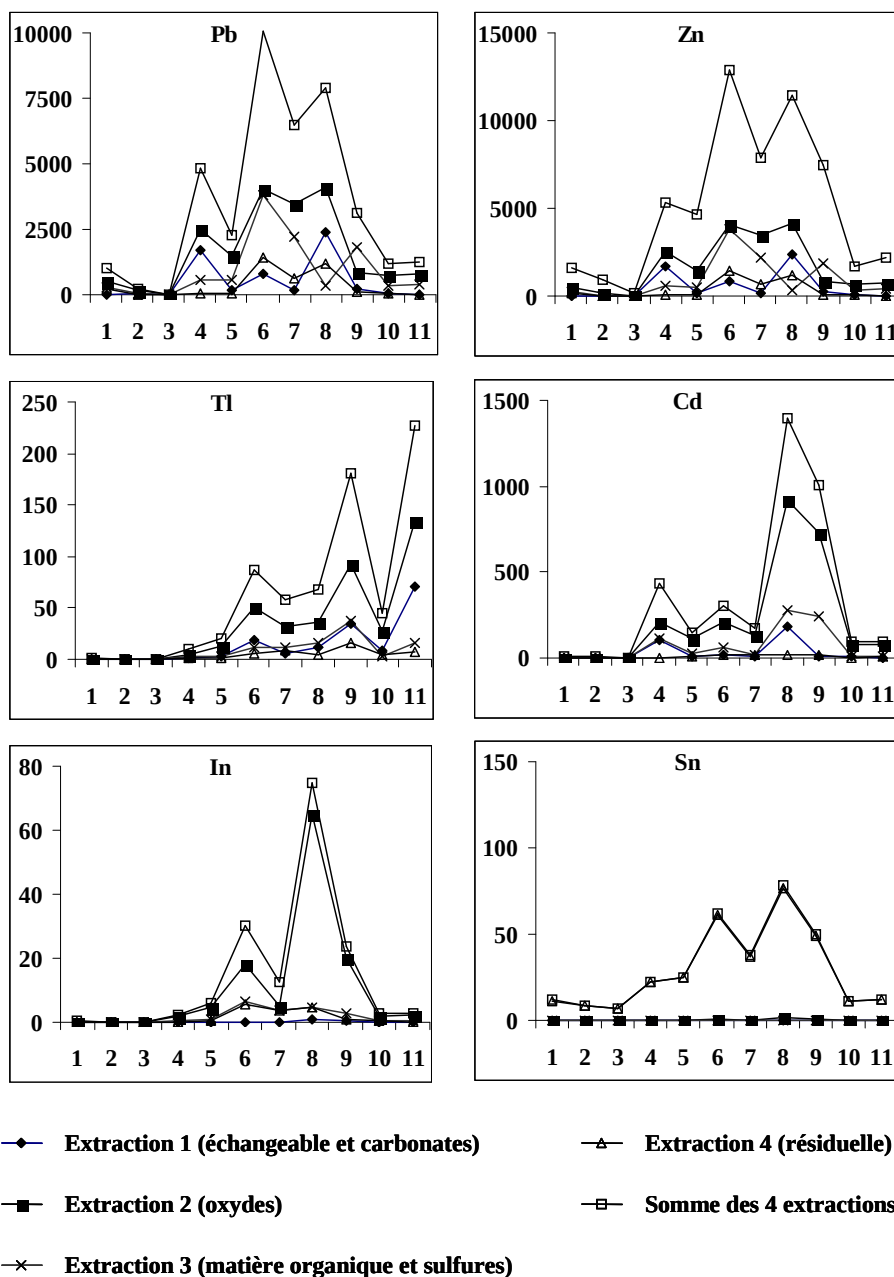


Figure II-3 : variation des concentrations dans les quatre fractions (échangeable et carbonates , oxydes, organique et sulfures, et résiduelle) (exprimées en mg.kg⁻¹) dans les sédiments prélevés autour de la zone de Métaleurop (points 1-11) (Boughriet et al., 2007).

L'**indium** est un élément relativement rare et est associé généralement aux sulfures sous forme In_2S_3 . On le trouve également en faibles quantités dans les minerais de zinc, de tungstène, d'étain et de fer. De plus, l'oxyde d'indium In_2O_3 est relativement stable, ce qui explique pourquoi In est dans les sédiments de la Deûle principalement présent dans la fraction oxydes des extractions séquentielles.

Le **thallium** est un élément très toxique qui se trouve être principalement associé dans la partie amont aux aluminosilicates et dans une moindre mesure aux oxydes, aux sulfures et aux carbonates. Dans la zone de pollution maximale, l'apport de Tl associé aux oxydes et dans une moindre mesure aux carbonates et aux sulfures est important. Ainsi, cet élément, généralement majoritaire sous forme réfractaire dans le milieu naturel est sur ce site beaucoup plus disponible.

Le **cadmium** est principalement associé aux oxydes de fer et de manganèse, et ce principalement dans la zone de pollution la plus critique. Une part est également associée aux carbonates pour donner des solutions solides de la forme $\text{Cd}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha}\text{CO}_3$, probablement en raison des rayons ioniques très proches entre Ca (0,99 Å) et Cd (0,97 Å). Une partie est également associée à la fraction 3, probablement sous forme de sulfure.

Enfin, l'**étain** est principalement associé à des phases réfractaires dans tous les sédiments prélevés, mais avec des concentrations plus élevées dans les sites 6-9 indiquant un apport d'origine anthropique, mais néanmoins peu ou pas biodisponible.

Ainsi, grâce aux résultats issus des extractions séquentielles, la disponibilité des métaux, présents au moins pour le plomb et le zinc en très fortes concentrations, a été mise en évidence. Pour compléter ce résultat, une étude de remobilisation des sédiments dans la colonne d'eau a été entreprise dans le but de savoir si ces derniers étaient encore capables ou non de retenir quantitativement des polluants métalliques. De plus, cette étude a été complétée par la prise en compte des scories qui sont encore de nos jours présents sur le crassier de l'ancienne usine et qui sont susceptibles de se retrouver progressivement dans le milieu aquatique lors de fortes pluies ou de vents violents. Ainsi, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées dans un réacteur thermostaté (voir Fig. II-4), sur les scories, le sédiment et un mélange des deux, en milieux oxygène et suboxygène. Notons que ce travail a pu voir le jour grâce à la venue de Melle Neda Vdovic (Institut Ruder Boskovic, Zagreb) qui a été accueillie 6 mois au sein de notre équipe en tant que chercheur invitée.

Nous avons montré que les scories, déchets des procédés de séparation du plomb et du zinc, contiennent encore de grande quantité de polluants métalliques et qu'une partie de ces derniers (principalement Cu, Pb et Zn) est relarguée rapidement dès lors que les scories sont au contact avec le milieu aquatique. Par contre, les sédiments du canal de la Deûle, bien que très pollués ne désorbent pas quantitativement les métaux qu'ils contiennent (au moins à très court terme). Lorsqu'un mélange de sédiment et de scories est mis en contact avec de l'eau de la Deûle, le sédiment peut encore adsorber les métaux relargués par les scories. Il est à noter que pour le cuivre et surtout le plomb (Fig. II-5), ce mécanisme est d'autant plus efficace que l'on se trouve en milieu suboxique, suggérant un possible rôle joué par les sulfures volatiles dans le piégeage de ces métaux (Vdovic et al., 2006).

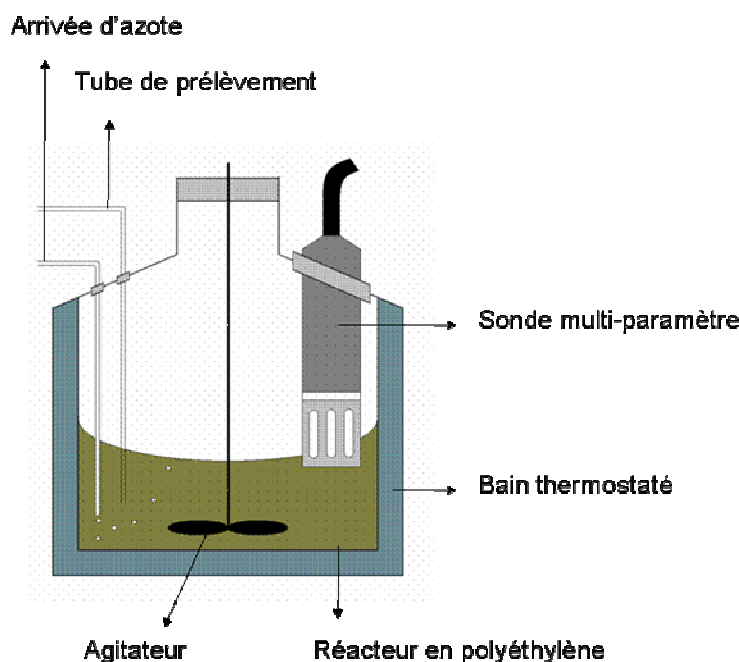


Figure II-4 : Schéma du montage dans lequel ont été effectuées les expériences de remobilisation en milieux oxique et suboxique.

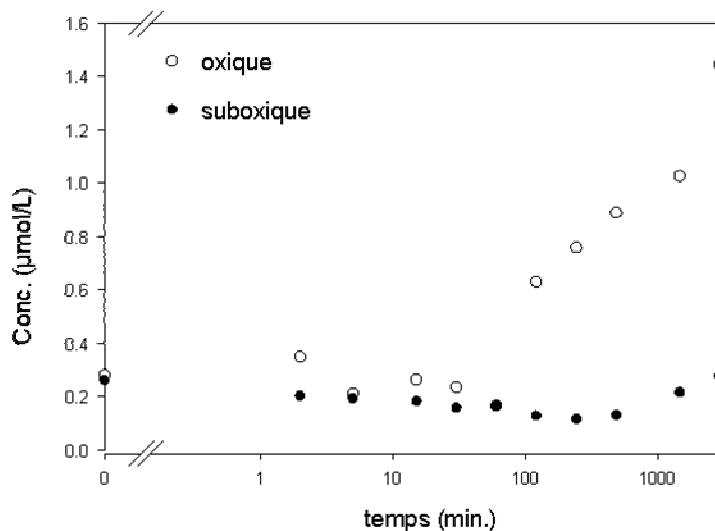


Figure II-5 : Evolution de la concentration en Pb^{2+} en fonction du temps lors d'un mélange de sédiment et de scories mis en contact avec de l'eau de la Deûle, en milieux oxique et suboxique (Vdovic et al., 2006).

Conclusion

Le canal de la Deûle proche de l'ancienne usine Métaleurop est un site largement pollué par les contaminants métalliques, principalement en plomb et en zinc. Il a retenu l'attention de la région Nord Pas-de-Calais qui a cofinancé un CPER « Site et Sols pollués » et un programme INTERREG III « Stardust » plus largement axé sur les canaux transfrontaliers (Escaut, Lys, Espierre, Scarpe, Deûle), deux programmes dans lesquels nous avons largement émargés. C'est également sur ces sites que les thèses de Cédric Gabelle (2002-2006) et Ludovic Lesven (2005-2008) sont réalisées.

Si les teneurs restent relativement faibles dans la phase dissoute (quelques ppb pour Pb et quelques dizaines de ppb pour Zn), leurs concentrations peuvent atteindre le pour cent dans certains échantillons de la phase solide des sédiments près de l'usine Métaleurop. En effet, l'apport des minerais directement dans les sédiments lors du déchargement par les barges, les retombées de poussières liées aux procédés de fabrication et la lixiviation du crassier par les eaux de pluie ont contaminé pendant plus d'un siècle les sédiments proches du site. Ces fortes concentrations dans les sédiments ont d'ailleurs permis de détecter par sonde EDS et Raman des précipités de PbS et ZnS , directement liés aux activités anthropiques. Les premiers travaux en réacteurs ont pu néanmoins mettre en évidence que ces sédiments ne relarguaient que peu de métaux dans la phase liquide mais des expériences d'incubations de carottes nous permettront d'estimer les flux réels à l'interface eau-sédiment. De plus des travaux préliminaires (non détaillés ici) sur les mécanismes diagénétiques précoces dans ce milieu

extrêmement pollué ont été également engagés au cours de la thèse de Cédric Gabelle. Ils ont notamment montré que malgré la forte contamination des sédiments, l'activité bactérienne était encore active.

Ce site est également propice à l'étude du devenir de nombreux autres métaux dans le milieu aquatique et sédimentaire. Nous avons en effet pu mettre en évidence la présence de thallium, d'indium et d'étain à des concentrations anormalement élevées. L'arsenic devrait également être étudié de façon approfondie grâce à une collaboration avec l'INRA d'Arras qui réalisera la spéciation de certaines espèces par couplage HPLC-ICP-MS.

Enfin, la surveillance et l'évolution de la pollution du site sont également des points clés vis-à-vis des directives européennes et une station de monitoring (voir chapitre III) devrait être déployée pour suivre, au moins à court terme, l'évolution de la concentration de Pb et Zn dans la colonne d'eau lors des pluies et des remobilisations périodiques de sédiments liées au trafic fluvial.

L'ensemble de ces travaux devraient aboutir à dresser un schéma global sur le devenir des polluants métalliques dans le milieu aquatique et sédimentaire avec notamment une caractérisation des flux à l'interface eau-sédiment. Les conclusions pourront alors servir aux gestionnaires des ressources naturelles qui doivent à l'horizon de 2015, mettre en place des solutions viables pour répondre aux exigences de la directive cadre européenne sur l'eau.

Chapitre III : Développement d'outils analytiques de mesure et de prélèvement *in situ*

III-1. Les microélectrodes

III-1-1. Propriétés et historique des microélectrodes dans les sciences de l'environnement

Les premiers développements de microélectrodes ont eu lieu à la fin des années 1970, dans les domaines de la biologie et de la santé. Plus particulièrement, les neuro-transmetteurs jouent un rôle important dans le fonctionnement du cerveau car ils servent de liens entre deux neurones. Parmi ces neuro-transmetteurs, certains comme la dopamine ou la norépinéphrine sont facilement oxydables sur une électrode de carbone. Ainsi, la miniaturisation des électrodes permettra de suivre *in vivo* les transformations chimiques qui surviennent à la suite d'actions neuronales (Wightman, 1981). Ce n'est finalement qu'une quinzaine d'années plus tard que les premiers travaux sur les microélectrodes liés aux sciences de l'environnement aquatiques sont apparus (Brendel and Luther-III, 1995; Tercier et al., 1995).

La limite entre macroélectrode, microélectrode et à l'extrême ultra-microélectrode et nano-électrode n'est pas bien définie. On admet généralement qu'une microélectrode de type disque a un diamètre inférieur à 25 μm (Bard and Faulkner, 2001), mais selon les équipes, cette limite évolue quelque peu : Brendel et Luther (1995) ont par exemple développé des microélectrodes d'or amalgamées de diamètre 125 μm pour réaliser des mesures voltammétriques dans les eaux interstitielles des sédiments de surface. Plusieurs géométries d'électrodes sont couramment utilisées : il s'agit de disque, de bande, de fil et plus récemment de microélectrodes en réseau réalisées par la technique de fabrication des circuits imprimés.

