

N° d'ordre : 1907

THESE

présentée à



L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

en

SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDE, REACTIVITE

par

Eric MARTIN

**"REACTIVITE DU FER ET DU MANGANESE AU
COURS DE LA DIAGENESE PRECOCE DE
SEDIMENTS DE L'ESTUAIRE DE LA SEINE"**

Soutenue le 18 décembre 1996 devant la Commission d'Examen composée de :

- MM.** M WARTEL, Professeur à l'Université de Lille 1 (Président)
C. LATOUCHE, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux (Rapporteur)
D. BOUST, Chercheur à l'IPSN, Octeville (Rapporteur)
N. SILVERBERG, Professeur à l'IPN-CICIMAR, Mexico (Examineur)
P.J. STATHAM, Senior Lecturer à l'Université de Southampton (Examineur)

Avant-Propos

C'est avec grand plaisir que je tiens ici à rendre hommage à l'ensemble des personnes qui, de façon plus ou moins directe, ont contribué à la réalisation du projet de longue haleine que représente, le plus souvent, la rédaction d'un mémoire de thèse.

Je tiens, en premier lieu, à remercier Monsieur L.A. Romaña, Directeur du programme Seine-Aval, ainsi que l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et la Région Haute-Normandie, qui par leur soutien financier, ont rendu possible l'accomplissement de ce travail.

Monsieur le Professeur Michel Wartel a accepté, en 1990, que je complète au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, un stage de Maîtrise qui avait débuté dans l'industrie. Il est donc à l'origine de cet intérêt pour le matériel particulière de la Seine, qui a glissé au commencement de la thèse (non sans quelques contraintes odorantes) vers le compartiment sédimentaire. Assumant, malgré ses nombreuses obligations, la direction de cette thèse, il a de plus énormément oeuvré pour aplanir une grosse partie des difficultés matérielles qui constituent le lot commun de tout travail de recherche. J'ai bénéficié, à de nombreuses reprises, de sa compétence scientifique, qui dépasse largement le cadre de la chimie marine. Je suis extrêmement touché qu'il ait accepté de présider le jury de cette thèse et c'est avec grand plaisir que je lui adresse mes remerciements les plus vifs.

Monsieur Claude Latouche, Directeur de Recherche au CNRS, a accepté d'être l'un des rapporteurs de cette thèse. Le volume de ses travaux et la participation à de nombreux jurys de thèse ayant trait à la diagenèse précoce, témoignent, s'il en est besoin, qu'il est un des spécialistes incontournables dans ce domaine. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté la lourde charge d'être rapporteur de ce travail.

Monsieur Dominique Boust, Chercheur à l'IPSN, a été en 1993, la première personne à me faire découvrir les principaux concepts de la diagenèse précoce et les nombreuses contraintes méthodologiques propres à l'étude de la géochimie des eaux interstitielles. Coordinateur du thème chimie des contaminants du programme scientifique SEINE-AVAL, il a ensuite suivi d'un oeil intéressé l'avancée de ces travaux. Tout en me faisant bénéficier de

son expérience et de sa rigueur scientifique, nos contacts, de plus en plus fréquents et angoissés (en ce qui me concerne), au fur et à mesure de l'approche de l'échéance, ont été enrichissants à plus d'un titre. Je tiens à le remercier chaleureusement de son aide et lui suis très reconnaissant d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Monsieur Norman Silverberg, Professeur à l'IPN-CICIMAR de Mexico et Chercheur à l'Institut Maurice Lamontagne de Mont-Joli a gentiment accepté de juger ce travail. A cette occasion, les discussions que nous avons eu sur le sujet ont été extrêmement bénéfiques et son regard de géologue exercé m'a permis de clarifier l'idée que j'avais de certains processus propre à l'estuaire de la Seine. Je profite donc de l'occasion qui m'est donnée pour lui adresser tous mes remerciements.

Monsieur Peter J. Statham, Senior Lecturer à l'Université de Southampton, a accepté de juger ce mémoire, et ce, bien qu'il ait été rédigé dans une langue qui lui est moins familière que sa langue maternelle. Je lui suis donc particulièrement reconnaissant de l'intérêt qu'il a porté à juger ce travail.

A. Boughriet, Maître de Conférences à l'Université d'Artois, a partagé avec moi cet acharnement à mettre en évidence la formation de minéraux réduits dans la phase solide. Son enthousiasme et sa ténacité ont été des facteurs déterminants dans la réussite de ce projet. Je tiens donc à le remercier très sincèrement de l'aide qu'il m'a, plus d'une fois, apportée.

Je remercie avec grand plaisir Baghdad Ouddane, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1. C'est avec une extrême gentillesse et une incroyable disponibilité qu'il m'a patiemment formé, au même titre que la plupart des étudiants du laboratoire, à la quasi totalité des techniques analytiques que j'ai été amené à utiliser au cours de ma thèse. Depuis mon stage de Maîtrise, qu'il a encadré, jusqu'à ce jour, il n'a cessé de me venir en aide lorsque le besoin s'en faisait sentir.

Je remercie également Monsieur Jean-Claude Fischer, Professeur à l'Université de Lille 1 pour son concours scientifique et informatique lors des calculs de complexation.

Je tiens à remercier M^{re} H. Cussen et M^r T.R.S. Wilson pour avoir si gentiment accepté de me prêter une de leurs électrodes avec laquelle j'ai pu réaliser les mesures d'oxygène dissous dans quelques carottes sédimentaires.

Je remercie l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, R.S. de Figueredo pour la Spectrométrie Mössbauer, J. Laureyns pour la microanalyse Raman, C. Mathieu, G. Boutoille et S. Péralta pour la microscopie électronique, P. Recourt pour les analyses RX et A. El Albani pour les analyses pétrographiques.

Dans le cadre du programme Seine-Aval j'ai bénéficié de l'aide, de l'expérience ou des données de D. Boust, J.P. Dupont, A. Ficht, R. Lafite, P. Lesueur et S. Simon. Je les remercie ici de leur collaboration.

Je me dois de remercier Anne Michalet pour son aide constante (prélèvements et analyses en tous genres), Lucie Courcot-Deram qui, à procédé, presque volontairement, aux attaques de sédiments, Christine Grare qui a analysé le carbone sur une grosse série d'échantillons et Séverine Gressier pour sa participation aux premières campagnes. J'associe à ces remerciements les stagiaires, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler, Marga Matategui, Laurent Felin et Romain Denise, et qui ont contribué activement à l'avancement de ce travail.

Je remercie les équipages des navires océanographiques Pluteus II, Côte d'Aquitaine et Côte de Normandie pour la chaleur de leur accueil à bord, et leur participation aux prélèvements de sédiments.

J'ai eu le loisir d'apprécier les compétences techniques de A. Descamp et B. Papillon, qui ont construit, à partir de plans pour le moins sommaires, et dans des délais records, un ensemble de prototypes permettant d'échantillonner et de traiter les carottes sédimentaires. Je tiens à les remercier de leur gentillesse et de leur sympathie. Je remercie également E. Demolle qui, en soufflant le verre, a réalisé une bonne partie du montage permettant la mesure des sulfures.

Je remercie Francine David et Christine Grare, qui lors de la frénésie rédactionnelle, ont accepté spontanément de m'aider en participant à une partie de la frappe ou à l'édition du manuscrit.

Je ne saurais oublier l'ensemble des membres du laboratoire et ceux que j'ai cotoyé tous les jours, qui par leur sympathie, leur amitié et leur bonne humeur, ont contribué à créer un climat dans lequel j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler.

Je remercie finalement l'ensemble de mes proches, et plus particulièrement mes parents et mes beaux-parents, dont le soutien moral constant ne m'a jamais fait défaut et m'a permis de surmonter bon nombre de difficultés.

Merci à Delphine qui, tout en supportant mes doutes, mes angoisses et mes humeurs, a, dans le dernier virage, donné de sa personne en participant activement à l'élaboration de ce manuscrit. Toutes mes excuses enfin à Alice, qui pendant quelque temps, s'est vue privée, bien malgré moi, de son histoire du soir.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1</u> : LA DIAGENESE PRECOCE : GENERALITES ET CONTRAINTES METHODOLOGIQUES	3
<u>CHAPITRE 2</u> : CARACTERISATION CHIMIQUE DES SEDIMENTS ET DE L'EAU INTERSTITIELLE	47
<u>CHAPITRE 3</u> : EQUILIBRES EAU INTERSTITIELLE -PHASE SOLIDE	101
<u>CHAPITRE 4</u> : MECANISMES REACTIONNELS ET FORMATION DE MINERAUX AUTHIGENES	141
CONCLUSION GENERALE	187
TABLE DES MATIERES	243

Introduction

Les fleuves ont toujours joué un rôle capital dans le développement des civilisations. Source de subsistance, moyen de communication permettant le développement d'activités économiques, ils représentent souvent le facteur clé ayant permis l'émergence des grandes cités. De plus, le drainage des terres traversées et l'apport de limons provenant de l'amont accroissent la richesse de nombreuses zones agricoles tout au long du cours d'eau.

Avec le développement des activités industrielles, les fleuves sont aussi devenus les vecteurs des nuisances engendrées par les activités humaines. Ces phénomènes sont d'autant plus marqués dans le cas de la Seine que le bassin versant est important (74000 km²) et qu'elle en constitue l'unique exutoire vers la mer.

Ainsi, au fil de l'eau, le fleuve se charge progressivement en polluants présents à l'état dissous ou particulaire. Au sein de l'estuaire, le mélange des eaux crée un gradient eau douce-eau salée qui est à l'origine de profondes modifications susceptibles d'affecter les équilibres réactionnels existant entre l'eau et les particules en suspension.

La prise en compte du compartiment sédimentaire dans le bilan des polluants à l'intérieur de ce système apparaît d'autant plus importante que le mélange de ces masses d'eau génère des cycles érosion-dépôt dont l'amplitude est parfois considérable. Dans ces conditions, l'acquisition de connaissances permettant de caractériser au mieux les principaux mécanismes réactionnels propres à ce milieu, apparaît fondamentale.