Bien que les propriétés particulières des microélectrodes diffèrent d'une géométrie à l'autre, les principales caractéristiques des réponses des microélectrodes, en régime de diffusion pure, sont :

- pour des temps courts de travail (c'est-à-dire quand la couche de diffusion est très inférieure à la taille de l'électrode), la réponse d'une microélectrode répond à l'équation de Cottrell plus ou moins modifiée selon la géométrie de l'électrode ;
- pour des temps longs de travail (c'est-à-dire quand la couche de diffusion est très supérieure à la taille de l'électrode), la réponse d'une microélectrode est stationnaire.

Ainsi, pour une microélectrode hémisphérique, la réponse globale du courant faradique i_f est :

$$i_f = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{D_0} \cdot C_0}{\sqrt{\pi \cdot t}} + \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_0 \cdot C_0}{r_0} \quad (1)$$

avec :

n : nombre d'électrons échangés à l'électrode au cours de la réaction électrochimique ;

F : constante de Faraday ;

A : surface de l'électrode ;

D_0 : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ;

C_0 : concentration de l'espèce électroactive dans la solution ;

r_0 : rayon de l'électrode.

A titre d'exemple, pour une microélectrode disque de rayon 10 μm , le régime stationnaire est atteint pour des temps très supérieurs à 0,03 s. Cette propriété conduit très concrètement à la possibilité de travailler en l'absence d'agitation et d'obtenir par exemple une relation linéaire, en redissolution anodique et cathodique, entre le temps de dépôt et l'intensité liée à la redissolution de l'espèce accumulée à l'électrode. Cela permet ainsi d'envisager de travailler dans des milieux confinés comme les sédiments, où l'introduction d'un système d'agitation n'est pas concevable. A noter également qu'une agitation modérée n'a que peu d'influence sur la réponse d'une microélectrode ce qui laisse entrevoir la réalisation de sonde submersible directement dans un milieu aquatique plus turbulent de type rivière ou océan.

Une deuxième caractéristique importante réside dans le rapport signal/bruit de la réponse voltammétrique. En effet, lors du balayage des potentiels, un courant capacitif est généré à l'électrode. Ce courant est lié au fait que l'électrode est polarisable et se comporte de ce fait comme un condensateur.

Une expression pour rendre compte du courant de charge i_c est :

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} \cdot e^{\frac{-t}{RC}} \quad (2)$$

Avec :

ΔE : variation du potentiel (généralement, amplitude de la pulse) ;

R : résistance de la cellule électrochimique ;

C : capacité de l'électrode en l'assimilant à un condensateur.

Comme la valeur de C est une fonction linéaire de la surface A , il en résulte que le courant de charge croît exponentiellement en fonction de la surface de l'électrode. Or dans l'expression (1), la composante faradique est proportionnelle à la surface de l'électrode. En diminuant la surface d'une électrode, le rapport i_f/i_c , autrement dit le rapport signal/bruit, augmente. Ainsi, les microélectrodes devraient pouvoir être utilisées dans des fréquences de balayage plus importantes que les macroélectrodes avec des sensibilités plus importantes.

Enfin, les très faibles courants qui traversent l'électrode permettent de travailler en milieu résistif sans ajout de sel de fond. Cet aspect est particulièrement intéressant pour nous qui avons envisagé de travailler dans des eaux douces.

La suprématie des électrodes classiques à goutte et à film de mercure a, jusque dans les années 1990, rendu les approches de mesure *in situ* d'éléments traces par voltammétrie inexistantes. Le développement des microélectrodes métalliques dans les années 1980 a permis d'envisager des dépôts de mercure sur ces électrodes et de réaliser des premiers tests dans des milieux aquatiques et sédimentaires. Deux équipes, celle du Professeur G.W. Luther-III aux Etats-Unis et celle du Professeur J. Buffle en Suisse, ont été des précurseurs importants dans le développement de systèmes de mesures *in situ* d'éléments présents à l'état de traces par voltammétrie.

Dans la colonne d'eau, les systèmes les plus simples de mesures automatisées en continu se composaient de pompes qui amenaient l'échantillon dans la cellule voltammétrique avant analyse. Buffle et ses collaborateurs ont imaginé deux autres systèmes permettant d'évaluer en temps réel des concentrations en éléments présents à l'état de traces dans la colonne d'eau et à l'interface eau-sédiment.

Le système VIP (voltammetric *in situ* profiling system) consiste à réaliser des mesures *in situ* sur le long terme des fractions labiles de Cu, Pb, Cd, Zn, Mn et Fe(II) allant de la surface de l'eau jusqu'à une profondeur de 500 m. Ce système est constitué principalement d'une cellule voltammétrique submersible, d'un module submersible pour supprimer l'oxygène, d'un ordinateur ainsi que d'une sonde multi-paramètres (température, salinité, pH...). La cellule voltammétrique est constituée de trois électrodes : une électrode Ag/AgCl, une contre électrode en platine et une microélectrode de travail en iridium recouverte préalablement de mercure (géométrie de type disque, simple ou en réseau utilisant la technologie des circuits imprimés, voir figure III-1). La microélectrode est de plus recouverte par un gel d'agarose pour éviter que des colloïdes ou du matériel macromoléculaire ne viennent s'adsorber sur sa surface (Tercier-Waeber et al., 1999; Tercier-Waeber et al., 2002). Grâce à ce système, les auteurs ont pu mesurer *in situ* dans des lacs des concentrations en Mn(II) de l'ordre du ppb (en zone anoxique) ainsi que des concentrations en Pb(II), Zn(II) et Cu(II) de l'ordre du ppt par redissolution anodique. Les résultats obtenus ont montré une bonne cohérence avec ceux

issus des mesures par ICP-MS ce qui démontre la fiabilité et la sensibilité du système de mesure développé.

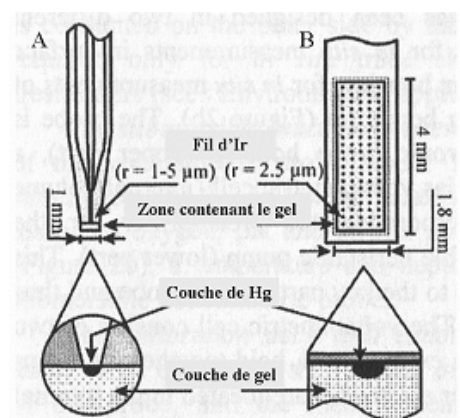


Figure III-1: A. Microélectrode Hg/Ir simple recouverte par du gel d'agarose B. Vue de dessus d'une microélectrode de type réseau réalisée avec les techniques utilisées pour les circuits imprimés (Tercier et al., 2002)

Le système SIVIP (sediment-water interface voltammetric *in situ* profiling system) a été développé dans le but d'obtenir des mesures en temps réel des éléments présents à l'état de traces essentiellement à l'interface eau-sédiment (Fig. III-2). Ce système est, comme le VIP, constitué d'une cellule voltammétrique à trois électrodes : une électrode de référence Ag/AgCl, une contre électrode en platine ou en bande d'iridium et une microélectrode de travail. Cette dernière est un système en réseau constitué de 64 lignes individuelles sur chacune desquelles 3 microélectrodes d'iridium recouvertes par du gel on été placées. Ce type de géométrie a été choisi dans le but d'avoir un maximum de résolution à l'interface et de réaliser un profil sur une distance totale de 4 cm (par exemple 2 cm dans la colonne d'eau et 2 cm dans le sédiment) au même instant t (Tercier-Waeber et al., 2002). Avec cet outil, les auteurs ont pu détecter également par redissolution anodique des concentrations en Pb(II) et Cd(II) de l'ordre de la nmol.L⁻¹.

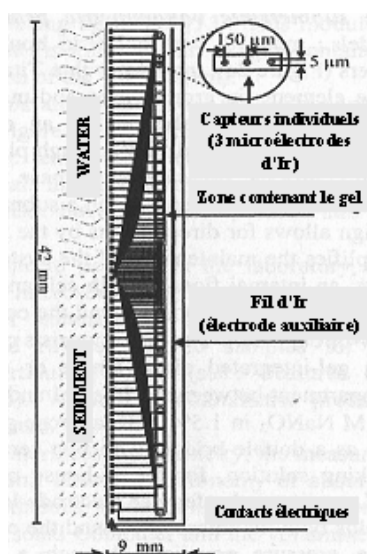


Figure III-2 : Microélectrodes Ir/Hg en réseau élaborées pour le système SIVIP (Tercier et al., 2002)

Dans les sédiments, les premières mesures *in situ* ont été réalisées par l'équipe du Professeur Georges Luther-III. Le système se compose d'un véhicule actionné à distance (ROV : remote operated vehicle), sur lequel sont placés : (i) un micro-manipulateur dont le but est d'obtenir des profils de concentration d'espèces chimiques comme O₂, Mn(II), Fe(II), S(-II) à échelle millimétrique au niveau de l'interface eau-sédiment ; (ii) un système voltammétrique comportant 3 électrodes dont l'électrode de travail est une microélectrode d'or de diamètre 125 µm recouverte de mercure ; et (iii) des sondes potentiométriques (pH, Eh) et ampérométrique (O₂) (Luther-III et al., 1999). Ce système a notamment permis de montrer que les profils de pH, O₂, Mn²⁺, et Fe²⁺ étaient liées à la décomposition de la matière organique. De plus, l'utilisation de microélectrodes a permis de mettre en évidence la séparation et la variation des teneurs des espèces rédox solubles en fonction de la profondeur dans le sédiment à une échelle millimétrique. Par rapport au traitement traditionnel des eaux interstitielles dans les carottes sédimentaires, une meilleure résolution spatiale a donc été obtenue tout en diminuant les perturbations liées aux traitements des échantillons (Luther-III et al., 1999).

III-1-2. Développements réalisés pour la mesure in situ des métaux dans les eaux interstitielles

Les travaux entrepris sur les microélectrodes ont été principalement axés sur des électrodes métalliques de type disque avec des diamètres compris entre 25 et 125 µm. Les mises au point analytiques ont été réalisées en cellule sur des solutions naturelles de type eau de mer ou eau douce, généralement désaérées, ce qui ne représente pas un inconvénient majeur étant donné que les eaux interstitielles des sédiments étudiés sont anoxiques dès les premiers millimètres.

Etant donné la sensibilité importante de la voltampérométrie utilisant l'électrode à goutte de mercure pour la détermination des métaux présents à l'état de traces et d'ultra-traces, nos investigations se sont naturellement portées sur la miniaturisation de cette électrode. Des contacts avec Mme Mary-Lou Tercier m'ont permis de fabriquer à Genève des microélectrodes en iridium (diamètre de l'ordre de 5-10 µm) sur lesquelles nous avons par la suite déposé électrochimiquement une petite quantité de mercure. Néanmoins, ces électrodes se sont avérées peu appropriées pour des mesures *in situ* dans les sédiments en raison d'une adhésion insuffisante du mercure sur le substrat en iridium. A partir de ce constat, nous avons travaillé sur une électrode de diamètre plus important avec des dépôts très faibles de mercure pour assurer une relativement bonne cohésion entre le mercure et l'iridium et éviter d'éventuels effets de mémoire. Ce microcapteur a ensuite été déployé dans un sédiment de la rivière Deûle dans le but d'étudier l'état de complexation du plomb dans les eaux interstitielles (Pizeta et al., 2005).

Une première série d'expériences a tout d'abord été menée sur des eaux interstitielles, extraites puis filtrées sous azote. Aucun signal lié à la présence de plomb n'a été observé et un ajout de ce métal a dû être réalisé dans la cellule voltammétrique. Les voltammogrammes (réalisés à $\text{pH} = 2,13$) ont alors mis en évidence une réaction simple et réversible au cours de l'étape d'oxydation de $\text{Pb}(0)$. Les pseudo-voltammogrammes indiquent également une complexation simple (1 palier de diffusion sans réelle dérive) avec des ligands peu complexants.

Une seconde série d'expériences a ensuite permis d'étudier l'eau interstitielle non filtrée. Dans ce cas, un pic de plomb a été observé sur les premiers voltammogrammes, puis il a fallu acidifier le milieu ($4,90 < \text{pH} < 5,86$) pour obtenir un signal stable. Les résultats obtenus diffèrent des premiers pour les raisons suivantes : le pic d'oxydation du plomb est irréversible, sa position est significativement plus négative (d'environ 180 mV) et à des potentiels très négatifs de dépôt, l'intensité du pic décroît fortement (figure III-3). Lorsque les expériences sont menées en milieu plus acide, ce pic disparaît et laisse apparaître un pic ayant les caractéristiques de la première série d'analyse. Ces informations indiquent que la complexation du plomb est très probablement d'origine organique et que celui-ci se trouve être moins disponible.

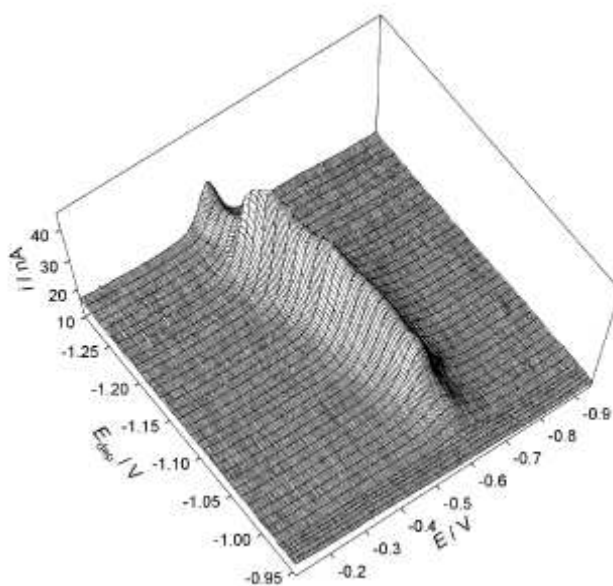


Figure III-3 : Représentation en trois dimensions des 38 voltammogrammes (réalisés en ASSWV : Anodic Stripping Square Wave Voltammetry) dans une eau interstitielle non filtrée à $\text{pH} = 4,9$ (Pizeta et al., 2005).

Enfin, l'électrode d'iridium a été introduite directement dans le sédiment pour tenter de s'affranchir des artefacts pouvant survenir durant le prélèvement et le traitement du sédiment et des eaux interstitielles. Selon la position de la microélectrode dans les sédiments, nous avons pu mettre en évidence des voltammogrammes avec l'un des deux pics (ou les deux

ensemble) observés précédemment. Celui situé vers -0,595 V était toujours irréversible alors que celui situé à -0,444 restait réversible. D'après cette étude, il semble donc probable que le plomb puisse être associé au moins de deux façons dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques. Une fraction peu labile semble être détruite en milieu acide dilué et éventuellement en présence d'oxygène. Bien que l'ensemble des courbes n'ait pas pu être expliqué totalement en raison de la complexité et de l'instabilité du milieu, cette approche met néanmoins en lumière une méthodologie quelque peu différente de la voltammétrie analytique simple. Ainsi, les mesures *in situ* et l'exploitation des pseudo-voltammogrammes permettent de compléter une information uniquement axée sur la concentration d'un élément.

Nous avons également travaillé d'après les recherches de Luther III et al. sur des microélectrodes en or amalgamé pour réaliser des mesures de concentrations en oxygène, Fe(II), Mn(II) et S(-II) par redissolution cathodique (Fig. III-4). La solubilité de l'or dans le mercure étant importante, l'adhérence physique de la goutte de mercure sur l'or était meilleure que pour l'iridium. Par contre, la diffusion progressive du mercure dans l'or engendre une modification progressive des propriétés de l'électrode ce qui conduit à une évolution de sa sensibilité au cours du temps. A partir de ces différentes considérations, nous avons substitué l'or à l'argent qui forme également un amalgame mais avec une solubilité dans le mercure plus faible (Pizeta et al., 2003).

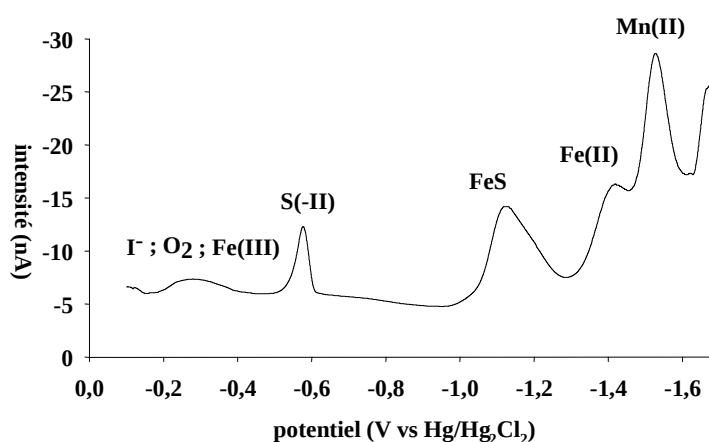


Figure III-4 : redissolution cathodique réalisée dans un sédiment de l'estuaire de l'Authie avec une électrode d'argent à goutte de mercure de diamètre 30 μm .

Cette électrode nous a permis de détecter en cellule mais également *in situ* dans un sédiment de l'estuaire de l'Authie les concentrations en S(-II), Fe(II) et Mn(II). D'après Theberge et Luther-III (1997), le pic situé à -1,1 V est attribué au composé FeS, présent sous forme dissoute. Néanmoins, il nous paraît difficile de quantifier la concentration de FeS réellement dissous. En effet, lors de la redissolution cathodique de S(-II), sa concentration est telle aux abords de l'électrode qu'il est possible qu'il précipite avec Fe(II) dissous. Ainsi, un pic lié à

FeS apparaîtra sur le voltammogramme alors que ce composé n'existe peut être pas en solution. De plus cet artefact entraînera une diminution de la réduction de Fe(II) à -1,5 V.

Les micro-électrodes d'argent amalgamées peuvent donc être utilisées pour déterminer principalement les sulfures (par redissolution cathodique), Fe(II) et Mn(II) par simple balayage cathodique. De plus, la complexité de composition des eaux interstitielles rend les valeurs de concentrations semi-quantitatives et la stabilité des électrodes dans ces milieux confinés nous a paru limitée après la réalisation de profils de concentration. Une des améliorations envisageables pourrait être le dépôt d'un gel d'agarose pour limiter l'adsorption de matière organique qui peut atteindre des concentrations de l'ordre de 100 ppm en carbone dans les eaux interstitielles.

Parallèlement, une étude sur des microélectrodes d'or amalgamé et d'argent de type fil a été réalisée au cours de mon stage postdoctoral à l'Université de Liverpool. L'idée était de substituer l'électrode à goutte de mercure par une microélectrode de sensibilité comparable. C'est d'ailleurs au sein du groupe du Professeur CMG van den Berg que j'ai commencé à réaliser des microélectrodes dont les étapes de fabrication sont schématisées figure III-5.

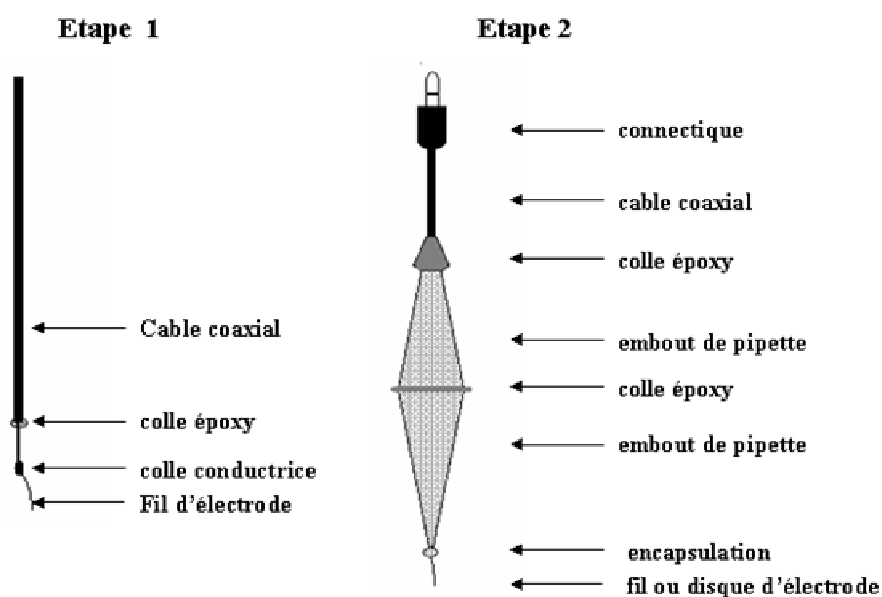


Figure III-5 : Etape de fabrication d'une microélectrode de type fil ou disque (Billon and van-den-Berg, 2004).

D'un point de vue théorique, contrairement aux microélectrodes de type disque, les microélectrodes de types fil n'atteignent pas un régime stationnaire au cours du dépôt métalliques en régime de diffusion pure. Néanmoins, dans la pratique, les courbes de

calibration obtenues étaient linéaires, ce qui nous a permis de traduire simplement l'intensité des pics en termes de concentration.

Notre étude s'est focalisée sur le plomb en milieu marin. Les principaux résultats obtenus sur les électrodes Au-Hg et Ag (en milieu acide) sont regroupés dans le tableau III-1 (Billon and van-den-Berg, 2004).

Tableau III-1 : Comparaison de la sensibilité et de la détection limite pour le plomb (300s de dépôt) dans l'eau de mer traitée aux UV, pour des microélectrodes de type fil et disque, en argent et en or amalgamé (Billon and van-den-Berg, 2004).

	Units	Au wire	Au disk	Ag wire	Ag disk
pH		8.3	8.3	2	2
Peak potential	V	- 0.46	- 0.48	- 0.40	- 0.40
Background current near the lead peak	nA	ca. 100 cm ⁻¹	ca. 0.3	ca. 100 cm ⁻¹	ca. 1
Surface area	mm ²	0.79 cm ⁻¹	4.9 × 10 ⁻⁴	0.79 cm ⁻¹	4.9 × 10 ⁻⁴
Sensitivity	nA nM ⁻¹	5 cm ⁻¹	0.003	10 cm ⁻¹	0.04
Sensitivity per unit surface area	nA nM ⁻¹ mm ⁻²	6	6	12	80
Standard deviation at low lead level	%	6	10	3	3
Detection limit	nM	0.070	10	0.2	2

Il apparaît clairement que la sensibilité des électrodes de type fil est supérieure à celle des électrodes de type disque de même diamètre. De plus, nous avons mis en évidence que la sensibilité était directement liée à la longueur et la surface du fil. Ainsi, nous avons pu mesurer des concentrations sub-nanomolaires avec ce type d'électrode. Néanmoins, cette géométrie est peu pratique à mettre en œuvre dans des stations de mesures autonomes et nous avons pu constater que pour l'or amalgamé, des effets de mémoire étaient présents après une journée d'utilisation. La base de ces travaux doit maintenant nous conduire à des expériences sur des microélectrodes de type bande, beaucoup plus robuste, et qui permettra des polissages ainsi que des dépôts de polymères et de gel pour limiter le biofouling lors des essais longues durées en milieu naturel.

Finalement, l'ensemble de ces travaux nous a montré que l'utilisation de mercure sur microélectrodes n'était pas si évidente que cela pour des analyses en routine : problème de reproductibilité du dépôt de mercure, phénomène d'adsorption, effet de mémoire au sein des amalgames, temps de préparation et de conditionnement de l'électrode... Ainsi, nous nous sommes par la suite affranchis de l'utilisation du mercure en réalisant des recherches sur des microélectrodes d'or non amalgamé et d'alliage Ag-Cu.

De nombreux matériaux de substitution au mercure ont été testés au cours de ces dernières années. Le groupe du Professeur Josef Wang a notamment travaillé sur le comportement de microélectrodes en or et en fibre de carbone, recouvert ou non d'un film de bismuth ou de mercure, pour l'analyse des traces de plomb, de cuivre, de mercure et de sélénium en chronopotentiométrie (Wang et al., 2000; Wang and Tian, 1993a; Wang and Tian, 1993b). L'électrode d'or a également été utilisée pour déterminer Hg(II), Cu(II) et Bi(III) dans les

urines après un traitement oxydant (Huiliang et al., 1987), et pour réaliser des mesures de Hg(II), Cu(II) à l'état de traces (Bonfil et al., 2000; Riso et al., 1997; Riso et al., 2000). D'autre part, l'utilisation du mercure liquide pour l'analyse des métaux traces par ASV et Ad-CSV a été transférée à des électrodes solides de type Ag-Hg dans des travaux originaux réalisés par le Professeur Oyvind Mikkelsen (Mikkelsen et al., 2001; Mikkelsen and Schroder, 2003). L'argent a également fait l'objet d'attention particulière en milieu acide pour le dosage de Pb et Cd (Bonfil et al., 2002; Bonfil and Kirowa-Eisner, 2002; Kirowa-Eisner et al., 1999).

A partir de ces différentes études et avec la contrainte de pouvoir réaliser des mesures *in situ* à l'interface eau-sédiment, l'or a été le matériau choisi. Des microélectrodes d'or de type disque ont donc été réalisées au laboratoire à partir de fils d'or de diamètre 25 et 125 μm achetés à la Société Goodfellow (Fig. III-5). Ces électrodes ont ensuite été polies sur du papier abrasif en carbure de silicium de granulométrie décroissante (1200, 2400 puis 4000) avant un dernier polissage sur pâte de diamant (diamètre : 1 μm) pour obtenir une surface lisse et brillante.

Le conditionnement de l'électrode se fait par voltammétrie cyclique entre $-1,1\text{ V}$ et $+0,65\text{ V}$ à la vitesse de $0,1\text{ V/s}$. La bonne réalisation de ces électrodes se caractérise généralement par des voltammogrammes cycliques dépourvus d'hystérésis, comportant deux vagues de réduction de l'oxygène qui disparaissent après une purge de la solution avec N_2 . Ces électrodes nous ont permis de mesurer Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Fig. III-6), aussi bien dans l'eau de mer que dans l'eau douce (Garnier et al., 2006).

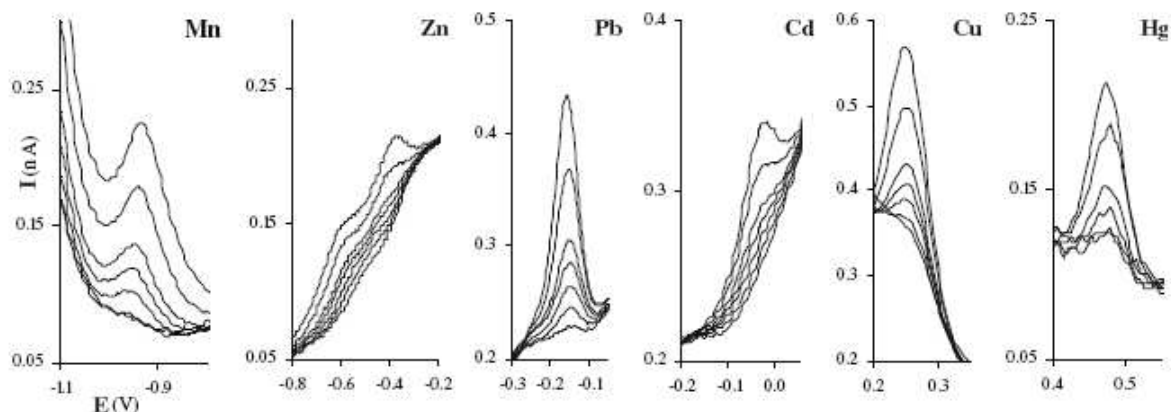


Figure III-6 : Evolution des pics de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Hg^{2+} mesurés à une électrode d'or de diamètre $25\text{ }\mu\text{m}$ par SWASV sans agitation, dans une solution désaérée (Mn : 1, 2, 5, 7,5, 10,15 et $20\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$; Zn, Pb, Cd, Cu, Hg : 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 et $10\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) (Garnier et al., 2006).

Des applications dans l'eau et le sédiment du canal de la Deûle ont ensuite été réalisées. Dans l'eau surnageante un suivi des concentrations en Cu, Pb et Zn a été réalisé pendant 7 heures avec des mesures en moyenne toutes les 30 minutes. Cette approche a permis notamment d'ouvrir la voie vers des expériences de suivi en continu dans des stations de mesures automatisées.

La faisabilité de mesure de cations métalliques dans les eaux interstitielles des sédiments du canal de la Deûle a également été validée pour le manganèse et le plomb (Fig. III-7). Dans certains cas, des effets de mémoire ont été observés, probablement liés à l'adsorption de composés organiques, éventuellement soufrés. La mise en place d'un gel d'agarose ou d'un polymère comme le Nafion® sur ce type d'électrode pourrait être une solution pour limiter ces mécanismes de fouling.

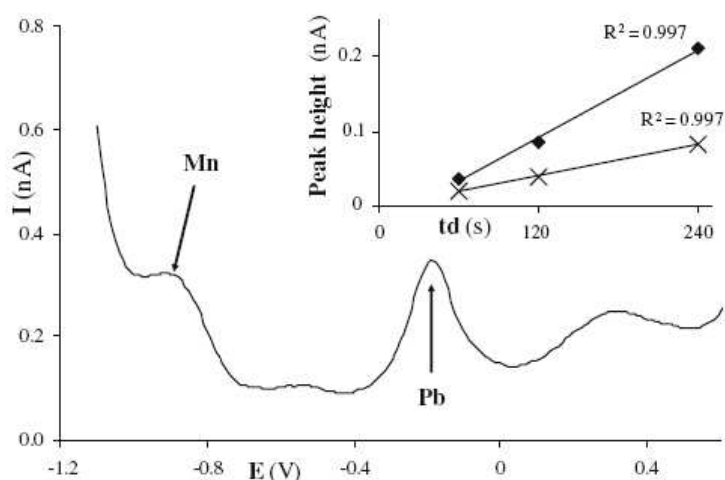


Figure III-7 : Voltammogramme obtenu à $-0,5$ cm de profondeur dans un sédiment échantillonné juste en amont de l'ancienne usine Métaleurop (DPASV, temps de dépôt : 240 s). Encadré : variation de la hauteur des pics de Mn (x) et de Pb (♦) en fonction du temps de dépôt (60, 120 et 240 s) (Garnier et al., 2006).

Deux alliages à base d'argent et de cuivre ont également été étudiés lors de la venue de M. Oyvind Mikkelsen et de Melle Silje Skogvold dans notre équipe en 2005. Nous avons pu tout d'abord mettre en évidence que l'addition de cuivre dans l'argent augmentait la zone de polarisation de l'électrode par déplacement de la réduction des ions H^+ vers des potentiels plus négatifs (Fig. III-8).