De par le rôle de phase support qu'ont les oxydes de fer et de manganèse dans le milieu naturel, la connaissance de leur réactivité dans la colonne sédimentaire est un premier pas vers l'estimation du devenir de nombreux polluants dans cet environnement. Au cours de cette

étude, nous serons donc amenés à définir la nature des modifications qu'entraîne le dépôt des particules en suspension sur la répartition du fer et du manganèse.

Après un bref rappel des principaux processus conduisant au développement de conditions réductrices dans le sédiment, nous présenterons les principales caractéristiques hydrosédimentaires de l'estuaire. Nous tenterons ainsi de mettre en évidence l'influence que peut avoir le caractère très chaotique de la sédimentation sur l'état d'équilibre des processus de réduction.

L'analyse séparée de la phase solide et de l'eau interstitielle permettra de mettre en évidence les différences considérables existant entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau. L'utilisation de calculs d'équilibres thermodynamiques et d'indicateurs particulièrement sensibles révélera qu'il peut exister des disparités importantes de comportement entre les différents échantillons prélevés au long de l'estuaire.

L'ensemble de ces résultats permettra d'émettre des hypothèses sur les principaux mécanismes réactionnels contrôlant la répartition du fer et du manganèse dans les sédiments de l'estuaire de la Seine. Le succès de la confrontation de celles-ci avec les informations recueillies au moyen de techniques d'investigation particulièrement poussées apportera une connaissance plus fine du devenir de ces deux métaux lors de la diagenèse précoce de sédiments estuariens.

CHAPITRE 1

**LA DIAGENESE PRECOCE :
GENERALITES ET CONTRAINTES
METHODOLOGIQUES**

Introduction

Les particules en suspension qui transitent dans un estuaire finissent, à un moment ou à un autre, par se déposer sur le fond. Dès lors, un ensemble de processus biogéochimiques va entraîner la dégradation du carbone organique qu'elles contiennent et occasionner, dans le même temps, le développement de conditions particulières au sein du sédiment. L'ensemble de ces phénomènes, qualifié de diagenèse précoce, peut avoir une influence très sensible sur le comportement de composés qui, comme le fer et le manganèse, sont fortement dépendants des conditions rédox.

Nous présenterons donc dans ce chapitre un bilan des connaissances essentielles relatives à l'étude du milieu naturel et aux mécanismes principaux de la diagenèse précoce. Ceci nous permettra de découvrir que l'acquisition de paramètres mettant en évidence ces phénomènes s'avère souvent très délicate. Nous discuterons donc des contraintes méthodologiques particulières qu'impose cet objectif et des solutions techniques retenues pour mener à bien cette entreprise. Nous présenterons finalement les caractéristiques hydrodynamiques et hydrosédimentaires particulières du site d'étude en observant les conséquences que cela implique sur les mécanismes diagénétiques.

1. Généralités

1.1 Le milieu naturel

Du point de vue chimique, le milieu naturel est un système complexe, siège d'un grand nombre de réactions conduisant le plus souvent, en absence d'intervention externe, à l'établissement d'un équilibre dynamique résultant de nombreux cycles. Schématiquement, la décomposition en plusieurs sous-systèmes (figure I-1) permet d'en simplifier l'approche. Chacune de ces parties constitue une entité possédant des caractéristiques particulières, en équilibre ou non avec les voisines.

Il est ainsi possible de décomposer la démarche en s'efforçant de caractériser au mieux chaque compartiment et les interactions qui le relie aux autres.

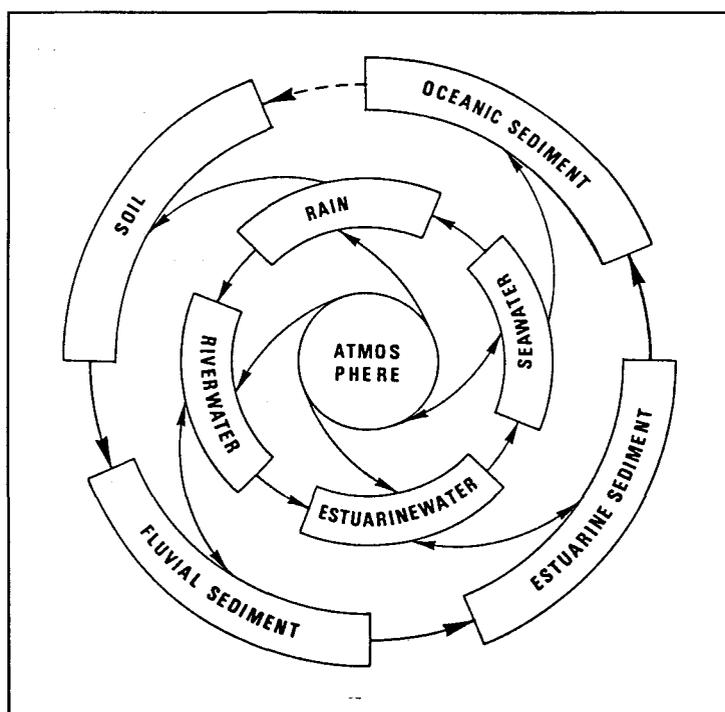


Figure I-1. Décomposition schématique du milieu naturel en différents sous systèmes (Salomon and Förstner, 1984).

L'importance relative de chaque compartiment dépend beaucoup de l'espèce considérée. Ainsi, la distribution d'un composé en équilibre avec des constituants très volatils sera fortement dépendante du compartiment atmosphérique, alors que, pour d'autres espèces, ce compartiment pourra être considéré comme peu influent.

Une très grosse part des travaux scientifiques concernant le milieu naturel se sont plus particulièrement intéressés aux interfaces existant entre les compartiments, principales sources de modifications des équilibres. En ce sens, les estuaires, voies d'accès des cours d'eau à la mer constituent des zones de mélange qu'il est particulièrement intéressant d'étudier.

Le programme scientifique SEINE-AVAL s'est donné pour tâche principale la modélisation du devenir de contaminants au cours de leur transit dans l'estuaire de la Seine. Cet objectif pluridisciplinaire rassemble un grand nombre de spécialistes aux approches différentes mobilisés autour de quatre grands centres d'intérêt : l'hydrodynamisme et le transport sédimentaire, la chimie des contaminants, le contrôle de l'oxygénation et les édifices biologiques.

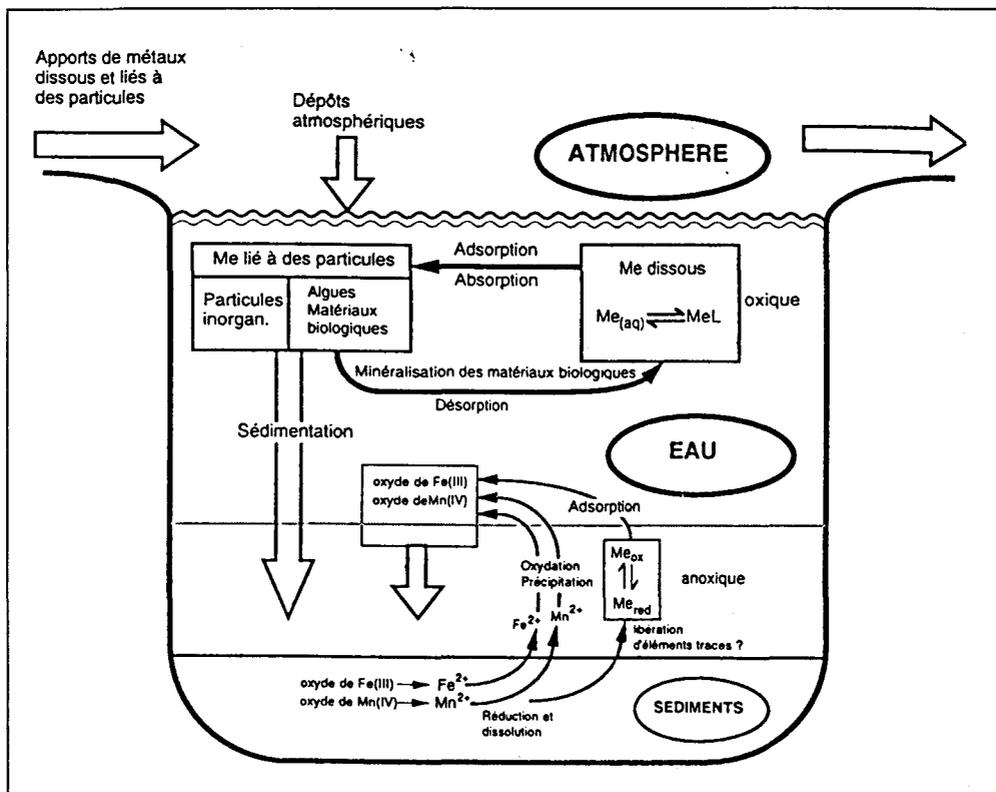


Figure I-2. Principaux processus contrôlant la répartition d'un composé dans le milieu aquatique (Sigg *et al.*, 1992).

La modélisation de processus naturels est une opération fastidieuse nécessitant la détermination simultanée d'un nombre impressionnant de paramètres. La figure I-2 est un condensé des principaux mécanismes contrôlant la répartition d'un composé dans le milieu aquatique.

Il est évidemment illusoire d'espérer identifier et quantifier l'ensemble des phénomènes mis en jeu dans un environnement comme celui-ci. Néanmoins, l'acquisition de connaissances plus précises sur les mécanismes jugés principaux est fondamentale.

1.2 Importance du compartiment sédimentaire

L'interface eau-sédiment constitue une frontière séparant deux milieux ayant des propriétés radicalement différentes. Le passage d'un milieu liquide à un mélange solide-liquide (limitant fortement les processus de diffusion) provoque l'apparition de gradients de concentration importants liés à la production ou à la consommation d'espèces différentes de chaque côté de cette barrière.

Du sédiment diffusent vers la colonne d'eau, des composés dissous ou gazeux produits au fur et à mesure de l'enfouissement des particules. L'amplitude de ces flux est fortement influencée par des perturbations physiques (remises en suspension par la houle ou les courants) ou biologiques (organismes fouisseurs, faune modifiant les propriétés rhéologiques du sédiment...). Ainsi, il est probable qu'une partie du caractère non conservatif du manganèse, lors de son transit dans l'estuaire, provienne d'un brusque apport du compartiment sédimentaire lors de conditions particulières (Ouddane, com. pers.).