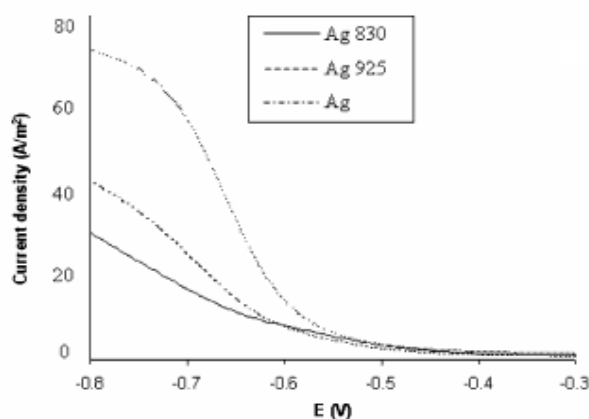


Figure III-8 : voltammogrammes (balayage linéaire) en milieu acide nitrique (0,01 M) de microélectrodes d'argent pur et d'alliages Ag-Cu à 83 % et 92,5 % d'argent (Skogvold et al., 2006).

Nous avons ensuite étudié la réponse voltammétrique de plusieurs éléments dans une matrice simple, constituée uniquement d'eau ultrapure. Le zinc, le plomb (voir Fig. III-9) et le cadmium ont été mesurés par DPASV alors que le protocole de dosage du nickel (Ad-DPCSV) a nécessité l'utilisation d'un ligand (le diméthylglyoxime, DMG) et d'un tampon ammoniacal. Cette méthode s'est également montrée sensible pour la détection des ions nitrates à des concentration de l'ordre du ppm. Finalement, une application dans une eau douce réelle (provenant du canal de la Deûle) a été réalisée sans addition de réactif : Nous avons pu mesurer des concentrations en plomb et en zinc, avec des résultats comparables à ceux obtenus par ICP-MS (Skogvold et al., 2006).

Ainsi ce type d'électrode pourrait prochainement être utilisé dans des stations de mesures en continu des concentrations en plomb, cadmium et zinc. De plus, étant donné qu'aucun ajout de réactif n'est nécessaire pour la mesure de ces métaux, des sondes pour mesures *in situ* dans les eaux et les sédiments sont en cours de réalisation.

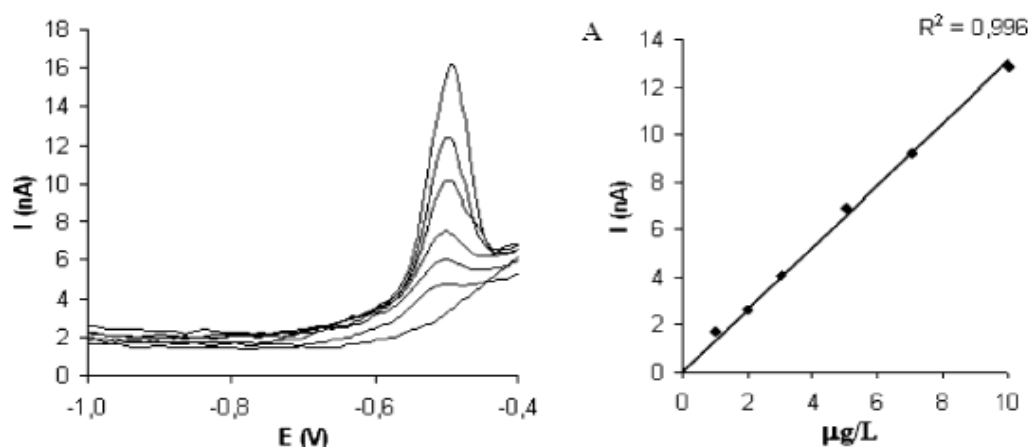


Figure III 9 : Courbe de calibration du plomb réalisée à l'aide d'une électrode alliage Ag-Cu (83-17 %) par DPASV dans une l'eau Milli-Q pour les concentrations suivantes : 1, 2, 3, 5, 7 et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Balayage : 15 mVs^{-1} , amplitude de la pulse : 70 mV, temps de dépôt : 600 s (Skogvold et al., 2006).

Conclusion

Les recherches que nous avons menées en étroites collaborations avec l'Institut Ruder Boskovic (Zagreb, Croatie) et le NTNU (Trondheim, Norvège) sur les microélectrodes ont permis de réaliser des analyses directement dans les eaux interstitielles des sédiments ou en ligne dans les eaux de surface du canal de la Deûle. Ces travaux se poursuivront pour développer et optimiser de nouveaux capteurs ayant des limites de détections plus faible (pour travailler sur des sites peu ou pas contaminés), développer des protocoles pour élargir la gamme des espèces détectées (inorganiques et organique comme l'atrazine) et pour intégrer en routine la pseudopolarographie qui apportera des informations sur le degré de complexation des métaux dissous électrolabiles. La robustesse et la stabilité des capteurs

précédemment étudiés, l'or et les alliages Ag-Cu, seront également testées en vue d'une utilisation dans des stations de mesures automatisées. La miniaturisation des systèmes est également en projet pour concevoir des sondes et des stations de mesures en continu compactes et multiparamètres. Le projet européen MOON-LIGHT que nous avons récemment déposé dans le cadre du 7^{ème} PCRDТ sera d'ailleurs largement axé sur ces aspects technologiques.

III-2. Les techniques de diffusion sur gel

III-2-1. Principe de fonctionnement

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

La technique DET est basée sur l'obtention d'un équilibre entre un hydrogel et une solution aqueuse, ici l'eau interstitielle. Cet équilibre, qui est obtenu par diffusion des espèces à travers le gel, est atteint en quelques heures selon la nature du milieu. On procède alors à l'élution du gel, après son découpage, et l'analyse de l'éluat permet finalement de calculer les concentrations présentes dans la solution aqueuse de départ.

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

La technique DGT est toujours basée sur la diffusion des espèces à travers une épaisseur de gel, mais diffère de la technique DET par l'ajout d'une couche de résine complexante (comme

la Chelex 100 pour l'accumulation des métaux) ainsi que par la nature du gel employé. Le principe n'est plus basé simplement sur l'obtention d'un équilibre entre une couche de gel et le milieu extérieur mais repose sur le contrôle des flux de diffusion des espèces. La sonde DGT est constituée d'un gel résine qui permet leur fixation et d'une deuxième couche de gel, appelée gel diffusif, qui vient se placer entre le gel résine et le milieu extérieur. Grâce à cette combinaison, il va se créer un gradient linéaire de concentration entre la résine et l'eau qui va générer une diffusion et une préconcentration des espèces sur la résine. Par ailleurs, l'hydrogel utilisé est le polyacrylamide caractérisé par une taille de pore beaucoup plus petite [environ 2-5 nm (Zhang and Davison, 1999)] que le gel d'agarose et qui ne va permettre que la diffusion des espèces labiles et des petits complexes organiques. L'information brute que l'on peut obtenir à partir des DGT est la mesure d'un flux moyenné des éléments accumulés sur la résine. Si maintenant, on désire estimer la concentration C_i d'une espèce i , la première loi de Fick est généralement utilisée, en supposant que la concentration C_i est constante pendant la totalité de l'exposition de la sonde dans le milieu. On obtient alors la relation suivante :

$$C_i = \frac{M_i \cdot \Delta g'}{D_i \cdot t \cdot A}$$

avec :

C_i : concentration de l'espèce i en $\mu\text{g.L}^{-1}$;

M_i : masse de métal i complexée dans la résine (ng) ;

$\Delta g'$: somme des épaisseurs de la couche de gel diffusif et du filtre (cm) ;

D_i : coefficient de diffusion de l'espèce i dans le gel diffusif ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) ;

t : temps d'exposition du DGT dans le milieu (s) ;

A : aire exposée (cm^2).

Dans le sédiment, de part le confinement de l'eau interstitielle, la préconcentration d'un élément dans la résine conduit à son appauvrissement dans l'eau interstitielle. Cet appauvrissement peut alors être en partie ou en totalité compensé par un phénomène de remobilisation de l'élément à partir de la phase solide (Fig. III-10).

Ainsi, la détermination des concentrations d'un élément dans les eaux interstitielles n'est possible que si la remobilisation à partir de la phase solide est suffisamment rapide. Pour des temps inférieurs à 24 heures, Clarisse (2003) et Gabelle (2006) ont montré en faisant varier l'épaisseur du gel diffusif du DGT que les quantités de cuivre, de zinc, de cadmium et de plomb accumulées sur la résine peuvent être interprétées en terme de concentration dans les sédiments de la Seine et du Rupel. A l'opposé, les flux de cobalt et de nickel ne semblent pas être interprétables en terme de concentration.

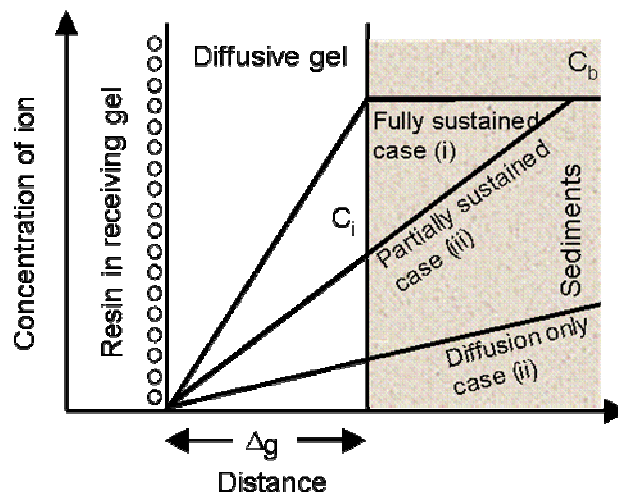


Figure III-10 : Représentation schématique du gradient de concentration dans un DGT en contact direct avec l'eau interstitielle où la concentration est maintenue à sa valeur initiale [relargage rapide, cas (i)], partiellement maintenue [relargage lent, cas (ii)] et non maintenue [relargage négligeable, cas (iii)] (Zhang et al., 1998).

III-2-2. Exemples d'application en milieu sédimentaire de surface

Le premier travail auquel j'ai participé est l'intercalibration entre le VUB et l'USTL des techniques DET et DGT dans les sédiments des canaux du nord de la France et de la Belgique (Gao et al., 2006) au cours du programme INTERREG-III « Stardust ». Des campagnes communes entre les deux laboratoires ont été réalisées et des sondes préparées par chaque laboratoire ont été déployées sur les sites d'Helkijn (Escaut) et Warneton (Lys). Les différents profils réalisés pour chaque type de sonde à la suite des dosages après ICP-MS ont montré en général de bonnes corrélations. Pour les DGT, des profils de concentrations relatifs à Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn ont pu être exploités. Pour les DET, étant donné que les sites sont peu contaminés et que cette technique n'accumule pas les espèces en fonction du temps, des problèmes de blancs ont été rencontrés et seul les profils de Fe, Mn et Co ont pu être pris en considération. Ces profils indiquent clairement des valeurs de concentrations plus faibles pour les DGT que pour les DET (mais aussi pour les eaux interstitielles). Cette tendance générale, est liée à deux facteurs principaux : (i) les pores de la résine diffusive des DGT ont des tailles d'environ 2-5 nm alors que ceux de l'agarose sont environ 10 fois plus larges ; et (ii) l'accumulation des métaux sur la résine DGT peut diminuer progressivement en fonction du temps [cas (ii) et (iii), figure III-10]. Finalement seul le fer est l'élément qui pose réellement problème : les concentrations mesurées dans les DET sont en moyenne plus de 10 fois plus importantes que celles mesurées dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation. Il est fort probable que malgré les précautions d'usage prises pour extraire l'eau des sédiments, de faibles quantités d'oxygène peuvent quantitativement oxyder Fe(II) en Fe(III) qui précipite alors instantanément. Il en découle une probable co-précipitation d'autres métaux ce qui

provoquerait une sous-estimation difficilement quantifiable des concentrations des autres métaux présents dans les eaux interstitielles extraites par centrifugation. Une autre hypothèse peut néanmoins être avancée : l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) peut avoir lieu en partie à l'intérieur du gel d'agarose pour les raisons suivantes : (i) présence de traces d'oxygène dans la sonde lors de son implantation dans le sédiment ; et (ii) équilibres rédox différents dans le gel et le sédiment dus à l'absence de bactéries et de particules solides dans le gel. Un travail complémentaire spécifique au comportement du fer doit être poursuivi pour mieux cerner l'artefact, probablement dû à la présence de trace d'oxygène.

Les profils haute résolution ont également permis de mettre en évidence que les flux à l'interface eau-sédiment calculés à partir de données issues des eaux interstitielles extraites par centrifugation était certainement très sous-estimés en raison des forts gradients de concentrations à l'interface eau-sédiment mis en évidence par les DET et DGT. Pour autant, les profils obtenus par les sondes DET et DGT posent problème du fait que les mesures restent très locales et que le sédiment est souvent hétérogène.

Le second travail, dont les principales données sont issues des travaux de thèse de Yue Gao (VUB), a consisté à s'intéresser au thallium présent dans les eaux interstitielles (Gao et al., 2007). Ce métal très toxique a donc fait l'objet de tests en laboratoire avec des solutions étalons puis les sondes DET et DGT ont été déployées sur le site de Menin et de Warneton (Lys) . Outre sa toxicité, le thallium est un élément qui voit son degré d'oxydation passer de l'état +III (insoluble) à +I (soluble) à des potentiels proches de ceux du manganèse. Son comportement a donc été comparé à celui de Mn et de Fe en fonction de la profondeur. De façon générale, les profils DET et DGT de Mn et Tl sont très similaires au niveau de la forme globale mais également lorsque l'on s'intéresse au détail des courbes, suggérant que les processus redox du thallium et du manganèse fonctionnent au moins en partie de la même manière. Néanmoins, au niveau des profils, on observe un léger décalage vers le bas du profil de Tl (par rapport à Mn), suggérant une réduction de Tl(III) en Tl(I) légèrement plus difficile. Les profils du fer sont nettement plus différents des deux autres, en partie parce que la réduction du fer nécessite plus d'énergie. Enfin les proportions moyennes relatives de Fe/Mn/Tl dans les DET sont 42/1/0,039 alors que dans les DGT, elle sont 12/1/0,002. Ces valeurs suggèrent que le manganèse est l'espèce la plus labile, suivi du fer puis du thallium.