De la colonne d'eau chutent des matières en suspension venant se déposer à l'interface eau-sédiment constituant ainsi un flux particulière, d'intensité variable suivant les conditions hydrodynamiques.

Le passage de l'interface peut modifier fortement le comportement d'espèces chimiques, même si celles-ci ne sont pas directement réactives. Ainsi, les métaux traces initialement liés aux particules, ayant une forte affinité pour la matière organique peuvent être libérés lors de sa dégradation et se retrouver en solution. Dans le même ordre d'idée, les composés adsorbés sur les hydroxydes de fer et de manganèse peuvent repasser en solution

lors de la réduction de ceux-ci par simple suppression des phases support. A titre d'exemple, le tableau I-1 dresse une liste non exhaustive des différents métaux traces susceptibles de voir leur répartition influencée par les cycles diagénétiques.

<i>phase support</i>	<i>éléments affectés</i>	<i>références</i>
Fe	Cu	Baccini <i>et al.</i> (1979)
	Pb	Sigg <i>et al.</i> (1987) ; Benoit and Hemond (1990)
	U	Mc Kee <i>et al.</i> (1987)
Mn	Co	Buchholtz-ten Brink (1987) ; Santschi <i>et al.</i> (1986, 1987) ; Sundby <i>et al.</i> (1986)
	Zn, Cd, Pb	Balistreri and Murray (1986) ; Santschi <i>et al.</i> (1986)
S, C_{org.}	Cd, Zn, Ni, Cu	Westerlund <i>et al.</i> (1986)
	Cd, Zn	Santschi <i>et al.</i> (1987)
	As	Carpenter <i>et al.</i> (1978)
	Hg	Bothner <i>et al.</i> (1980)

Tableau I-1. Eléments affectés par les cycles de différentes phases supports (d'après Santschi *et al.*, 1990).

Suivant les espèces et l'état d'équilibre de ces flux, l'impact du sédiment sur la colonne d'eau sera différent. Celui-ci se comportera donc suivant les cas soit comme un piège soit comme une source vis-à-vis de la substance considérée, ou pourra avoir un simple rôle de recyclage. Quoiqu'il en soit, cette attitude sera fortement variable au cours du temps, le passage de l'une à l'autre de ces catégories pouvant se faire à tout moment, sous l'action de modifications de toute nature.

Il semble donc essentiel d'avoir les connaissances les plus précises possible sur les processus aboutissant à ces équilibres hautement instables, en raison du stock considérable d'espèces réactives que contient le compartiment sédimentaire.

Il semble donc essentiel d'avoir les connaissances les plus précises possible sur les processus aboutissant à ces équilibres hautement instables, en raison du stock considérable d'espèces réactives que contient le compartiment sédimentaire.

1.3 Diagenèse précoce, phénomènes généraux

La **diagenèse** est l'étude des modifications physiques, chimiques ou biologiques conduisant à la transformation de particules en roche sédimentaire (Berner, 1980). La **diagenèse précoce** concerne l'ensemble de ces processus se déroulant immédiatement après dépôt. L'échelle de temps considérée est donc d'un ordre de grandeur bien inférieur à celle que l'on peut qualifier de géologique.

1.3.1 Principales difficultés conceptuelles

Les observations faites sur le milieu sédimentaire sont des clichés réalisés à des instants donnés d'une situation dont il est difficile de connaître le passé. Il est souvent nécessaire de procéder à de nombreuses approximations qui peuvent être parfois très grossières. Il est ainsi délicat, lorsque l'on observe les variations d'un paramètre en fonction de la profondeur de faire la part des modifications que l'on peut relier à une activité diagénétique de celles qui résultent d'une différence de nature du matériel déposé (figure I-3). Ces difficultés se trouvent accentuées par les phénomènes de diffusion qui tendent à lisser les profils et effacent petit à petit les discontinuités.

De la même façon, nous observons des phénomènes en fonction d'une profondeur, alors que la variable est le temps. Le passage de l'un à l'autre se faisant selon une relation linéaire ou non (suivant la régularité du taux de sédimentation ou la compaction du sédiment résultant de nouveaux dépôts), qu'il est parfois impossible de connaître précisément. De plus, le tracé des paramètres suivant une dimension néglige les évolutions spatiales du sédiment qui peuvent avoir des conséquences importantes sur l'hydrologie du milieu (circulation de l'eau selon un axe horizontal).

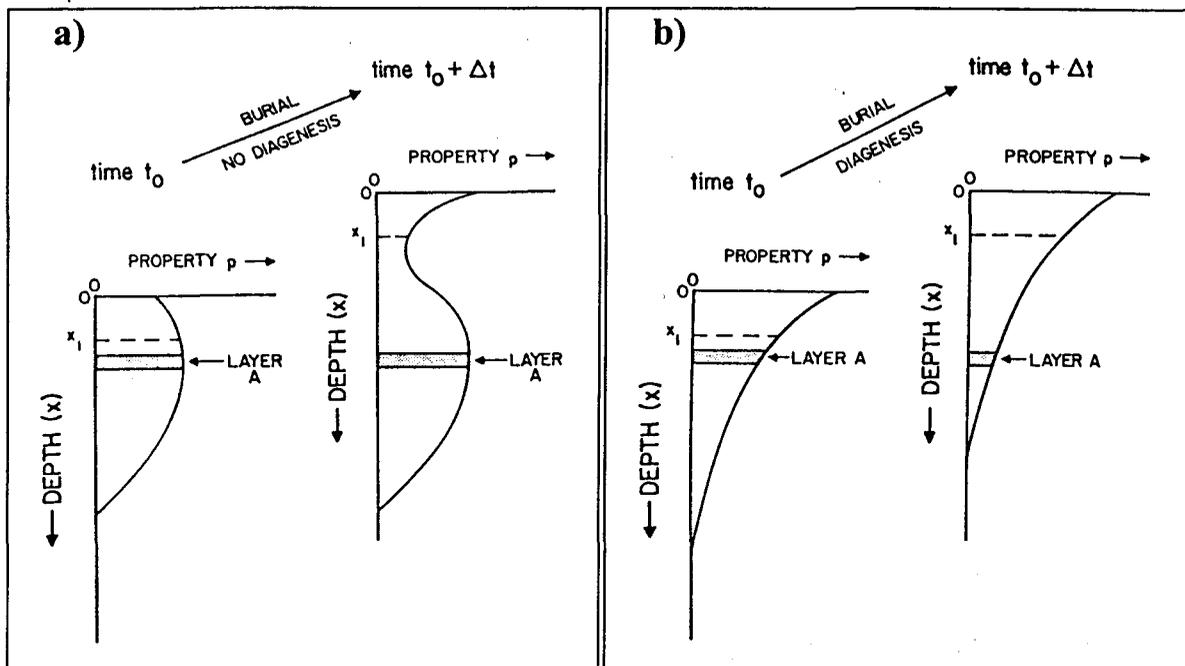


Figure I-3. Evolution d'un paramètre avec la profondeur ; (a) pas de diagenèse, (b) influence de la diagenèse (Berner, 1980).

Enfin, la plupart des interprétations reposent sur le postulat que les processus observés résultent d'un équilibre entre la phase solide du sédiment et l'eau qui l'entoure. Nous verrons par la suite qu'il existe de nombreux cas pour lesquels cela n'est plus vérifié.

Il est donc indispensable d'avoir l'ensemble de ces notions toujours présentes à l'esprit même lorsque les conclusions peuvent sembler évidentes, pour pouvoir tirer le meilleur parti des données disponibles.

1.3.2 Processus fondamentaux de la diagenèse précoce

Si les principaux processus sont globalement bien connus, il faut reconnaître que la quasi-totalité des résultats dont on dispose ont été obtenus dans des conditions particulières (Froelich *et al.*, 1979 ; Aller, 1980a ; Aller, 1980b ; Sundby and Silverberg, 1985 ; Sørensen and Jorgensen, 1987 ; Canfield *et al.*, 1993), pour lesquels la sédimentation est généralement lente et très régulière. Dans ces conditions, les phénomènes observés résultent d'un état d'équilibre ce qui facilite fortement leur formulation mathématique.

De plus, lorsque la sédimentation est très lente, la relation entre la durée et la profondeur conduit à une dilatation des profils qui permet une observation plus régulière des variations. La zone oxicque s'étend par exemple sur une échelle de profondeur plus importante,

ce qui permet, avec le même pas d'échantillonnage, d'avoir une meilleure définition du phénomène. Dans les cas les plus extrêmes (sédimentation très lente), il est éventuellement possible d'observer des frontières très marquées. En milieu perturbé, ce n'est évidemment pas le cas, néanmoins, le schéma général de dégradation de la matière organique reste sensiblement le même.

Après son dépôt, le carbone organique va se dégrader selon une série de processus rédox, avec éventuellement la contribution de bactéries. Ces mécanismes résultent donc d'un échange électronique qui nécessite le concours de deux espèces: un donneur d'électron (le réducteur) qui sera oxydé (ici le carbone organique) et un accepteur d'électron (l'oxydant) qui sera réduit. L'aptitude à échanger un ou plusieurs électrons peut être estimée à partir du potentiel d'oxydoréduction de chaque espèce. Lorsque la quantité de carbone organique est suffisante, il est possible d'observer la disparition successive de toute une série d'accepteurs d'électrons selon un ordre dépendant des potentiels d'oxydoréduction respectifs (figure I-4), ou des énergies libres standards de chaque réaction (tableau I-2).

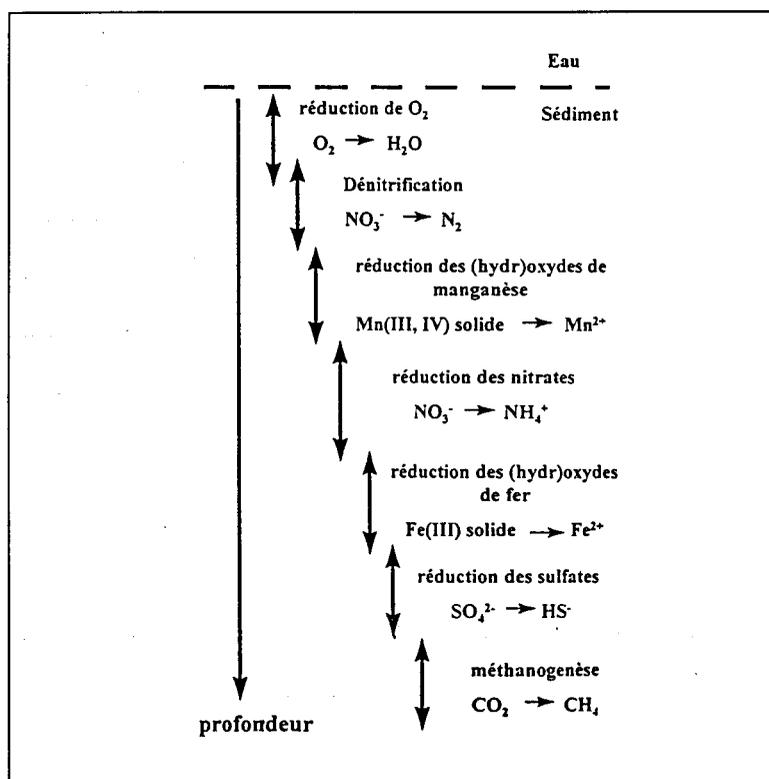


Figure I-4. Séquence des réducteurs successifs utilisés durant l'oxydation du carbone organique.

Réaction	ΔG° (kJ.mol ⁻¹ de CH ₂ O)
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 475
$5 \text{CH}_2\text{O} + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 448
$\text{CH}_2\text{O} + 3 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$	- 349
$\text{CH}_2\text{O} + 7 \text{CO}_2 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 114
$2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$	- 77
$2 \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 58

Tableau I-2. Energies libres standards de quelques réactions bactériennes (d'après Latimer, 1952 ; Berner, 1971).

Si certaines réactions sont purement chimiques, d'autres nécessitent l'intervention de bactéries. Les micro-organismes peuvent favoriser une réaction et agissent en ce sens comme catalyseur d'oxydoréduction, mais ne peuvent provoquer une réaction thermodynamiquement impossible. Toutefois, il faut remarquer que les conditions régnant à l'intérieur d'une bactérie peuvent être différentes de celles régnant à l'extérieur (Sigg *et al.*, 1992). Il s'ensuit que des micro-organismes sont susceptibles de favoriser des réactions qui n'auraient apparemment pas lieu compte tenu de l'environnement chimique dans lequel elles se trouvent. Cela peut conduire à la formation de microniches réductrices en zone oxydante (Jorgensen, 1977a), ce mode de production restant néanmoins très minoritaire lorsque la bioturbation est importante.

Quels que soient les environnements, la dégradation de la matière organique réduit donc toute une série de composés selon ce schéma classique. Une étude récente (Santschi *et al.*, 1990) dresse un bon inventaire du devenir des différentes espèces au cours de la diagenèse précoce. Nous en présentons une courte synthèse mettant en évidence les changements propres à chaque composé.

1.3.2.1 *Le carbone organique*

Dans les cycles diagénétiques, le carbone occupe une place centrale puisqu'il est à l'origine des transformations qui vont avoir lieu au sein du sédiment. L'ampleur des processus de dégradation va donc être fonction non seulement du flux de carbone qui se dépose, mais aussi de la forme sous laquelle il se dépose. La matière organique peut être classée en plusieurs catégories suivant son degré de réactivité. Une fraction dite labile est dégradée très rapidement (selon une échelle de temps de l'ordre du mois ou de l'année) alors qu'une autre plus résistante

est dégradée à des profondeurs plus importantes sur des périodes de l'ordre de la dizaine d'années. La fraction la plus réfractaire (telle que les acides humiques) peut rester stable durant des millions d'années, et donner lieu à la formation de carbone fossilisé. La figure I-5 représente schématiquement les modifications affectant le carbone organique au cours des transformations résultant de la diagenèse.

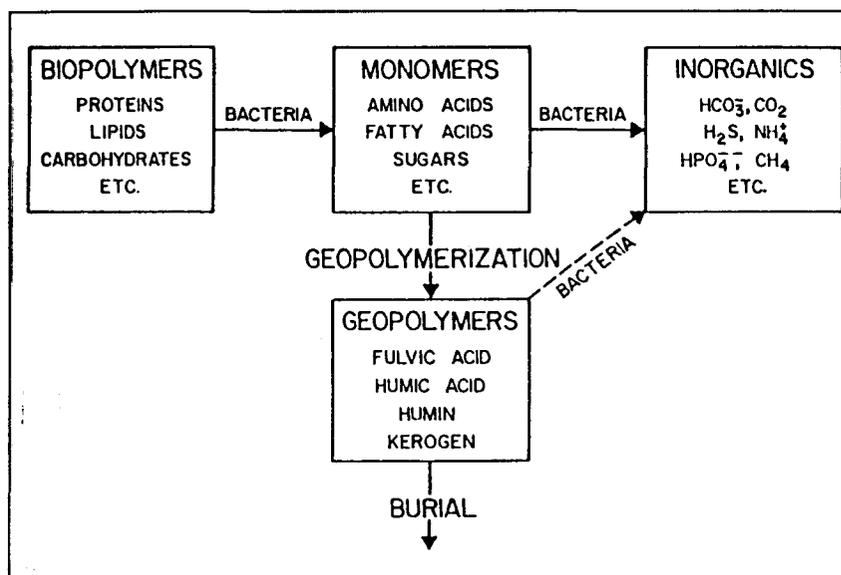


Figure I-5. Représentation schématique des transformations affectant le carbone organique après son dépôt (Bernier, 1980).

Si le flux particulaire de carbone organique se déposant à la surface du sédiment est important, le stock de carbone labile est suffisant, et les fractions plus réfractaires ne sont pas utilisées. Dans ce cas, la teneur en carbone organique est en excès et ne constitue pas le facteur limitant des processus de dégradation de la matière organique.

1.3.2.2 L'oxygène

De façon générale, la réduction de l'oxygène constitue le premier maillon de la chaîne de dégradation de la matière organique. Ce phénomène est essentiellement bactérien et conduit à la disparition plus ou moins rapide de l'oxygène qui parvient dans le sédiment sous forme dissoute (diffusion moléculaire ou bioturbation) ou résultant de la photosynthèse d'algues ou de diatomées benthiques si la luminosité est suffisante (Sørensen, 1984 ; Jørgensen and Revsbech, 1985). L'oxygène peut aussi être consommé de façon indirecte par

réaction avec des espèces réduites diffusant de niveaux plus profonds, ces réactions étant ou non catalysées par des micro-organismes.

1.3.2.3 Nitrates, nitrites et ammonium

La principale source d'apport d'azote au sédiment est constituée d'azote organique particulaire (Santschi *et al.*, 1990). Le cycle de l'azote en milieu réducteur est extrêmement complexe comme en témoigne la figure I-6. L'azote organique fraîchement déposé est tout d'abord hydrolysé ce qui libère de l'ammonium en solution. Celui-ci peut être transformé en nitrate si l'environnement est oxydant selon un processus en deux étapes. Un premier type de bactéries (*Nitrosomas*, *Nitrosococcus*) oxyde l'ammonium en nitrite celui ci est à son tour oxydé en nitrate par un autre type de bactéries (*Nitrobacter*).

Si le milieu devient légèrement réducteur, les nitrates sont réduits en azote gazeux (dénitrification) par des bactéries dénitrifiantes. Celles-ci ont la possibilité d'utiliser, soit l'oxygène, soit les nitrates. Elles possèdent la faculté de pouvoir être successivement aérobies et anaérobies, le passage d'un état à l'autre se faisant en quelques heures par production d'enzymes spécifiques. La dénitrification est sensiblement plus élevée en rivière qu'en lac, et peut être suffisamment rapide pour devenir limitée par les processus de diffusion.

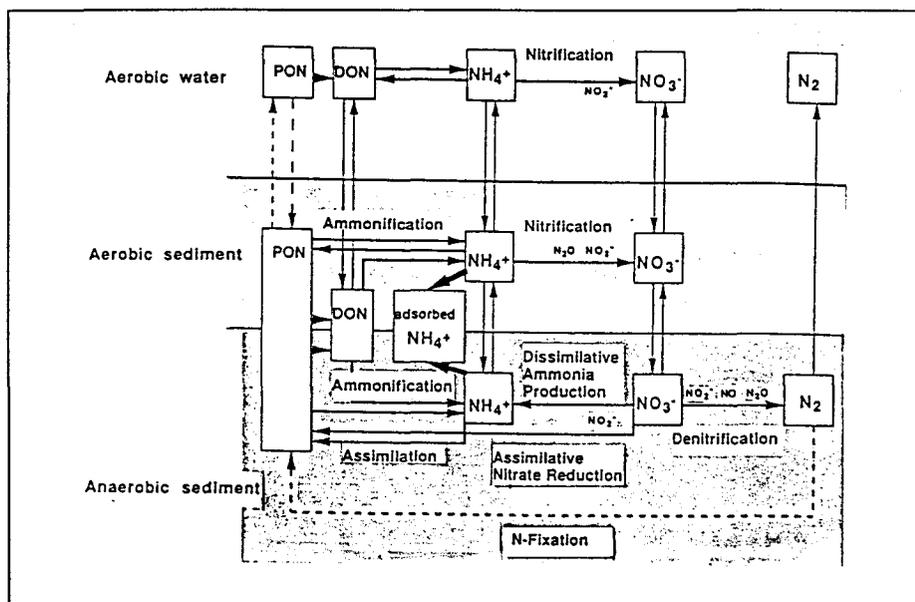


Figure I-6. Cycle de l'azote à l'interface eau-sédiment (Santschi *et al.*, 1990).

Enfin, si le milieu montre un caractère réducteur plus accentué, la réduction des nitrates peut produire de l'ammonium. Il est à noter que dans les eaux naturelles, le processus de formation de l'ammonium et celui de dénitrification sont globalement du même ordre de grandeur (Tiedje *et al.*, 1982).