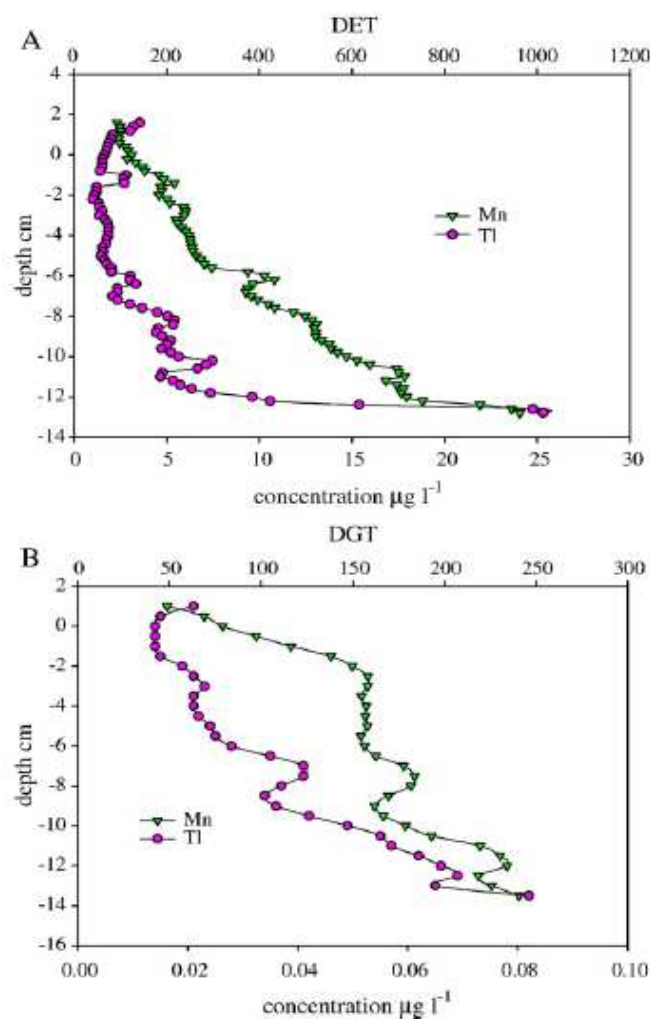


Figure III-11 : Profils de concentration du manganèse et du thallium dans les eaux interstitielles des sédiments du site de Warneton (Lys) prélevés en octobre 2004. **A** : Profils DET de Mn (0-1200 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et de Tl (0-30 $\mu\text{g.L}^{-1}$). **B** : Profils DGT de Mn (0-300 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et de Tl (0-0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Conclusion

Les techniques de diffusion sur gel représentent des outils de prélèvement et de préconcentration *in situ* très puissants et en pleine phase d'optimisation et d'application. Leur résolution millimétrique en font des préleveurs indispensables pour l'étude des mécanismes à l'interface eau-sédiment. De plus, la grande finesse des profils permet de mettre en évidence très clairement des comportements corrélés ou non entre les éléments (cas par exemple de Tl et Mn). Au niveau du fer, les intra et intercalibration entre le VUB et l'USTL ont révélé un artefact entre les profils de concentrations issus de l'extraction des eaux interstitielles et des DET. Des études ciblées sur cet élément mériteraient d'être entreprises pour résoudre ce problème. Enfin, les DGT représentent un outil très précieux pour estimer les flux de contaminants métalliques de la phase solide vers l'eau interstitielle et obtenir des informations sur la mobilité et la biodisponibilité des éléments.

CONCLUSION

Les recherches que je mène depuis le début de ma thèse de doctorat en 1998 s'articulent autour de deux axes principaux : le premier vise à mieux comprendre le comportement des métaux dans le milieu sédimentaire de surface, notamment aux cours des mécanismes de la diagenèse précoce. Le second est ciblé sur des développements analytiques permettant de répondre au moins en partie aux faiblesses des techniques de prélèvement et de traitement des sédiments actuellement utilisés.

Ma thèse de doctorat s'est principalement inscrite dans le cadre du CPER « Estuaires » où l'idée était d'étudier de façon approfondie les transformations biogéochimiques des métaux et du soufre dans un site peu contaminé : l'estuaire de l'Authie. Une cartographie des teneurs en métaux a été réalisée entre 1998 et 2004 en utilisant principalement des sédiments de surface. Les résultats ont montré que seuls quelques points très localisés étaient moyennement contaminés en plomb. Néanmoins, l'information sur les concentrations totales ne peut apporter de réponses entièrement satisfaisantes et des expériences pour cerner les phases porteuses des éléments métalliques ont été entreprises. Un indice de biodisponibilité a également été calculé et n'a pas révélé de risque de toxicité du sédiment vis-à-vis de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn.

Le comportement du soufre a également été étudié en détail étant donné que les sulfures contrôlent, au moins en partie, le devenir et l'immobilisation de nombreux métaux. Dans les sédiments, les CRS (Chromium Reducible Sulphur) sont majoritairement formés en surface, probablement par réoxydation des AVS (Acid Volatile Sulphides), alors que ces derniers sont produits en général plus progressivement sur les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Hormis pour le site aval de l'estuaire de l'Authie, la sulfuration totale des sédiments n'est jamais atteinte, probablement en raison d'un manque de matière organique biodégradable. Dans les eaux interstitielles, les sulfates sont consommés par les bactéries sulfato-réductrices pour produire des sulfures. Néanmoins, selon les carottes sédimentaires, des pics de sulfures dissous ont été constatés à des profondeurs variables, suggérant des zones localisées d'activité bactérienne, qui ne répondent pas au schéma théorique de la production de sulfure dans les sédiments. Ces « anomalies » ont été confortées par l'identification et la quantification de certains acides gras, marqueurs de l'activité bactérienne.

Dans les sédiments, d'autres éléments que le soufre voient leur nombre d'oxydation varier avec les transformations biogéochimiques de surface. Le fer et le manganèse, initialement présents sous forme d'oxydes sont réduits en Fe^{2+} et Mn^{2+} , relativement solubles en l'absence de sulfures. Nous avons pu montrer que le manganèse (II) s'insérait dans les carbonates sous forme de solution solide et dans la pyrite, jusqu'à hauteur de 50%. Par contre, la forme MnS

ne semble pas exister et une partie du manganèse serait plutôt coprécipitée avec les sulfures de fer. Le fer est également sous-saturé par rapport aux carbonates mais est saturé par rapport aux sulfures pour former, d'après nos calculs, de la greigite sans pour autant exclure la présence de mackinawite. Enfin, l'étude de la réduction de l'uranium VI en IV dans les sédiments de surface a montré une précipitation massive d'U(IV) en amont, probablement sous forme UO_2 , alors que sur le site aval, U(IV) sous forme de phosphates était relargué dans les eaux interstitielles.

A l'opposé, un site fluvial très contaminé, le canal de la Deûle au niveau du site de Métaeurop, a été et est encore largement étudié dans le cadre du PRC « Sites et sols Pollués » et du programme INTERREG III « Stardust ». une pollution massive des sédiments en plomb et en zinc (dont les concentrations peuvent atteindre le pour cent) a été mise en évidence près de l'ancienne fonderie de Noyelles Godaut. L'observation des phases lourdes a d'ailleurs indiqué la présence de PbS et ZnS d'origine anthropique, probablement les minerais et/ou les scories. D'autres métaux sont également en quantité importante. Il s'agit du cadmium, de l'indium, de l'étain et du thallium. Enfin, l'étude de la répartition de ces métaux dans les phases solides des sédiments suggère qu'une part importante de ces métaux est potentiellement disponible pour la biomasse (sauf pour l'étain qui se trouve presque exclusivement dans la fraction réfractaire). Cette toxicité potentielle des métaux a également été étudiée en réalisant des remises en suspension de sédiment dans l'eau de la Deûle en milieu oxygène et suboxygène. De façon générale, le sédiment relargue peu de contaminants métalliques et est encore capable d'en adsorber d'autres provenant de déchets de type scorie. Cette accumulation semble se faire plus efficacement en milieu suboxygène, probablement en raison d'une meilleure conservation des sulfures. Enfin, malgré une contamination aiguë, des mécanismes biogéochimiques dans les sédiments de surface ont été mis en évidence au cours de la thèse de doctorat de Cédric Gabelle.

Finalement, l'expertise qu'a acquis le laboratoire sur le comportement des métaux et du soufre dans les sédiments de surface m'a également permis de travailler sur l'estuaire de la Seine dans le cadre du programme Seine-Aval et d'être invité par l'IRSN pour participer activement au traitement de sédiments prélevés en mer d'Irlande et à l'analyse des données obtenues (Programme Remotrans et thèse de doctorat d'Aurélien Gouzy).

Ces différentes études ont été réalisées à partir de carottages sédimentaires suivis d'un traitement sous azote pour séparer l'eau interstitielle de la phase solide. Cet échantillonnage permet d'accéder à de nombreuses informations mais peut poser problème, par exemple lors du traitement des échantillons étant donné que Fe(II) est très sensible à l'oxydation. De plus, le découpage s'effectue tous les centimètres ou les deux centimètres et les valeurs obtenues sont moyennées avec une perte de l'information sur les hétérogénéités dans le sédiment. Enfin,

ce type d'échantillonnage hypothèque l'analyse de l'interface, siège de nombreuses transformations à une échelle (sub)millimétrique, avec des gradients de concentrations importants.

Pour répondre à ces difficultés, deux outils analytiques sont développés et utilisés au laboratoire : il s'agit des microélectrodes qui font l'objet d'une intense collaboration avec la Croatie (invitations de professeurs invités complétées par un Programme d'Action Intégrée : COGITO) et la Norvège (Programme AURORA+ thèse en cotutelle), et des techniques de diffusion sur gel dont les recherches sont menées en grande partie avec le VUB (Vrije Universiteit Brussel).

Les microélectrodes représentent jusqu'à maintenant le seul outil de mesure *in situ* dans les eaux interstitielles des sédiments. Bien que de nombreuses difficultés soient encore à résoudre, des travaux encourageants ont notamment porté sur les mesures de Mn(II), Fe(II) et S(-II) dans les eaux interstitielles des sédiments de l'estuaire de l'Auhie avec des microélectrodes d'argent amalgamées. Une étude a également porté sur la spéciation du plomb dans une eau interstitielle des sédiments de la Deûle en utilisant une électrode d'iridium recouverte d'un film de mercure de faible épaisseur. Plus récemment, nos recherches se sont axées sur des matériaux dépourvus de mercure comme l'or ou les alliages Ag-Cu dans le but de gagner en stabilité et de supprimer l'usage de mercure liquide, difficile à utiliser *in situ*. Ces substrats nous ont permis de réaliser des microélectrodes de type disque pour mesurer des éléments comme Cu, Pb, Zn à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans des eaux douces et marines. Des résultats ont également été obtenus dans les eaux interstitielles du canal de la Deule pour estimer les teneurs en manganèse et en plomb avec des microélectrodes d'or. Enfin, ces outils analytiques ont pu également être appliqués pour faire des essais de suivi en continu du plomb et du zinc dans la colonne d'eau de la Deûle. Cette première phase devrait être poursuivie par l'installation de station de monitoring au cours de la thèse de Melle Beatriz Lourino-Cabana (2006-2009).

Mon implication dans le développement et l'utilisation des techniques de diffusion sur gel est moindre mais complète néanmoins mes compétences sur les techniques de prélèvement *in situ*. Les principaux travaux auxquels j'ai participé s'inscrivent dans le cadre de la thèse de Cédric Gabelle, du programme Interreg-III avec le VUB et actuellement de la thèse de Ludovic Lesven qui développe des sondes DGT pour la détermination de sulfures dissous dans les eaux interstitielles. Les techniques DET et DGT ont été en premier lieu inter-calibrées entre l'USTL et le VUB puis largement déployées dans les sédiments des canaux du nord de la France. Une étude sur la réduction du thallium dans les sédiments a notamment révélé des analogies avec celle du manganèse.

PERSPECTIVES

L'ensemble de mes recherches depuis le début de ma thèse de doctorat en 1998, les différents programmes auxquels j'ai participé et les collaborations que j'ai pu développer et mettre en place avec la Croatie, la Norvège et la Belgique vont me permettre d'orienter mes recherches sur deux thématiques principales et complémentaires :

- les études géochimiques dans la colonne sédimentaire seront poursuivies avec un accent tout particulier sur l'étude de l'interface eau-sédiment, pour notamment quantifier les flux métalliques et conclure quant au rôle joué par les sédiments sur l'épuration ou la pollution des masses d'eau sus-jacentes.

- La deuxième thématique dans laquelle je compte pleinement m'investir est le développement et la mise en place de station de monitoring pour réaliser des suivis en continu d'éléments présents à l'état de traces dans des milieux contaminés (ou susceptibles de l'être), naturels et industriels. Les buts sont d'une part de développer des outils performants pour que les acteurs industriels et gouvernementaux puissent répondre efficacement aux exigences de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau, et d'autre part de pouvoir mettre en évidence des phénomènes transitoires qui pourront être détectés grâce aux mesures hautes fréquences.

Les études géochimiques ont principalement été ciblées dans un milieu estuarien peu contaminé avec une sulfuration importante liée notamment à la présence de sulfate et de matière organique facilement biodégradable. Elles seront transférées et comparées à des milieux fluviaux plus contaminés, ce qui permettra de plus de s'intéresser à des métaux non détectés dans les sédiments et/ou les eaux interstitielles de l'estuaire de l'Authie. Par exemple, les transformations de l'arsenic V en arsenic III seront étudiées dans les sédiments du canal de la Deûle. De plus, la détermination des sulfures dans les eaux interstitielles est toujours sujette à des artefacts lors du prélèvement et du traitement et un effort tout particulier sur le développement de DGT (Diffusive Gradient in Thin film) sulfures est prévu dans la thèse de Ludovic Lesven. De même le cycle du soufre mérite d'être approfondi en améliorant la spéciation de cet élément dans les phases solide et liquide, en intensifiant l'utilisation de marqueurs biologiques et de nouveaux outils comme la chimie isotopique. L'étude de l'interface eau-sédiment sera envisagée par l'utilisation de sondes DET et DGT, de microélectrodes et de chambres d'incubation. Ces dernières ont le principal avantage de permettre la mesure de flux globaux et ont déjà donné des résultats satisfaisants pour l'oxygène et les sels nutritifs (Denis, 1999). Des expériences préliminaires seront entreprises au cours de la thèse de Ludovic Lesven. Outre l'aspect fondamental de ces travaux, la compréhension des transformations biogéochimiques dans les sédiments sert également à conseiller les gestionnaires du milieu naturel sur l'opportunité de traiter un sédiment contaminé. Des réflexions seront donc à mener avec l'Agence de l'Eau, la Région... pour assurer la difficile transition entre recherche et applications très concrètes. Ces actions sont

déjà engagées, notamment dans le cadre de la thèse de Melle Adeline Charriau, cofinancée par la Région Nord Pas-de-Calais et l'Agence de l'Eau

Une thématique plus récente pour le laboratoire est le développement de microélectrodes pour des mesures en ligne, voire *in situ*. L'un des problèmes est la conservation de l'état de surface du capteur lorsqu'il est déployé sur site ou en ligne. En effet, la matière organique (et à plus long terme le biofouling) a tendance à s'adsorber sur la partie électroactive ce qui engendre des effets de mémoire et des pertes de sensibilités. Ce problème se rencontre aussi dans les sédiments où les concentrations en carbone organique peuvent atteindre dans certains cas la centaine de mg.L^{-1} . La protection du capteur est, je pense, l'un des points clés pour la mise en place à moyen ou à long terme de stations de mesures automatisées robustes. Des hydrogels et des polymères seront donc testés au moins au début sur des microélectrodes d'or et d'alliages Ag-Cu. Le nombre d'espèces détectées doit également être élargi en utilisant des protocoles simples de traitement des échantillons. En effet, la Directive Cadre Européenne a dressé une liste de substances prioritaires qu'il devient urgent de surveiller en continu. Ces espèces sont métalliques mais également organiques et nous envisageons d'étendre nos recherches à certains contaminants organiques. Enfin, la mise au point de stations de monitoring multiparamètres doit être compacte et la miniaturisation des systèmes sera également un enjeu crucial des recherches à venir. L'utilisation de la technologie pour la réalisation de circuits imprimés, voire les nanotechnologies seront envisagées pour réaliser des plate-formes de mesures modulables, compactes et intelligentes. Cette intelligence consistera en un traitement des signaux délivrés par les capteurs qui pourront déclencher des systèmes d'alarmes permettant des opérations de prélèvement, de mesures complémentaires en aval et en amont ou de sécurisation d'un site. Ce projet ambitieux a d'ailleurs été déposé suite au lancement du 7^{ème} PCRDT et dans lequel 15 partenaires européens (laboratoires, instituts, PME et grandes entreprises) apporteront chacun leur compétences. Ce projet sera également en partie complété par une éventuelle suite du programme Stardust pour la période 2008-2012. La thèse en cotutelle avec la Norvège de Melle Beatriz Lourino-Cabana (2006-2009) est d'ailleurs entièrement consacrée à ce travail.