1.3.2.4 *Le manganèse*

Dans les eaux naturelles le manganèse particulaire est généralement présent aux degrés d'oxydation (II, III et IV) (Ouddane, 1990 ; Boughriet *et al.*, 1992a). Les degrés (III et IV) forment des oxyhydroxydes capables d'adsorber de nombreux composés. Le Mn(II) se retrouve principalement dans la Seine sous forme de solution solide avec le carbonate de calcium (Ouddane, 1990). Le manganèse dissous est exclusivement présent au degré (II), et son oxydation relève d'une intervention biologique à $\text{pH} < 9$ et semble ne pouvoir se faire qu'après une fixation sur des sites d'adsorption (Diem, 1983).

Il existe de nombreux composés capables de réduire chimiquement les oxydes et les hydroxydes de manganèse, citons par exemple les sulfures (Kessik and Thomson, 1974 ; Pyzik and Sommer, 1981 ; Burdige and Nealson, 1986), Fe^{2+} (Postma, 1985 ; Myers and Nealson, 1988 ; Burdige *et al.*, 1992b) ou des composés organiques tels que les pyruvates ou les oxalates (Stone, 1987a) ainsi que certains composés aromatiques (Stone, 1987b). Cette réduction peut aussi être réalisée directement par des micro-organismes (Burdige, 1993).

Dans tous les cas, les vitesses de réactions sont fortement dépendantes de la surface spécifique du solide ainsi que de son degré de cristallisation (Burdige, 1993). Généralement, les oxydes et hydroxydes amorphes ont une réactivité supérieure à celle de composés mieux cristallisés.

1.3.2.5 *Le fer*

Le fer solide se présente surtout dans les milieux oxygénés au degré (III) sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes (goethite αFeOOH , hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, férihydrite, lépidocrocite γFeOOH ...). Le fer (III) peut aussi être un composant important de la structure de certains aluminosilicates comme la glauconite. En environnement oxydant, le fer (II) est

très instable, mais il est possible de le trouver comme constituant d'argiles riches en fer (II) telles que les chlorites.

La réduction des oxydes de fer est thermodynamiquement plus difficile à réaliser que celle des oxydes de manganèse. Les composés sulfurés jouent un rôle important dans le cycle du fer, la réduction du fer(III) par les sulfures pouvant donner lieu à la formation de fer(II) et de soufre(0) (Yao and Millero, 1996), précurseurs de la pyrite (figure I-7). Tout comme le manganèse, la réduction des phases oxydées peut se faire par un processus biologique faisant intervenir les bactéries dénitrifiantes (Ehrlich, 1981 ; Sørensen, 1982 ; Lovley and Philips, 1988) ou les bactéries sulfato-réductrices (Coleman *et al.*, 1993).

En phase dissoute, le fer (II) est majoritaire, bien que le fer (III) puisse exister sous forme de complexe avec des polysulfures ou des composés organiques (Gledhill and Van den Berg, 1994). La réduction des oxydes et hydroxydes de fer a donc pour conséquence la solubilisation d'une partie de la phase solide.

L'oxydation du Fe(II) dissous est une réaction qui peut avoir lieu par voie purement chimique. La constante de vitesse est fortement dépendante du pH (vitesse multipliée par 100 pour une augmentation de pH de une unité), ce qui peut conduire à une oxydation très rapide du Fe(II) au pH des eaux naturelles.

Les concentrations de Fe(II) dissous peuvent être contrôlées par différents composés (sulfures, carbonates ou phosphates). Ces nouvelles phases sont particulièrement délicates à caractériser, en raison des faibles teneurs sous lesquelles elles sont présentes et de leur extrême instabilité. Le pôle principal d'immobilisation du fer réduit est généralement représenté par des composés sulfurés.

1.3.2.6 *Le soufre*

La chimie du soufre dans l'environnement est très complexe, en partie à cause des nombreux degrés d'oxydation qu'il peut avoir cet élément suivant les conditions chimiques. La forme la plus oxydée est constituée des sulfates (degré +VI) qui sont majoritaires dans les eaux oxygénées. Les sulfures (degré -II) constituent la forme la plus réduite des composés du soufre. Les concentrations en sulfures se répartissent en fonction du pH entre trois espèces

(H_2S , HS^- ou S^{2-}) dont la principale est HS^- lorsque le pH est neutre (plus de 90 % à pH 8). H_2S est en équilibre avec une phase gaz, ce qui peut constituer une voie importante d'élimination des sulfures.

Le soufre parvient de l'interface eau-sédiment soit sous forme de sulfate soit sous forme organique. Il existe dans le milieu naturel de nombreux sulfates solides (CaSO_4 , BaSO_4 ...) mais aucune donnée n'existe sur leur aptitude éventuelle à servir de source de sulfate au sein du sédiment.

La réduction des sulfates ne peut se faire dans la nature que par l'intermédiaire de bactéries dites sulfato-réductrices. Ces bactéries sont strictement anaérobies, et ne peuvent donc se développer qu'en absence d'oxygène. Toutefois, elles sont capables de survivre très longtemps en condition oxygénée (en s'enfermant dans une coque protectrice) et de se développer à nouveau dès que les conditions redeviennent propices à leur croissance.

La réduction des sulfates produit des sulfures qui s'accumulent en solution et peuvent occasionner la formation de polysulfures ou la précipitation de métaux dont les sulfures sont peu solubles. Ainsi, le cycle du soufre est lié à celui de nombreux éléments (dont bon nombre de métaux traces), le principal d'entre eux étant bien entendu le fer; nous avons d'ailleurs vu que les deux cycles étaient fortement imbriqués.

La variété des sulfures de fer susceptibles de se former est au moins aussi large que celle des oxydes (figure I-7). Il semble que l'espèce précipitant le plus rapidement soit le monosulfure de fer amorphe (troillite). C'est ce composé qui donne aux sédiments sulfurés une couleur noire caractéristique. Cette espèce est très instable et peu donner lieu à la formation d'une série de sulfures comme la mackinawite (FeS_{1-x}), la greigite (Fe_3S_4) ou la pyrite (FeS_2) (Morse *et al.*, 1987). Les sulfures de fer peuvent se former directement par précipitation ou à la surface de la paroi des bactéries sulfato-réductrices. Les deux voies de formation semblant aboutir aux mêmes produits (Rickard, 1969).

Les sulfures formés peuvent être réoxydés par des processus chimiques conduisant majoritairement à la formation de sulfates et, dans une moindre mesure, de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et SO_3^{2-} (Cline and Richards, 1969). La formation de soufre élémentaire peut aussi être importante et constitue, pour certains, un des maillons qui permet la conversion de FeS à FeS_2 (figure I-7).

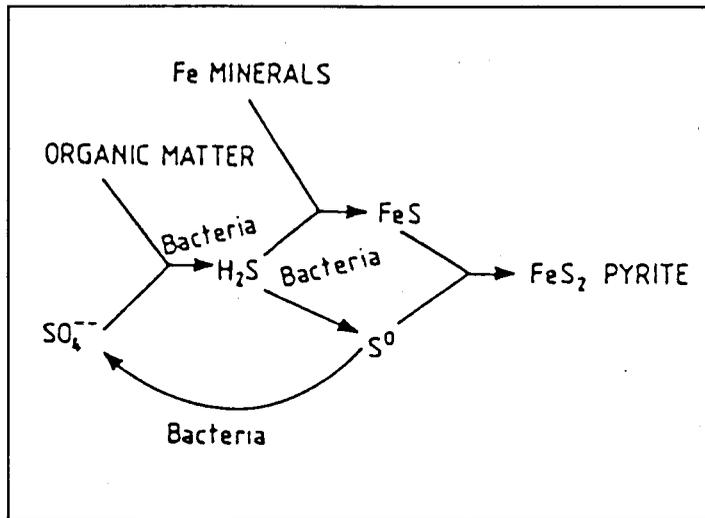


Figure I-7. Processus de formation de la pyrite (Berner, 1972).

Le cycle du soufre conduit donc à la formation de nombreux composés, le pôle principal conduisant à son enfouissement étant constitué de sulfures. Leur précipitation entraîne de nombreux métaux traces, et les stabilités de ces nouvelles phases déterminent en grande partie le devenir de contaminants au sein de l'horizon sédimentaire.

1.4 Contraintes méthodologiques inhérentes à l'étude de la diagenèse

Comme nous venons de le voir, la diagenèse précoce va provoquer un grand nombre de modifications de la répartition de nombreux composés au sein du sédiment. Parmi ces réactions, beaucoup vont avoir pour conséquence soit la solubilisation d'une fraction, soit la précipitation d'une autre. L'eau entourant les particules solides (eau interstitielle) constituera donc, la plupart du temps, le milieu réactionnel de ces réactions hétérogènes (liquide-solide). Il sera donc possible de suivre l'avancement de certaines réactions, sous réserve qu'elles fassent intervenir une espèce en solution.

Cette démarche se justifie de plus par le fait que la diagenèse provoque des modifications de concentration beaucoup plus marquées dans l'eau interstitielle que dans la phase solide. Ainsi, alors que de la réduction du fer provoque une multiplication par mille des concentrations dissoutes, celle-ci n'entraîne qu'une baisse de 0.04 % des teneurs particulaires.

Cette remarque, qui est également valable pour de nombreuses autres espèces, permet de comprendre l'extrême sensibilité que présente les eaux interstitielles vis à vis des réactions diagénétique.

En conséquence, il est indispensable de procéder à l'extraction des eaux interstitielles et ce, en dépit des contraintes méthodologiques importantes que va générer cette stratégie.

2. Acquisition d'échantillons

2.1 Artefacts liés au prélèvement et à l'extraction des eaux interstitielles

Les difficultés inhérentes au prélèvement d'échantillons naturels se trouvent souvent décuplées lorsque ces échantillons sont constitués de vases peu cohésives et fortement réductrices. Les artefacts rencontrés peuvent avoir plusieurs origines (Bufflap and Allen, 1995) et sont minimisés en gardant le sédiment dans un état proche de celui qui était le sien dans le milieu naturel (De Lange *et al.*, 1992). Nous avons dressé un bref inventaire des principales sources d'erreur, ainsi que les moyens de les minimiser.

2.1.1 Problèmes liés au mélange

Les sédiments que l'on prélève en milieu estuarien sont constitués de vases possédant une forte teneur en eau. Elles sont donc peu cohésives, et il est primordial, pour éviter le mélange des différents niveaux, de maintenir la carotte sédimentaire en position verticale durant toute la période précédant la phase de découpage.

2.1.2 Problèmes liés au ruissellement et à l'évaporation.

Il est important d'éviter que l'eau interstitielle ne coule vers la base de la carotte en lessivant au passage le sédiment des couches inférieures. Pour cela, nous avons placé à la base de la carotte, un piston muni d'un joint torique assurant une étanchéité suffisante. Nous avons de plus placé un couvercle en haut du tube de prélèvement pour diminuer l'évaporation de l'eau éventuellement présente à la surface de la carotte. Il est à noter que ces deux phénomènes sont fortement amoindris lorsque le découpage de la carotte est exécuté dans les délais les plus brefs et, si possible, directement sur le lieu de prélèvement.

2.1.3 Artefacts liés à la pression et à la température.

La différence de pression résultant du prélèvement peut affecter les équilibres mettant en jeu des gaz dissous dans les eaux interstitielles. Dans le cas de sédiments estuariens peu profonds, le fait de considérer ce facteur comme peu influent est une approximation raisonnable. La perturbation par la température est minimisée en stockant les carottes sédimentaires dans une glacière pendant une durée que l'on écourte le plus possible.

2.1.4 Artefacts liés à l'oxydation

Dans les sédiments réducteurs, la distribution des métaux est souvent fort différente de celle rencontrée dans l'eau sus-jacente. Lors du prélèvement, la moindre entrée d'oxygène dans une portion de sédiment anoxique est susceptible de modifier fortement les concentrations d'espèces sensibles aux conditions rédox (Lyons *et al.*, 1979 ; Carignan, 1984). Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'espèce réduite est instable. Il est connu, que dans le cas du fer, une exposition très brève de l'eau interstitielle à l'oxygène de l'air est suffisante pour provoquer l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) occasionnant sa disparition de la phase dissoute (Loder *et al.*, 1978 ; Lyons *et al.* 1979). La période de demi-vie du Fe(II) en solution oxygénée qui peut atteindre quelques années pour un pH inférieur à 3,5 n'est plus que de l'ordre de la minute si le pH est supérieur à 6,5 (Eary and Schramke, 1990). Il est donc absolument impératif de travailler sous atmosphère inerte, et toutes les opérations (découpage du sédiment, extraction des eaux interstitielles, aliquotage des différentes fractions) sont effectuées en sac à gants gonflé à l'azote.

2.1.5 Problèmes de contamination

Il est évidemment nécessaire de s'affranchir de tout phénomène de contamination de l'échantillon. Pour cela, l'ensemble du matériel est nettoyé dans un mélange d'acides dilués (chlorhydrique et nitrique), rincé abondamment à l'eau Milli Q ($R > 18 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) puis stocké sous plastiques scellés jusqu'à utilisation.

2.2 Techniques de séparation eaux interstitielles - sédiment

L'extraction des eaux interstitielles contenues dans le sédiment est une opération délicate qui conditionne fortement la qualité des résultats obtenus. Il existe de nombreuses techniques permettant le prélèvement d'eaux interstitielles. Certaines requièrent le prélèvement préalable d'une colonne sédimentaire non perturbée suivie d'une séparation des phases liquides et solides soit par centrifugation (Gobeil et Cossa, 1993 ; Canfield *et al.*, 1993 ; Aller, 1994) soit par presse pneumatique (Rajendran *et al.*, 1992 ; Zwolsman et Van Eck, 1993). D'autres prélèvent directement le fluide interstitiel par introduction dans le sédiment d'un container muni de logettes fermées par une membrane (plaques à diffusion). Le contenu de chaque logette est ensuite échantillonné soit après enlèvement du container (Hesslein, 1976 ; Carignan 1984 ; Gaillard *et al.*, 1986) soit directement par pompage depuis la surface (Bertolin *et al.*, 1995b). Une autre technique basée sur un phénomène de diffusion des espèces entre l'eau interstitielle et un gel de polyacrylamide déposé sur une plaque vient d'être mise au point récemment (Davison *et al.*, 1991).

Quelques résultats obtenus simultanément par des techniques différentes ont été publiés (Carignan *et al.*, 1985 ; Zhang *et al.*, 1995 ; Krom *et al.*, 1994), mais l'hétérogénéité des sédiments superficiels complique souvent l'interprétation de profils comparatifs. Le choix de la technique utilisée résulte souvent d'un compromis entre performance et complexité de mise en oeuvre.

La relative facilité de conception de systèmes permettant l'établissement de profils de concentration avec un pas de profondeur très fin (de l'ordre du millimètre) est incontestablement le point fort des méthodes de prélèvement *in situ* des eaux interstitielles. Leurs inconvénients résultent de la difficulté de mise en place qui demande le concours d'un plongeur et de la durée nécessaire à l'établissement de l'équilibre diffusionnel (de 7 à 15 jours) qui rend leur utilisation problématique lorsque les conditions hydrodynamiques sont sévères (ce qui est souvent le cas dans l'estuaire de la Seine). De plus, ces techniques échantillonnent l'eau interstitielle sans le sédiment, ce qui est dommageable dans une étude visant à caractériser les échanges intervenant entre la phase solide et la phase liquide.

Nous nous sommes donc orientés vers une technique de carottage permettant le prélèvement simultané du sédiment et de l'eau interstitielle. La forte teneur en eau nous a permis de procéder à une extraction des eaux interstitielles par centrifugation moins performante que l'extraction par pressage mais ne nécessitant pas de matériel particulier (hormis la centrifugeuse).

2.3 Prélèvements

2.3.1 Carottage

L'analyse des propriétés d'un sédiment en fonction de la profondeur (permettant l'établissement de profils) nécessite l'acquisition de colonnes sédimentaires non perturbées. La technique de prélèvement doit donc tenir compte des contraintes qu'impose cet objectif. Nous avons donc eu recours à une technique de carottage adaptée aux conditions particulières rencontrées sur les différents points de prélèvement.

Pour les zones découvrantes, les carottes sédimentaires ont été prélevées durant le jusant dans des tubes de polycarbonate de diamètre 9,3 cm, alors que le sédiment était encore recouvert par de l'eau. Le tube a été enfoncé progressivement de façon à limiter au maximum l'effet de compaction lié au frottement du sédiment sur les parois du tube.

Pour les zones plus profondes, nous avons utilisé un carottier-boîte de type REINECK. Dans ce cas, nous avons procédé à un sous carottage du sédiment contenu dans la boîte à l'aide d'un tube de diamètre 6,4 cm. Ce diamètre nous a été imposé par la dimension restreinte de la boîte du carottier (environ 10 x 20 cm).

En règle générale, 3 carottes ont été prélevées simultanément sur le même site. La première carotte a servi à l'extraction des eaux interstitielles, la deuxième a permis la mesure de l'oxygène, du pH et du potentiel et la dernière a été expédiée au Laboratoire de Radioécologie Marine de Cherbourg pour l'analyse des radioéléments.

L'eau de fond a été prélevée, soit par l'intermédiaire d'une bouteille NISKIN (zone profonde), soit directement dans le flacon (zone découvrable).

La fraction qualifiée « d'eau surnageante » correspond à l'eau qui couvre le sédiment au sommet du tube de prélèvement. Elle est aspirée et filtrée grâce à une seringue munie d'un embout de filtration.

2.3.2 Extraction des eaux interstitielles

L'extraction des eaux interstitielles a nécessité la mise au point d'un dispositif permettant de découper une carotte sédimentaire en évitant son oxydation et son mélange. Pour cela, un piston en téflon est enfoncé à la base du tube de prélèvement qui est fixé en position verticale à travers une table (figure I-8). Un raccord permet de relier de façon étanche le tube à un sac à gant en polyéthylène. Le piston en téflon placé à la base et relié à un cric permet l'extrusion et le découpage à l'abri de l'oxygène de la carotte en tronçons d'épaisseurs variables, tout en la maintenant en position verticale. Ce découpage est effectué immédiatement sur le lieu de prélèvement. Chaque tronçon est stocké sous azote dans des tubes à centrifuger fermés.

Les eaux interstitielles sont séparées par centrifugation à 3500 tr.mn^{-1} pendant 20 minutes. Les surnageants, de l'ordre de 10 à 20 ml, sont filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ en boîte à gants et divisés en 3 fractions:

- l'une est acidifiée pour l'analyse des métaux et éléments majeurs,
- l'une est congelée pour l'analyse des anions par chromatographie ionique,
- une partie est utilisée pour la détermination de l'alcalinité.

Ces techniques ont donc été appliquées au prélèvement et au traitement d'une série de carottes sédimentaires provenant de l'estuaire de la Seine.

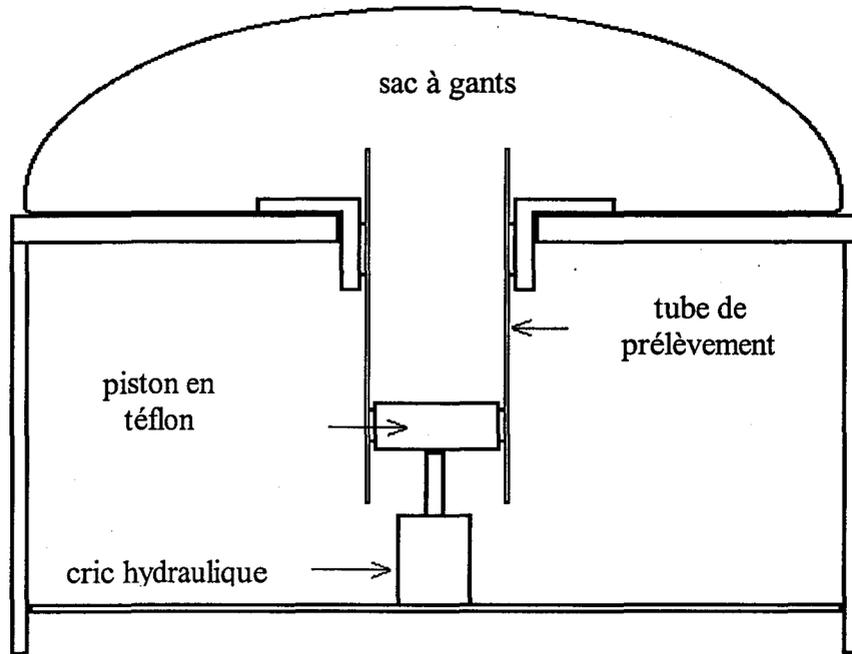


Figure I-8. Dispositif permettant le découpage de carottes sédimentaires sous atmosphère inerte.