Enfin, mon projet de recherche s'inscrit aussi dans une volonté de transmission des connaissances liée à la progression de la recherche au niveau de l'Université de Lille I mais également d'un point de vue plus européen. Un accord Socrates-Erasmus a été signé en 2005 entre la France et la Norvège pour encourager les échanges de personnels (étudiants et enseignants chercheurs). Par ailleurs, nous réfléchissons sur des enseignements niveau master communs entre le VUB, l'ULB et l'USTL pour encourager la mobilité des étudiants à l'échelle internationale et la dynamique de recherche européenne.

BIBLIOGRAPHIE

- Agence-de-l'Eau-Artois-Picardie. (2000) www.eau-artois-picardie.fr.
- Bard A. J. and Faulkner L. R. (2001) *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Billon G. (2001) Thesis, Lille, 2001. *Thesis, Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie*, p. 200.
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A. (2001b) *Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments*.
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A. (2001a) Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* **126**, 1805-1809.
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A. (2001c) 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* **53**, 971-981.
- Billon G., Ouddane B., Laureyns J., and Boughriet A. (2001d) Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry and Chemical Physics* **3**, 3586-3592.
- Billon G., Ouddane B., Laureyns J., and Boughriet A. (2003) Analytical and thermodynamic approaches to the mineralogical and compositional studies on anoxic sediments. *Journal of Soils and Sediments* **3**(3), 180-187.
- Billon G., Ouddane B., Proix N., Désormières J., Abdelnour Y., and Boughriet A. (2005) Distribution coefficient and redox behaviour of uranium in Authie Bay (Northern France). *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **85**(14), 1013-1024.
- Billon G., Ouddane B., Recourt P., and Boughriet A. (2002) Depth variability and some geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in anoxic sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **55**, 167-181.
- Billon G., Proix N., Désormières J., Abdelnour Y., Ouddane B., and Boughriet A. (2004) The chemical behavior of sedimentary uranium in Authie Bay. *Journal of Environmental and Analytical Chemistry* **84**(10), 775-787.
- Billon G., Thoumelin G., Barthe J.-F., and Fischer J.-C. (2007) Variations of fatty acids during the sulphidization process in the Authie bay. *Journal of Soils and Sediments* **7**(1), 17-24.
- Billon G. and van-den-Berg C. M. G. (2004) Gold and silver micro wire electrode for trace analysis of metals. , sous presse.
- Bonfil Y., Brand M., and Kirowa-Eisner E. (2000) Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode. *Analytica Chimica Acta* **424**, 65-76.

- Bonfil Y., Brand M., and Kirowa-Eisner E. (2002) Characteristics of subtractive anodic stripping voltammetry of Pb and Cd at silver and gold electrodes. *Analytica Chimica Acta* **464**, 99-114.
- Bonfil Y. and Kirowa-Eisner E. (2002) Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. *Analytica Chimica Acta* **457**, 285-296.
- Boughriet A., Laureyns J., Recourt P., Sobanska S., Billon G., Ouddane B., and Bremard C. (2004) Raman and SEM/EDX microanalytical studies of an environment-polluting lead ore. *Microscopy and Analysis* **92**, 17-19.
- Boughriet A., Proix N., Billon G., Recourt P., and Ouddane B. (2007) Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical distribution. *Water, Air and Soil Pollution* **180**, 83-95.
- Brendel P. J. and Luther-III G. W. (1995) Developement of a gold amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environmental Science and Technology* **29**, 751-761.
- Canfield D. E., Raiswell R., Westrich J. T., Reaves C. M., and Berner R. A. (1986) The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulfur in sediments and shales. *Chemical Geology* **54**, 149-155.
- Clarisse O. (2003) Approche géochimique du fonctionnement et de la dynamique des vasières de l'estuaire de la Seine. 215, USTL.
- Davison W., Grime G. W., Morgan J. A. W., and Clarke K. (1991) Distribution of dissolved in sediment porewaters at submillimetre resolution. *Nature* **352**, 323-325.
- Davison W. and Zhang H. (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* **367**, 546-548.
- Deneele D. (2002) Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l'altération de déchets vitreux, USTL.
- Denis L. (1999) Dynamique des flux d'oxygène et de sels nutritifs à l'interface eau-sédiment sur la marge continentale du golfe du Lion (Méditerranée Nord-Occidentale), Université Aix-Marseille.
- Dobroniak C. (2000) Géomorphologie, hydrodynamique et écologie d'un estuaire tempéré macrotidal : l'Authie, Manche Orientale, France. Thèse de doctorat, Université du Littoral.
- Dobroniak C. and Anthony E. J. (1999) Erosion and sedimentation in a temperate, macrotidal, wave-dominated estuary : the Authie, Northern France. *Journal de Recherche Océanographique* **25**, 69-76.

- Docekalova H., Clarisse O., Salomon S., and Wartel M. (2002) Use of constrained DET probe for high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment porewater. *Talanta* **57**, 145-155.
- Fones G. R., Davison W., and Grime G. W. (1998) Development of constrained DET for measurements of dissolved iron in surface sediments at sub-mm resolution. *The Science of the Total Environment* **221**, 127-137.
- Fones G. R., Davison W., and Hamilton-Taylor J. (2004) The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic. *Continental Shelf Research* **24**, 1485-1504.
- Fredrickson J. K., Zachara J. M., Kennedy D. W., Duff M. C., Gorby Y. A., Li S. M., and Krupka K. M. (2000) Reduction of U(VI) in goethite (α - FeOOH) suspensions by a dissimilatory metal-reducing bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**(18), 3085-3098.
- Gabelle C. (2006) Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France, USTL.
- Gagnon C., Mucci A., and Pelletier E. (1995) Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(13), 2663-2675.
- Gao Y., Leermakers M., Elskens M., Billon G., Ouddane B., Fischer J.-C., and Baeyens W. (2007) High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters. *The Science of the Total Environment* **373**(2), 526-533.
- Gao Y., Leermakers M., Gabelle C., Divis P., Billon G., Ouddane B., Fischer J. C., Wartel M., and Baeyens W. (2006) High-resolution profiles of trace metals in the porewaters of riverine sediment assessed by Det and DGT. *The Science of the Total Environment* **362**(1-3), 366-277.
- Garnier C., Lesven L., Billon G., Mikkelsen O., and Pizeta I. (2006) Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters using home-made gold-disk microelectrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **386**(2), 313-323.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* **29**, 119-144.
- Huerta-Diaz M. A. and Morse J. W. (1992) Pyritization of trace metals in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 2681-2702.
- Huiliang H., Jagner D., and Renman L. (1987) Simultaneous determination of mercury (II), copper (II) and bismuth (III) in urine by flow constant -current stripping analysis with a gold fibre electrode. *Analytica Chimica Acta* **202**, 117-122.
- Kirowa-Eisner E., Brand M., and Tzur D. (1999) Determination of sub-nanomolar concentrations of lead by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. *Analytica Chimica Acta* **385**, 325-335.

- Lafite R., Taylor J., Cundy A., Hopkinson L., Anthony E., and Carey P. (2005) Rive-Manche Estuary Watch (RIMEW; Interreg Program), Final report. Sustainable management of contaminated sediments, pp. 60.
- Latteux B. (1999) *Baie d'Authie : synthèse et analyse des données naturelles*. Rapport Conseil Général du Pas-de-Calais.
- Lovley D. R. (1995) Microbial reduction of iron, manganese, and other metals. *Adv. Agron.* **54**, 175-231.
- Luther-III G. W., Reimers C. E., Nuzzio D. B., and Lovalvo D. (1999) In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to determine dissolved O₂, Mn, Fe, S(-2) and pH in porewaters. *Environmental Science and Technology* **33**, 4352-4356.
- Mikkelsen O., K.H.Schroder, and T.A.Aarhaug. (2001) Dental amalgam, an alternative electrode material for voltammetric analyses of pollutants. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **66**, 465-472.
- Mikkelsen O. and Schroder K. N. (2003) Amalgam Electrodes for Electroanalysis. *Electroanalysis* **15**(8), 679-687.
- Pizeta I., Billon G., Fischer J. C., and Wartel M. (2003) Solid microelectrodes for *in situ* voltammetric measurements. *Electroanalysis* **15**, 1389-1396.
- Pizeta I., Billon G., Omanovic D., Cuculic V., Garnier C., and Fischer J.-C. (2005) Pseudopolarography of lead(II) in sediment and in interstitial water measured with a solid microelectrode. *Analytica Chimica Acta* **551**, 65-72.
- Quevauviller P., Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Rubio R., Ure A., and Muntau H. (1997) The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure. CRM 601, pp. 54. european Commission / bcr information.
- Riso R. D., Monbet P., and Le-Corre P. (1997) Measurement of copper in sea-water by constant current stripping analysis (CCSA) with a rotating gold disk electrode. *Analyst* **122**, 1593-1596.
- Riso R. D., Waeles M., Monbet P., and Chaumery C. J. (2000) Measurements of trace concentrations of mercury in sea water by stripping chronopotentiometry with gold disk electrode: influence of copper. *Analytica Chimica Acta* **410**, 97-105.
- Skogvold S. M., Mikkelsen Ø., Billon G., Garnier C., Lesven L., and Barthe J.-F. (2006) Electrochemical Properties of silver-copper alloy microelectrodes for use in voltammetric field apparatus. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384**, 1567-1577.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry, 3rd edition*. Wiley-Interscience Publication.
- Swarzenski P. W., McLee B. A., Skei J. M., and Todd J. F. (1999) Uranium biogeochemistry across the redox transition zone of a permanently stratified fjord : Framvaren, Norway. *Mar. Chem.* **62**, 181-198.

- Tercier M. L., Parthasarathy N., and Buffle J. (1995) Reproducible, reliable and rugged Hg-plated Ir-based microelectrode for in situ measurements in natural waters. *Electroanalysis* **7**(1), 55-63.
- Tercier-Waeber M. L., Buffle J., Confalonieri J., Riccardi G., Sina A., Graziottin F., Fiaccabrino G. C., and Koudelpa-Hep M. (1999) Submersible voltammetric probes for in situ real-time trace element measurements in surface water, groundwater and sediment-water interface. *Measurement Science and Technology* **10**(12), 1202-1213.
- Tercier-Waeber M. L., Buffle J., Koudelka-Hep M., and Graziottin F. (2002) Submersible voltammetric probes for real-time continuous monitoring of trace elements in natural aquatic systems. In *Environmental Electrochemistry; Analyses of Trace Element Biogeochemistry*, Vol. ACS Symposium Series 811 (ed. M. T. T. F. Rozan), pp. 16-39. American Chemical Society.
- Tessier A. and Campbell P. G. C. (1988) Partitioning of Trace Metals in Sediments. In *Metal Speciation : Theory, Analysis and Application* (ed. J. R. K. a. H. E. Allen), pp. 183-194. Lewis.
- Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **51**, 844-851.
- Theberge S. M. and Luther G. W. (1997) Determination of the electrochemical properties of a soluble aqueous FeS species present in sulfidic solutions. *Aquatic Geochemistry* **3**, 191-211.
- Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., and Griepink B. (1993) Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **51**, 135-151.
- Vdovic N., Billon G., Gabelle C., Wartel M., and Potdevin J.-L. (2006) Remobilization of Metals from Slag and Polluted Sediments (Case Study: the River Deûle Canal, North of France). *Environmental Pollution* **141**, 359-369.
- Wang J., Lu J., Hocevar S. B., and Farias P. A. M. (2000) Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry* **72**, 3218-3222.
- Wang J. and Tian B. (1993a) Gold ultramicroelectrodes for on-site monitoring of trace lead. *Electroanalysis* **5**, 809-814.
- Wang J. and Tian B. (1993b) Screen-printed electrodes for stripping measurements of trace mercury. *Analytica Chimica Acta* **274**, 1-6.
- Wightman R. M. (1981) Microvoltammetric electrodes. *Analytical Chemistry* **53**(9), 1125-1134.
- Zachara J. M., Fredrickson J. K., Li S. M., Kennedy D. W., Smith S. C., and Gassman P. L. (1998) Bacterial reduction of crystalline Fe(III) oxides in single phase suspensions and subsurface materials. *Am. Mineral* **83**, 1426-1443.

- Zhang H. and Davison W. (1999) Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* **398**, 329-340.
- Zhang H., Davison W., B.Knight, and McGrath S. (1998) In situ measurements of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environmental Science and Technology* **32**, 704-710.
- Zhang H., Davison W., Mortimer R. J. G., Krom M. D., Hayes P. J., and Davies I. M. (2002) Localised remobilization of metals in a marine sediment. *The Science of the Total Environment* **296**, 177-187.

Annexe I

3 Publications représentatives sur la géochimie
du soufre et des métaux
dans les sédiments de l'estuaire de l'Authie

Publication 1

Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments

G. Billon, B. Ouddane, J. Laureyns and A. Boughriet

Physical Chemistry and Chemical Physics **3** (2001c) 3586-3592.

Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments

G. Billon,^a B. Ouddane,^a J. Laureyns^b and A. Boughriet^{*c}

^a Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman CNRS: Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications, Université de Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^c Université d'Artois, I.U.T. de Béthune Département de Chimie, Rue de l'Université, B.P. 819, 62408 Béthune Cedex, France. E-mail: abdelatif.boughriet@univ-artois.fr

Received 14th March 2001, Accepted 27th June 2001

First published as an Advance Article on the web 31st July 2001

Using sequential extraction of solid sulfides, the determination of acid volatile sulfides (AVS) and chromium reducible sulfurs (CRS) in anoxic sediments from the Authie Bay (in northern France) has been undertaken because of the importance of the sediments as sinks for iron, sulfur and trace metals and as possible sources of pollution when reduced sediments are mixed with oxic waters (as a result of a sediment remobilization induced by physical disturbances such as tidal currents and dredgings), and subsequently oxidized. Chemical analysis of solutions recovered after sequential leaching of sediments with 1 M HCl, 1 M HF and concentrated HNO₃ has enabled us to obtain profiles, *vs.* sediment depth, of trace metals associated with pyrite. Porewater concentration profiles *vs.* depth have been determined for several cations (Ca²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Na⁺, Pb²⁺, Sr²⁺ and Zn²⁺) and anions (CO₃²⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ and S²⁻). Using the chemical equilibrium modeling program MINEQL⁺ with these analytical data, thermodynamic calculations have given information about the possibility of precipitation of discrete metal sulfide phases (FeS as greigite and amorphous FeS; ZnS, PbS, CuS and CdS), and coprecipitation with adsorption on solid FeS to produce solid solutions with iron sulfides. The degree of trace metal pyritization, DTMP, has been determined for these metals and compared to the degree of pyritization, DOP. The findings suggest that in Authie-bay sediments Mn is well pyritized; whereas Zn, Cu, Ni and above all Cd are weakly pyritized (Mn ≫ Zn ≃ Cu > Ni ≫ Cd). These observations seem to be intimately related to the existence of the discrete/separate solid phases CuS, CdS and ZnS, as predicted by thermodynamic calculations. Finally, analysis of crude sediments, heavy minerals and pyrite extracted by a heavy liquid density separation method, has been performed with a Raman microprobe to gain information about the geochemical and mineralogical characteristics of these sediments. The efficiency of sequential leachings of sediments (which were used for sedimentary pyrite recovery/attack and analysis of pyritic Fe and trace metal) has also been evaluated by these techniques.

Introduction

In buried sediments, bacteria use oxidized forms of metals as electron acceptors to produce soluble metallic ions mainly: Fe²⁺ and Mn²⁺ (as major elements); and Zn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ (as trace elements).^{1,2} Moreover, dissolved H₂S and other sulfur compounds (*e.g.*, polysulfides) are produced in porewaters by bacterial reduction of sulfate ions.² As a result, formation of metal sulfides can occur if the sedimentary medium becomes (super)saturated with respect to the sulfides of reduced trace metals.^{3–5} Note that iron is usually the most predominant sulfide-generating metal. Indeed, Fe is released from reducible minerals such as oxides/oxyhydroxides and silicates within the sedimentary layers in which sulfate reduction occurs⁶ to give ferrous iron. This subsequently reacts with dissolved H₂S to produce amorphous FeS and/or crystallized FeS (such as mackinawite and greigite), which are considered as precursors to pyrite generation.^{7–12} Numerous papers have been written about the possible combination of trace metals with iron sulfide minerals (for instance, see ref. 13–20). The authors have suggested that during the sulfidization process some trace metals, that are liberated from sedimentary components such as organic matter and metal oxides, can adsorb or coprecipitate with FeS minerals or can precipitate directly as discrete/separate solid phases. Overall, these sulfide minerals constitute secondary sources of contamination when “polluted” anoxic sediments are remobilized in the water

column under the effects of resuspension events, and hence, are oxidized by dissolved oxygen.

In this study, we first report analytical data on AVS (*i.e.*, amorphous FeS, greigite, mackinawite . . .), CRS (*i.e.*, pyritic compounds), and trace metals bound to pyrite in anoxic sediments taken at different depths from the Authie Bay (in northern France).

Secondly we undertake thermodynamic calculations from experimental results on porewaters in order to predict the possible generation of metal sulfides (through precipitation, coprecipitation and/or adsorption) as discrete solid phases, coprecipitates or solid solutions.

Finally, we analyze crude sediments, heavy minerals and more particularly pyrite (that were previously extracted by float–sink methods with dense liquids; *e.g.*, see ref. 21–24), and residual solids (that were recovered from sequential leachings of sediments) to obtain complementary information about the geochemical and mineralogical characteristics of Authie-bay sediments and to validate pyrite extraction procedures/analyses.

Experimental

Location and sampling

The sampling location is shown in Fig. 1. The Authie bay was chosen because it is considered to be a site without significant

Publication 2

The chemical behavior of sedimentary uranium in Authie Bay

G. Billon, N. Proix, J. Désormières, Y. Abdelnour, B. Ouddane, and A. Boughriet

International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, **84(10)** (2004) 775-787

THE CHEMICAL BEHAVIOR OF SEDIMENTARY URANIUM IN AUTHIE BAY (FRANCE)

GABRIEL BILLON,^a BAGHDAD OUDDANE,^a NICOLAS PROIX,^b
JAQUES DESORMIERES,^c YOLANDE ABDELNOUR^c and
ABDEL BOUGHRIET^{d,*}

^a*Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, ELICO UMR CNRS 8013, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Bât C8 (2ème étage), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France;*

^b*Institut National de la Recherche Agronomique, Laboratoire d'Analyses des Sols, 273, rue de Cambrai; 62000 Arras;* ^c*VARIAN s.a. 7, avenue des Tropiques, Z.A. Courtaboeuf, B.P. 12, 91941 Les Ulis Cedex;* ^d*Université d'Artois, I.U.T. de Béthune Département de Chimie, Rue de l'Université, B.P. 819, 62408 Béthune Cedex, France*

(Received 29 July 2003; In final form 31 March 2004)

A general study on uranium present at trace levels in anoxic sediments derived from Authie Bay (in northern France) has been undertaken. For that purpose, concentrations of various uranium species in pore waters and recovered solutions (after mineralization of sediments) were determined by ICP-AES and ICP-MS. To access the extent of early diagenesis occurring in these sediments, reduced solid sulfur species were determined after their conversion into H₂S gas following sequential extraction procedures. Our preliminary findings reveal that dissolved U(VI) precipitates rapidly with depth in pore waters certainly in the form of insoluble U(IV). Under stronger reducing conditions, new aqueous species [mostly U(OH)₅⁻ and U(HPO₄)₄⁴⁻] in which uranium is in oxidation state IV are formed in the pore water. Valuable interpretation of these particular properties of sedimentary U has necessitated a global examination of sediment biochemistry because of the influence of bacterial activities on the chemistry of Fe, Mn, S and more particularly U by metal-reducing bacteria.

Keywords: Diagenesis; Sediment; Uranium; Iron; Manganese; Speciation

INTRODUCTION

Previous reports on the behavior of uranium in estuarine and marine environments have generally argued for the importance of particulate matter, colloids and sediments as a sink or regulator for this metal [1–9]. Investigations on the fate of uranium in sediments show a valence change from soluble U(VI) (mostly as uranyl-carbonate complexes in carbonated seawaters) to particulate U(IV) in oxygen-depleted pore waters [8]. Previously, it was shown that some bacteria have a pronounced action on the overall geochemical properties of certain metallic species, particularly Fe(III),

*Corresponding author. Fax: +33-320-434822. E-mail: Abdel.Boughriet@univ-lille1.fr

Publication 3

Variations of fatty acids during sulphidization process in the Authie Bay

G. Billon, G. Thoumelin, J.F. Barthe and J.C. Fischer

Journal of Soils and Sediments, **7(1)** (2007) 17-24.

Research Articles

Variations of Fatty Acids During the Sulphidization Process in the Authie Bay Sediments

Gabriel Billon*, Guy Thoumelin, Jean-François Barthe and Jean-Claude Fischer

USTL, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, UMR 8110, Bât. C8, 2^{ème} étage, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

* Corresponding author (gabriel.billon@univ-lille1.fr)

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/jss2006.11.197>

Abstract

Scope. The sulphidization process in relatively clean sediments sampled in a mudflat of the Authie estuary (located in Northern France) has been studied by coupling geochemical expertise and the use of fatty acids (FAs) as biochemical markers.

Materials and Methods. Three sediment cores have been sampled in September 2003, November 2003 and May 2004, and cut every 2 cm in the field under nitrogen atmosphere so as to prevent any oxidation of reduced species. In the solid phase, reduced sulphur compounds, e.g. AVS (Acid Volatile Sulphides) and CRS (Chromium Reducible Sulphur) [including also the calculation of the degree of sulphidization (DOS) and the degree of pyritization (DOP)], and fatty acids have been carried out. Eh, pH, metal species (mostly iron and manganese), dissolved S(-II) and sulphate have also been determined in the porewaters.

Results. The sediment cores display a lot of differences due to the high sedimentation rate and the seasonal evolution as well. The presence of Mn²⁺, Fe²⁺, S(-II) and the decrease of the redox potential and the concentration of sulphates clearly indicate early diagenetic transformations promoted by the bacterial activity. Acid Volatile Sulphides are produced in the first cm and are stabilized with depth. A rapid decrease of FAs concentrations in September and May has also been pointed out owing to a rapid consumption of the labile organic matter. Several categories of FAs have been separated and most of them belong here to the saturated and monounsaturated groups. In the saturated group, branched chain FAs, iso and anteiso C15:0 are predominant and represent the bacterial imprint in the sediments. Maximum proportions are observed between 5 and 10 cm in September, and between 13 and 17 cm in November and May.

Discussion. As sulphate concentrations remain high in the porewater, the limitation of the sulphidization process in our sediments must be due to a lack of labile organic matter input. The presence of pyrite in our sediment is bound to its formation at the water-sediment interface, where partial reoxidation may take place. However, at deeper depths, pyritization processes does not continue any more. Presence of maximum, dissolved S(-II) concentrations have been observed, simultaneously with maximum proportion relative to total FAs of iso and anteiso C15:0, and, in September, with an increase in proportions of C18:1 ω7. This indicates the presence of sulphate-reducing bacterial activity at the time when the sediments were sampled. However, no close correspondence between bacterial FAs concentrations and S(-II) concentrations has been found.

Conclusions. In each core, the sulphidization process is not complete, and this is probably due to the lack of biodegradable organic matter, which appears as the limiting factor from a qualitative point of view. S(-II) production in porewaters is linked with the activity of sulphate-reducing bacteria. Seasonal effects have also been pointed out and, especially, a more important input of diatom organic matter in May when compared to September and November.

Recommendations and Perspectives. Fatty acid analyses represent an original and a useful tool for a better understanding of an early diagenetic process in the first cm of the sediments. More studies should be carried out associating inorganic chemical parameters and chemical biomarkers for pointing out stronger and more reproducible relations. Moreover, the use of microcosms in our group is on the way to take into account the kinetics of the organic matter degradation during the early diagenesis.

Keywords: Authie estuary (Northern France); early diagenesis; estuary; fatty acids; sediments; sulphur

Introduction

The sulphur cycle has been extensively studied during the early diagenetic processes because of its complexity: redox reactions involve a lot of more or less stable sulphur species indeed, with oxidation states varying from -II (sulphides) to +VI (sulphates) (Luther III and Church 1992). Moreover, the production of reduced S species bound to the sulphate-reducing bacterial activity leads, among other things, to the precipitations of several minerals (mainly iron sulphides). Thus, a change in concentration and speciation of numerous elements (Fe, Mn, Pb, Zn, Cu, Cd...) not only in the porewaters, but also in the solid phases, contributes to modify their bioavailability and/or their toxicity (Batley 1990). Investigations are going on actively in several fields such as molecular biology (Jørgensen 1982, Bak and Pfenning 1991, and recently Leloup et al. 2004), isotopic chemistry (see for instance Fry et al. 1984, Canfield and Thandrup 1994, Brüchert and Pratt 1996), geochemistry (e.g. Berner 1970, Canfield et al. 1992, Rickard and Morse 2005)..., partly due to the fact that numerous fundamental points are not yet well understood up to now. For instance, more research is needed to understand and predict accurately how ecosystems will respond to changes in sulphur inputs, to transformations, and to interactions with other element cycles (Luther-III and Church 1992).

Annexe II

2 Publications représentatives sur la contamination métallique
dans le canal de la Deûle

Publication 1

Remobilization of Metals from Slag and Polluted Sediments
(Case Study: the River Deûle Canal, North of France)

N. Vdović, G. Billon, C. Gabelle, M. Wartel and J.L. Potdevin

Environmental Pollution, **141** (2006) 359-369

Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: The canal of the Deûle River, northern France)

Neda Vdović^{a,c,*}, Gabriel Billon^b, Cédric Gabelle^b, Jean-Luc Potdevin^c

^a Rudar Bošković Institute, Center for Marine and Environmental Research, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia

^b Université des Sciences et Technologies de Lille, Equipe de Chimie Analytique et Marine, ELICO,
UMR 8013, FR CNRS 1818, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

^c Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires,
UMR 8110, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Received 3 June 2004; accepted 8 August 2005

Heavily polluted sediments of the Deûle River are still able to adsorb heavy metals released from toxic wastes.

Abstract

The anthropogenic impact on the environment in the last century has proven to be very negative due to the fast development of industry. A typical example is the Deûle River in northern France, one of the most polluted sites in this region. The concentrations of Pb, Cd, Zn and Cu in river sediments are 300, 800, 50 and 15 times higher, respectively, than the background values. The present study was undertaken to evaluate the capacity of already polluted sediments to capture metals released from industrial wastes (slag). As it were, in spite of the high metal pollution level, sediments have still shown the ability to adsorb metals released from slag under the conditions provided. Their efficiency in “cleaning up” some of the metals (e.g. Pb) seems to be additionally enhanced in anoxic conditions. This study provided some additional information on the importance of sediments as a pollutant sink.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Sediments; Slag; Remobilization; Toxic metals

1. Introduction

Most human activities and needs are closely related to water. First, the need of drinking water, then agriculture and industry, made people build their homes near riverbanks. Today, the largest cities with highly developed industry are built along the river basins. Large quantities of hazardous wastes often come out as a result of industrial production which, when improperly stored, can spread to the environment. The role of sediments in such cases is of great importance.

Metallurgical industries in northern France produce 1000 tons of metals yearly and, consequently, large amounts of

potentially dangerous wastes. One of those factories, a lead and zinc smelter MetalEurop, is situated near the town of Noyelles-Godault, along the canal of the Deûle River. The factory has produced lead and zinc from the beginning of the 20th century. The wastes that were spread in the fields in the past and the dust emitted by the smelter, severely influenced the quality of the soil and air, and endangered the health of the residents. At the beginning of the year 2003 the factory was closed, but the waste material was not removed from the factory surroundings.

The leaching of toxic metals from slag particles interacting with soil has already been studied (Sobanska et al., 2000; Sterckeman et al., 2000), and some investigations dealing with the air pollution were also undertaken (Sobanska et al., 1999). However, little attention has been paid to slag in river sediments (Isaure et al., 2002). Depending on the physico-chemical conditions (such as pH and O₂), sediments can act

* Corresponding author. Rudar Bošković Institute, Center for Marine and Environmental Research, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia. Tel.: +385 1 4561176; fax: +385 1 4680242.

E-mail address: vdovic@irb.hr (N. Vdović).

Publication 2

Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments
(Northern France): concentration levels and chemical distribution

A. Boughriet, N. Proix, G. Billon, P. Recourt, B. Ouddane

Water, Air & Soil Pollution, **180** (2007) 83-95.

Environmental Impacts of Heavy Metal Discharges from a Smelter in Deûle-canal Sediments (Northern France): Concentration Levels and Chemical Fractionation

Abdel Boughriet · Nicolas Proix · Gabriel Billon ·
Philippe Recourt · Baghdad Ouddane

Received: 16 March 2006 / Accepted: 31 July 2006 / Published online: 17 October 2006
© Springer Science + Business Media B.V. 2006

Abstract Heavy metal pollution in sediments derived from the Deûle canal and sampled at different sites not far from a smelting plant has been examined in the present work in order to identify the sources of these metals and to assess the sediment environmental quality. The total concentrations of lead, zinc, cadmium, thallium, indium and tin in the samples were determined using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Our investigations have revealed that metal pollution is readily apparent in the studied sediments, with metals contents largely exceeding those measured in the background soils: maximum values are obtained for sediments collected near the industrial zone. The chemical forms of Pb, Zn, Cd, Tl, In and Sn in these sediments have also been studied using a sequential

extraction method in order to evaluate their possible mobility, bioavailability and toxicity in this aquatic environment. Overall, the averaged fractionation of Pb and Zn is dominated, in a decreasing order, by the easily reducible, oxidizable and carbonate fractions. The importance of oxidizable phase (which is assumed to be composed mainly of organic matter and sulphides) in the Pb and Zn fractionations has been confirmed by the detection of X-ray diffraction peaks ascribed to galena (PbS) and wurtzite (ZnS) in contaminated sediment samples. Anthropogenic Tl, In, and Cd are mainly retained in Fe–Mn oxides/hydroxides, whereas anthropogenic Sn predominates in aluminosilicates/clays. We suspect that elevated percentage levels of Pb, Zn, Cd and In in the reducible fraction constitute a particular potential risk to this aquatic environment in case early diagenetic phenomena (that are observed in the sedimentary material) and physical disturbances (that occur in the water column) both take place strongly in the medium.