3. Techniques d'analyses

3.1 Analyses *in situ*

3.1.1 Potentiel et pH

Le tube servant au prélèvement de la seconde carotte est percé de trous sur toute sa hauteur. Ceux-ci sont obturés durant le prélèvement par une bande adhésive. L'acquisition des profils de pH et de potentiel (Eh) se fait donc directement par introduction des électrodes dans le sédiment. Nous obtenons des valeurs tous les centimètres, ce qui conduit à un profil de valeurs discrètes. Les électrodes utilisées sont des électrodes combinées de marque INGOLD, possédant une référence de type Ag/AgCl. Etant donnée la difficulté de stabilisation de l'électrode de platine utilisée pour la mesure du potentiel dans le milieu naturel (Sigg *et al.*, 1992), nous avons choisi de fixer un temps arbitraire de stabilisation de 3 mn identique pour chaque lecture.

3.1.2 Oxygène

L'oxygène est mesuré *in situ* dans le sédiment par enfoncement millimétrique d'une électrode de pénétration depuis la surface. Celle-ci nous a été prêtée par l'Institut des Sciences Océanographiques de Wormley. Nous l'avons montée sur un bâti possédant un dispositif micrométrique qui contrôle la profondeur de pénétration. L'électrode se termine par une partie réactive ayant une forme biseautée (figure I-9). Cette géométrie particulière permet de pousser le solide sur le côté au fur et à mesure de l'enfoncement de l'électrode, ce qui évite d'avoir toujours la même portion du sédiment devant la membrane.

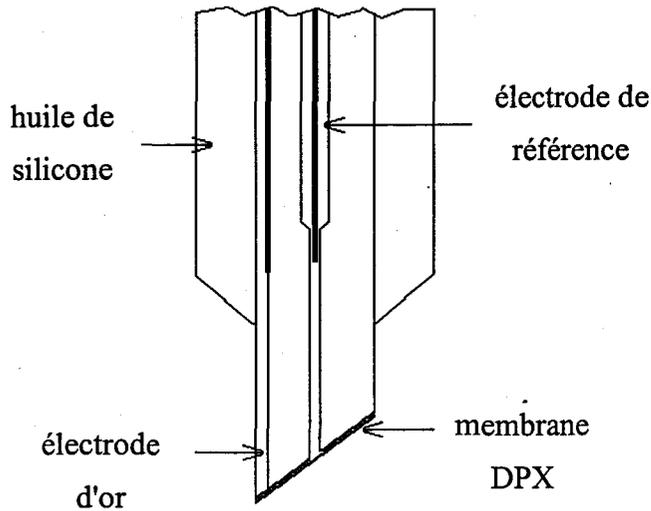


Figure I-9. Vue en coupe de l'extrémité réactive de l'électrode à oxygène

La partie active de l'électrode est constituée d'une pellicule d'or déposée sur un film de mylar. En coupe, la surface ($\cong 30 \mu\text{m}^2$) présente donc moins d'or qu'un fil brut de même section. Ce procédé permet de réduire considérablement la surface active de l'électrode, donc la consommation d'oxygène nécessaire à la mesure. Ceci est important puisque l'analyse dans le solide exclut tout dispositif d'agitation. La membrane est constituée d'un polymère (DPX) dissous dans le xylène, que l'on applique sur l'extrémité de l'électrode. Cette membrane permet le passage de l'oxygène tout en retenant l'électrolyte interne. L'huile de silicone permet l'équilibre des pressions entre l'intérieur et l'extérieur. Cette électrode est donc utilisable pour la mesure de l'oxygène dans les grands fonds (Wilson *et al*, 1993).

3.2 Analyse de la phase dissoute

3.2.1 *Le fer et le manganèse.*

Les teneurs rencontrées (souvent de l'ordre du mg/l) n'ont pas posé de réels problèmes analytiques quant à la limite de détection. Le choix de la technique (absorption atomique four ou flamme, émission atomique par torche à plasma) a donc le plus souvent été dicté par la quantité d'échantillon disponible. L'absorption atomique au four a été utilisée directement pour les eaux peu chargées (eaux de surface et eaux surnageantes), ou pour les eaux

interstitielles dont le volume disponible était très faible. Dans la plupart des autres cas, l'utilisation de l'émission atomique par torche à plasma s'est révélée particulièrement bien adaptée, en dépit d'une forte consommation d'échantillon.

3.2.2 Analyse des chlorures, des nitrates, des phosphates et des sulfates

La détermination quantitative de ces anions s'est faite par chromatographie ionique (DIONEX DX 500). Les différentes espèces analysées sont séparées sur une colonne AS 11 de type anionique, dont le support est constitué d'un polymère d'éthylvinylbenzène sulfonaté en surface. Il porte une couche de microbilles poreuses de latex fonctionnalisées par des groupements aminés. L'éluant utilisé est un mélange d'eau et de soude permettant la séparation des anions minéraux, des acides organiques et des polyphosphates.

L'analyse quantitative se fait par l'intermédiaire d'un détecteur de type conductimétrique. Le travail en gradient (variation du pourcentage de soude) permet l'analyse simultanée de composés peu ou fortement retenus, ceci lors d'une seule injection. Un exemple de chromatogramme est donné en annexe.

L'inconvénient majeur de cette méthode provient de l'impossibilité d'injecter des solutions très concentrées en sel. Nous n'avons pu analyser par cette technique que des eaux provenant de carottes peu salines et après dilution de celles-ci par un facteur 10 ou 20. Pour les échantillons de forte salinité, nous avons utilisé une méthode potentiométrique pour déterminer les chlorures (titrage au nitrate d'argent) et l'émission atomique pour les sulfates. Nous avons vérifié sur une carotte prélevée en milieu fluvial (TANFEV 95), que la torche à plasma et la chromatographie ionique donnaient des résultats comparables (figure I-10) pour la détermination des ions sulfates.

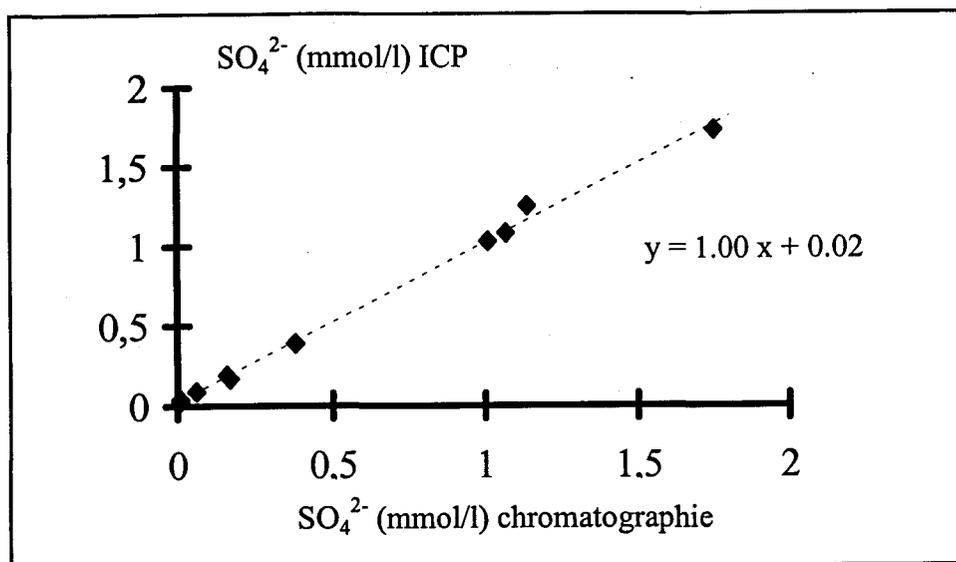


Figure I-10. Comparaison des analyses de sulfates réalisées par chromatographie ionique et par torche à plasma.

3.2.3 Analyse du calcium, du strontium, du magnésium, du silicium et du bore.

Ces éléments ont été analysés par torche à plasma, dans le cas favorable où le volume d'eau interstitielle disponible était suffisant. La grande plage de linéarité propre à la technique d'émission atomique (du mg.l^{-1} au g.l^{-1}) nous a permis de nous affranchir de toute étape de dilution préalable à l'analyse. Ceci est appréciable lorsque les séries d'échantillon présentent un important gradient de concentration, ce qui est le cas des éléments majeurs en milieu estuarien.

3.2.4 Détermination du carbone inorganique total (C) à partir de l'alcalinité

Elle est réalisée sur 0,5 à 1 ml de solution par un titrateur Tacussel relié à une micro électrode de pH INGOLD (3 mm de diamètre). L'alcalinité correspond au résultat de la neutralisation d'un échantillon d'eau naturelle par une solution d'acide chlorhydrique (0,04 N). Ce dosage prend donc en compte la contribution de l'ensemble des espèces acido-basiques présentes dans le milieu. Pour chaque système, la concentration (notée entre crochets) des espèces libres peut être déterminée à partir de la concentration totale (déterminée analytiquement) et des constantes de stabilité de chaque couple. La loi de conservation de la

masse conduit à l'établissement d'un système d'équations dont le nombre de relations dépend du nombre de constituants que l'on choisit de prendre en compte (Johansson and Wedborg, 1982 ; Ouddane, 1990 ; Gomez-Parra and Forja, 1994).

$$[C_t] = [\text{CO}_2\text{dis}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Bt}] = [\text{B(OH)}_4^+] + [\text{B(OH)}_3]$$

$$[\text{Si}_t] = [\text{Si(OH)}_4] + [\text{SiO(OH)}_3^+]$$

$$[\text{P}_t] = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{Su}_t] = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$[\text{F}_t] = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$$

$$[\text{N}_t] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3]$$

$$[\text{Sf}_t] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$$

$$[\text{H}_t] = [\text{H}^+] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B(OH)}_4^+] - [\text{SiO(OH)}_3^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HPO}_4^{2-}] - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-] - 2[\text{S}^{2-}] \quad (1)$$

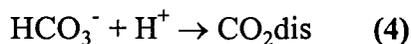
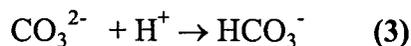
L'alcalinité est par définition : $A_t = -[\text{H}_t]$

Si l'on prend pour exemple le cas des carbonates, nous pouvons écrire la relation (1) sous la forme :

$$[\text{H}_t] = Z - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

où Z représente la contribution de l'ensemble des autres espèces définies précédemment.