A. Boughriet (✉)
I.U.T. de Béthune Département de Chimie,
Université d'Artois, Rue de l'Université,
B.P. 819, 62408 Béthune Cedex, France
e-mail: abdelatif.boughriet@univ-artois.fr

N. Proix
Laboratoire d'Analyses des Sols 273,
Institut National de la Recherche Agronomique,
rue de Cambrai, 62000 Arras, France

G. Billon · P. Recourt · B. Ouddane
Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines
Sédimentaires, Université des Sciences
et Technologies de Lille, UMR 8110,
59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Keywords sediments · heavy metals · ores · smelter ·
pollution · sequential extraction

1 Introduction

Ores treated and dusts and slags produced by smelting factories contain high amounts of heavy metals that

Annexe III

4 Publications représentatives des développements analytiques

Publication 1

Solid microelectrodes for *in situ* voltammetric measurements

I. Pizeta, G. Billon, J.C. Fischer and M. Wartel

Electroanalysis, **15** (2003) 1389-1396

Feature Article

Solid Microelectrodes for In Situ Voltammetric Measurements

Ivanka Pižeta,^{a*} Gabriel Billon,^b Jean-Claude Fischer,^b Michel Wartel^b^a Center for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P. O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

* e-mail: pizeta@rudjer.irb.hr

^b Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Bât C8, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France – UMR CNRS 8013

Received: June 3, 2002

Final version: September 26, 2002

Abstract

Solid Au and Ag microelectrodes for both, model, and in situ voltammetric measurements, have been designed and tested. Amalgamation procedure and the parameters of measurement procedure are discussed. Differences between gold and silver electrodes were studied. Silver electrodes showed more stable behavior and were used prevalently for calibration and in situ measurements. Calibration of a 30- μm diameter Ag electrode for Mn(II), Fe(II), I(–I) and S(–II) showed good linearity with reasonable confidence intervals, necessary for quantification of the signals obtained in situ, with average sensitivity of 0.05, 0.01, 0.16 and 1.10 nA/($\mu\text{mol L}^{-1}$) and minimal detection limit of 3.5, 28, 0.3 and 0.05 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Additional checking of the electrode sensitivity with the reduction peaks of oxygen is proposed.

Keywords: Microelectrode, In situ, Voltammetry, Mn(II), Fe(II), I(–I), S(–II)

1. Introduction

For an analytical chemist who uses voltammetric techniques it makes a great change to substitute a renewable mercury electrode for a solid one, as well as to work without standard addition and to rely upon a calibration line when determining the concentration of an analyte. However, to gain better understanding of the behavior, speciation and spatial and/or time distribution of elements such as sulfur, iron and manganese in natural waters and sediments, where the parameters such as oxygen abundance and redox potential vary considerably with time and depth and are difficult to preserve in samples, an in situ approach is a worthwhile challenge.

Theoretical and experimental approval for analytical utility of microelectrodes of different materials has been given [1–12]. They seem to meet our needs for in situ application. An important property and advantage of microelectrodes when compared to the electrodes of larger surfaces is their better signal/noise ratio. The reason is that the capacity of the double layer and the capacitive current decrease exponentially with the surface, while the faradaic current decreases linearly [1]. Microelectrodes are not greatly affected by stirring the solution since the concentration gradient exists only a few diameters from the electrode, which is very convenient in the case of in situ measurements, where no stirring is possible. Measurements in low conductivity media, which can be the case in the environment, are facilitated with the use of microelectrodes because the effect of uncompensated resistance between a working and a reference electrode is negligible due to low currents. Under these conditions it is not necessary to position the reference electrode near the working electrode,

there being no danger of polarizing the reference electrode by passing the cell current through it [13, p. 218]. A method for preparation of silver-based mercury film electrode was given in 1975 by Stojek and Kublik [4]. They took care about resolving the problems of mercury layer renewal and finding the optimal working conditions. Wikiel and Osteryoung [5] gave the dependence of peak height, position and half-width on mercury film thickness, frequency and diffusion coefficient of the reactant in direct square-wave voltammetry (DSWV) as well as in square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) for silver electrodes covered with mercury layer. They also gave the theoretical propositions for the conditions when peak current is proportional to the bulk concentration in the solution.

Liquid mercury is toxic and its use should be limited or completely avoided. Mikkelsen and Schröder report on the usefulness of alloy electrodes, the most interesting and promising being dental amalgam, i.e., silver amalgam [14, 15], but also silver contaminated with 4% of bismuth and PbO, or just silver electrodes [16]. They claim the property of high hydrogen overpotential of such alloys, and apply them for in situ monitoring of heavy metals. Their electrodes are a few millimeters in diameter and are not considered as microsensors. Silver and copper solid amalgam electrodes with mercury meniscus were shown appropriate for analytical purposes [17], while bismuth plated on a glassy carbon [18] has some advantages over mercury. Such electrodes, modified accordingly, could also be checked for application as in situ sensors.

In the literature there have lately been discerned two groups of authors dealing with voltammetric in situ measurements with solid microelectrodes. One group with G. W. Luther uses gold amalgamated microelectrode [19–29]

Publication 2

Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters
using home-made gold-disk microelectrodes

C. Garnier, L. Lesven, G. Billon, Ø. Mikkelsen, I. Pižeta

Analytical and Bioanalytical Chemistry, **386(2)** (2006) 313-323

C. Garnier · L. Lesven · G. Billon · A. Magnier ·
Ø. Mikkelsen · I. Pižeta

Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes

Received: 20 January 2006 / Revised: 23 May 2006 / Accepted: 16 June 2006 / Published online: 25 July 2006
© Springer-Verlag 2006

Abstract Voltammetric procedures for trace metals analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes of 25- and 125- μm diameters have been determined. In filtered seawater samples, square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) with a frequency of 25 Hz is applied for analysis, whereas in unfiltered contaminated river samples, differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) gave more reliable results. The peak potentials of the determined trace metals are shifted to more positive values compared to mercury drop or mercury-coated electrodes, with Zn always displaying 2 peaks, and Pb and Cd inverting their positions. For a deposition step of 120 s at -1.1 V, without stirring, the 25- μm gold-disk microelectrode has a linear response for Cd, Cu, Mn, Pb and Zn from $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($1 \mu\text{g L}^{-1}$ for Mn) to $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ($30 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn, Pb and $80 \mu\text{g L}^{-1}$ for Mn). Under the same analytical conditions, the 125- μm gold-disk microelectrode shows linear behaviour for Cd, Cu, Pb and Zn from $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($5 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd) to $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ($200 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb). The sensitivity of the 25- μm electrode varied for different analytes from $0.23 (\pm 0.5\%, \text{Mn})$ to $4.83 (\pm 0.9\%, \text{Pb}) \text{ nA L } \mu\text{mol}^{-1}$, and sensitivity of the 125- μm electrode varied from $1.48 (\pm 0.7\%, \text{Zn})$ to $58.53 (\pm 1.1\%,$

$\text{Pb}) \text{ nA L } \mu\text{mol}^{-1}$. These microelectrodes have been validated for natural sample analysis by use in an on-site system to monitor Cu, Pb and Zn labile concentrations in the Deûle River (France), polluted by industrial activities. First results obtained on sediment core issued from the same location have shown the ability of this type of microelectrode for in situ measurements of Pb and Mn concentrations in anoxic sediments.

Keywords Voltammetry · Bare gold microelectrode · Environmental monitoring · Trace metals

Introduction

One of the new interests in environmental analytical chemistry is the development of in situ or at least in-field measurement and monitoring in the aquatic systems, including sediments, where the sampling and the porewater extraction is quite a difficult task because of the partial or total anoxia of the medium and the difficulty in preserving it in the sample until measurement. Up to now, only electroanalytical methods offer the ability to achieve this challenge for trace metals measurements. Research in this area has progressed quickly thanks to the parallel work of several groups. Wang and co-workers [1–4] investigated the behaviour of microelectrodes (carbon fiber and gold), bare or covered with mercury, for application in remote monitoring of trace lead, copper, mercury or selenium with potentiometric stripping voltammetry as the method of choice. Luther and co-workers demonstrated that the use of mercury-plated gold microelectrodes allows the in situ determination of, among others, Mn(II), Fe(II) and S(-II) in sediment porewaters [5–10]. In the same period, Buffle and co-workers focussed their micro-captors on Ir microelectrodes also plated with mercury for Zn, Pb, Cd and Cu analysis [11–15]. In this case, a monitoring system is introduced in the water column, though the voltammetric

C. Garnier · L. Lesven · G. Billon · A. Magnier
Equipe de Chimie Analytique et Marine UMR8013,
Université des Sciences et Technologies de Lille,
Cité Scientifique,
59655 Villeneuve d'Ascq, France

C. Garnier (✉)
Laboratoire LPTC UMR5472, Université Bordeaux I,
33405 Talence, France
e-mail: c.garnier@lptc.u-bordeaux1.fr

Ø. Mikkelsen
Department of Chemistry,
Faculty of Natural Sciences and Technology,
7491 Trondheim, Norway

I. Pižeta
Center for Marine and Environmental Research,
Ruđer Bošković Institute,
P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

Publication 3

High-resolution profiles of trace metals in the porewaters of riverine sediment
assessed by Det and DGT

Y. Gao, M. Leermakers, C. Gabelle, P. Divis, G. Billon, B. Ouddane, J.C. Fischer,
M. Wartel, and W. Baeyens

The Science of the Total Environment, **362(1-3)** (2006) 266-277

High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT

Y. Gao^a, M. Leermakers^a, C. Gabelle^b, P. Divis^c, G. Billon^b, B. Ouddane^b,
J.-C. Fischer^b, M. Wartel^b, W. Baeyens^{a,*}

^a *Laboratory of Analytical and Environmental Chemistry (ANCH), Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Brussel,
Pleinlaan 2, 1050 Brussels, Belgium*

^b *Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

^c *Brno University of Technology, Brno, Czech Republic*

Received 30 June 2005; received in revised form 16 November 2005; accepted 20 November 2005

Available online 10 January 2006

Abstract

The techniques of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) were applied to obtain high-resolution vertical profiles of trace metals in freshwater sediments. In the framework of the EU-Interreg project Stardust (<http://www.vliz.be/projects/stardust/>) between France and Belgium, in which the mobility of sediment bound metals is investigated, sediment samples were collected from the Upper Scheldt River (at Helkijn, Belgium) and the Leie River (at Warneton, located at the Belgian–French border). Intra- and inter-laboratory comparisons of the gel techniques were carried out between the two laboratories involved. In general, a good agreement was observed, taking sediment heterogeneity into account. At both stations, metal pore water profiles show more or less similar tendencies although the sediment at Warneton was more anoxic than at Helkijn. A strong correlation between Fe and Co was found at Helkijn as well as at Warneton. The metal gradients at the water/sediment interface were calculated from the high resolution profiles and the conventional, low resolution profiles. Significant differences were observed.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DET; DGT; Trace metals; High resolution

1. Introduction

The river Scheldt (L'Escaut in France) is a lowland-river, which takes its rise in the northern part of France (St. Quentin), and flows into the North Sea near Vlissingen (The Netherlands). The total catchment area is 22×10^3 km². The total length of the river is 355 km, the fall over the total river length is at most 100 m and the mean depth of the Scheldt Estuary is about 10

m. The river Leie (La Lys in France) is the major tributary of the river Scheldt in Flanders. It rises in the hills of Artois in France and flows NE to Gent forming the border between Belgium and France for 24 km. The pollution of the Scheldt Estuary (about 90 km long) has been studied into detail (Baeyens, 1998), but that of the upper river is not so well documented. In northern France, important metallurgical non-ferrous plants such as Metaleurop and Umicore are located along the river Deule, a major tributary of the upper Leie. High loads of numerous metals are discharged into the Deule, ranking this river as one of the most contaminated in Europe

* Corresponding author. Tel.: +32 2 629 3602; fax: +32 2 629 3274.
E-mail address: wbaeyens@vub.ac.be (W. Baeyens).

Publication 4

High Resolution Profiles of Thallium, Manganese and Iron Assessed by
DET and DGT Techniques in Riverine Sediment Pore Waters

Y. Gao, M. Leermakers, M. Elskens, G. Billon, B. Ouddane, J.-C. Fischer and W. Baeyens

Science of The Total Environment, **373(2)** (2007) 526-533.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Science of the Total Environment xx (2007) xxx–xxx

**Science of the
Total Environment**

 An International Journal for Scientific Research
into the Environment and its Relationship with Humankind
www.elsevier.com/locate/scitotenv

High resolution profiles of thallium, manganese and iron assessed by DET and DGT techniques in riverine sediment pore waters

Y. Gao^a, M. Leermakers^a, M. Elskens^a, G. Billon^b, B. Ouddane^b,
J.-C. Fischer^b, W. Baeyens^{a,*}

^a Laboratory of Analytical and Environmental Chemistry (ANCH), Faculty of Sciences, Vrije Universiteit Brussel, Pleinlaan 2,
1050, Brussels, Belgium

^b Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (PBDS), UMR CNRS 8110, Université des Sciences et Technologies de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Received 29 June 2006; received in revised form 24 November 2006; accepted 28 November 2006

Abstract

High resolution profiles of Mn, Tl and Fe concentrations have been assessed in the pore waters of river Leie sediments at Warneton and Menen (at the border of Belgium and France) by DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) techniques. The oxidized, solid Mn (IV), Tl (III) and Fe (III) compounds were reduced in the suboxic (+255 to −20 mV versus Standard Hydrogen Electrode (SHE)) riverine sediments and since these reduced species are much more soluble also they are released into the pore waters. The highest DET (total dissolved) concentrations of Fe (76 mg l^{-1}), Mn (2 mg l^{-1}) were observed at the station of Menen, while Tl maxima differed only slightly between the 3 surveys (21 to $27 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). The average ratios of Fe/Mn/Tl in the pore waters at the 3 sampling stations are fairly constant for both the DET and DGT samplings. However, the results indicate that compared to Fe and Tl a greater proportion of the Mn measured by DET is accumulated by DGT, reflecting the ready supply of Mn from solid phase to solution.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: DET; DGT; Pore water; High resolution profiles; Tl

1. Introduction

Thallium shows similarities with many other elements (the alkali metals, silver, mercury and lead), but it is more toxic to humans than mercury, cadmium, lead, copper and zinc and has been responsible for many accidental, occupational, deliberate, and therapeutic poisonings (Peter and Viraraghavan, 2005). The natural occurrence of thallium is relatively diverse: it is a widely spread element with average concentrations of 0.49 ppm

in the continental crust and 0.013 ppm in the oceanic crust (Delvalls et al., 1999). Important anthropogenic sources of thallium are atmospheric emissions and solid wastes from coal combustion and ferrous and non-ferrous smelting (Ewers, 1988). Observed thallium concentrations reported by Rehkamper and Nielsen (2004) range between <1.0 and 20 ng l^{-1} for rivers and between 2 and 20 ng l^{-1} for oceans. Thallium concentrations in lake sediments ranged from 2.1 to 23.1 ppm with a mean of 13.1 ppm (Mathis and Kevern, 1975) and in marine sediments from 0.08 to 5 ppm (Matthews and Riley, 1970). Thallium exists in two oxidation states, Tl^+ and Tl^{3+} , with Tl^+ as the

* Corresponding author. Tel.: +32 2 629 3602; fax: +32 2 629 3274.
E-mail address: wbaeyens@vub.ac.be (W. Baeyens).