L'équilibre acido-basique des deux couples nous donne :



si K_{1C} et K_{2C} sont les constantes de **stabilité** des équilibres (3) et (4),

dans ce cas,
$$K_{1C} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{H}^+]} \quad \text{et} \quad K_{2C} = \frac{[\text{CO}_2\text{dis}]}{[\text{HCO}_3^-] \times [\text{H}^+]}$$

d'où l'on sort
$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{CO}_2\text{dis}]}{K_{2C} \times [\text{H}^+]} \quad (5) \quad \text{et} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{[\text{CO}_2\text{dis}]}{K_{1C} \times K_{2C} \times [\text{H}^+]^2} \quad (6)$$

comme
$$[\text{C}_t] = [\text{CO}_2\text{dis}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (7)$$

En remplaçant dans (7) HCO_3^- et CO_3^{2-} par les expressions (5) et (6), nous obtenons :

$$[\text{CO}_2\text{dis}] = C_t \times \left(\frac{1}{\frac{1}{K_{1C} \times K_{2C} \times [\text{H}^+]^2} + \frac{1}{K_{2C} \times [\text{H}^+]} + 1} \right) \quad (8)$$

Il suffit maintenant de remplacer dans la relation (2) HCO_3^- et CO_3^{2-} par la combinaison de (5), (6) et (8) et nous obtenons :

$$[\text{H}_t] = Z - [\text{C}_t] \times \left(\frac{K_{1C} \times [\text{H}^+] + 2}{1 + K_{1C} \times [\text{H}^+] + K_{1C} \times K_{2C} \times [\text{H}^+]^2} \right) \quad (9)$$

La concentration de chaque espèce libre peut, de la même manière, s'écrire en fonction de la concentration totale de cette espèce (déterminée analytiquement) et des constantes de stabilité des couples acides bases. La relation (1) devient alors :

$$[\text{H}_t] = A - C - B - \text{Si} - \text{P} + \text{Su} + \text{F} - \text{N} - \text{Sf} \quad (10)$$

avec
$$A = [\text{H}^+] - \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \quad (K_e \text{ est le produit ionique de l'eau})$$

$$C = [\text{C}_t] \times \left(\frac{K_{1C} \times [\text{H}^+] + 2}{1 + K_{1C} \times [\text{H}^+] + K_{1C} \times K_{2C} \times [\text{H}^+]^2} \right)$$

$$B = \frac{[B_t]}{1 + K_B[H^+]}$$

$$Si = \frac{[Si_t]}{1 + K_{Si}[H^+]}$$

$$P = [Pt] \times \left(\frac{K_{1P} \times [H^+] + 2 - K_{1P} \times K_{2P} \times K_{3P} \times [H^+]^3}{1 + K_{1P} \times [H^+] + K_{1P} \times K_{2P} \times [H^+]^2 + K_{1P} \times K_{2P} \times K_{3P} \times [H^+]^3} \right)$$

$$Su = \frac{[Su_t]}{1 + \frac{1}{K_{Su}[H^+]}}$$

$$F = \frac{[F_t]}{1 + \frac{1}{K_F[H^+]}}$$

$$N = \frac{[N_t]}{1 + K_N[H^+]}$$

$$Sf = [Sf_t] \times \left(\frac{K_{1Sf} \times [H^+] + 2}{1 + K_{1Sf} \times [H^+] + K_{1Sf} \times K_{2Sf} \times [H^+]^2} \right)$$

Au cours du dosage, après addition d'un volume (V) d'acide de titre (H_A) dans un volume (V_0) d'échantillon, le nombre de moles d'ions H^+ ajouté est $V \times [H_A]$. D'après la relation (10), le nombre de mole de H^+ présent dans l'échantillon est alors :

$$\frac{V_0 \times [H_t] + V \times [H_A]}{V_0 + V} = A - \frac{V_0}{V_0 + V} \times (C + B + Si + P - Su - F + N + Sf)$$

d'où l'on tire facilement
$$V = \frac{V_0}{H_A - A} \times (A - C - B - Si - P + Su + F - N - Sf - H_t) \quad (11)$$

comme la mesure de $[H^+]$ se fait grâce à une électrode de verre, il est possible d'écrire

$$[H^+] = e^{\left(\frac{E_0 - E}{P_e}\right)} \quad (12)$$

E représente la différence de potentiel entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence (en mV).

E_0 est le potentiel standard de l'électrode (également en mV).

P_e est la pente de l'électrode.

A partir des couples potentiel-volume définissant chaque point du dosage expérimental, il est possible d'affiner certains paramètres par minimisation de la fonction:

$$U = \sum_{i=1}^N (V_i - V_c)^2$$

dans laquelle N est le nombre de couples potentiel-volume pris avant le point équivalent

V_i est le volume expérimental correspondant à la somme des $i^{\text{èmes}}$ premiers incréments

V_c est le volume calculé grâce à la combinaison des relations (11) et (12)

Un logiciel informatique analogue à celui mis au point au laboratoire (Ouddane *et al.*, 1988) permet d'exécuter le calcul d'affinement jusqu'à convergence. Nous avons choisi de réaliser l'affinement sur 4 paramètres (A_t , C_t , K_{2C} et E_0), la pente de l'électrode étant déterminée expérimentalement. La valeur de C_t ainsi trouvée, permet de calculer la concentration en carbonate libre (CO_3^{2-}) au pH de l'eau interstitielle pour chaque niveau des différentes carottes sédimentaires. Ce sont ces valeurs de concentration qui seront utilisées par la suite dans les calculs de saturation de minéraux carbonatés après corrections éventuelles dues à la formation de complexes.

3.3 Sédiments

3.3.1 Teneur en eau

La teneur en eau des sédiments est obtenue par différence de masse entre le sédiment humide (M_{SH}) et après séchage à 60° C jusqu'à poids constant (M_{SS}).

$$\text{Elle s'écrit donc : TE (\%)} = \frac{(M_{SH} - M_{SS})}{M_{SS}} \times 100$$

3.3.2 Granulométrie

La granulométrie est réalisée sur le sédiment brut à l'aide d'un granulomètre laser *Malvern*. L'échantillon est mis en suspension dans de l'eau pendant une durée minimale de 15 minutes avant l'acquisition du spectre. La lentille utilisée (focale de 300 mm) permet de mesurer des tailles de particules comprises entre 1,2 et 600 μm . Le calcul de la distribution des particules est basé sur une modélisation mathématique tenant compte de leur répartition polydisperse (selon plusieurs modes). Les différents paramètres statistiques calculés (mode, moyenne ...) ne sont pas toujours représentatifs des variations granulométriques observées (un faible pourcentage de grosses particules peut décaler fortement la moyenne sans que les propriétés globales du sédiment n'en soient pour autant modifiées). Nous avons donc préférentiellement utilisé comme variable représentative des variations granulométriques, le pourcentage de particules dont le diamètre moyen est inférieur à 68 μm .

3.3.3 Carbone organique

Le carbone organique (CO) est déterminé par un analyseur élémentaire *LECO CHNS 932*. L'échantillon (environ 1 mg de sédiment sec) est introduit dans une capsule d'étain que l'on place dans un four chauffé à 950 °C. L'utilisation d'un catalyseur (WO_3) permet d'obtenir une oxydation quantitative de la matière organique et inorganique. Les gaz de combustion (CO_2 , H_2O , SO_2 et N_2) sont séparés par des pièges et analysés par l'intermédiaire de détecteurs infrarouge ou catharométrique. Une première mesure autorise la détermination du carbone total (organique et minéral). Une deuxième mesure (après calcination à 430°C pendant 24 heures) nous donne la part que représente le carbone minéral.

La différence entre les deux mesures permet donc de calculer le pourcentage en masse de carbone organique par rapport au sédiment sec.

3.3.4 Minéralogie des argiles

L'identification du cortège argileux a été réalisée au Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de l'Université de Lille. La diffraction des rayons X est réalisée sur la fraction décarbonatée inférieure à 2 μ m du sédiment. La comparaison du spectre obtenu avec ceux réalisés après traitement (chauffage pendant 2h à 490°C, saturation dans l'éthylène-glycol) permet une détermination quantitative des minéraux argileux (Holtzapffel, 1985).

3.3.5 Analyse des métaux.

La détermination de la concentration totale des métaux présents dans le sédiment se fait après minéralisation de 200 mg d'échantillon par un mélange d'acides (HF, HNO₃, HCl) dans un bêcher en téflon. Le sédiment est tout d'abord attaqué par HF dilué (2 ml de HF + 10 ml d'eau). Après quelques heures, nous ajoutons 6 ml de HCl et 2 ml de HNO₃. L'échantillon est finalement évaporé à sec et repris par un mélange HCl-HNO₃ (3:1 v/v). L'analyse est ensuite réalisée par émission atomique (ICP-AES). Les résultats ont été validés par analyse de standards certifiés BCSS-1 et MESS-1 (tableau I-3).

élément	<i>MESS-1</i>		<i>BCSS-1</i>	
	valeur trouvée	valeur certifiée	valeur trouvée	valeur certifiée
V ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	101 \pm 6	72 \pm 17	113 \pm 7	93 \pm 5
Cr ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	57 \pm 4	71 \pm 11	102 \pm 6	123 \pm 14
Zn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	187 \pm 11	191 \pm 17	115 \pm 7	119 \pm 12
Mn ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	506 \pm 30	513 \pm 25	235 \pm 14	229 \pm 15
Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	26.9 \pm 1.6	25.1 \pm 3.8	23.6 \pm 1.4	18.5 \pm 2.7
Ca (mg.g^{-1})	4.59 \pm 0.28	4.81 \pm 0.46	5.33 \pm 0.32	5.43 \pm 0.53
Fe (mg.g^{-1})	28.5 \pm 1.7	30.5 \pm 1.8	30.7 \pm 1.8	32.9 \pm 1.0
Al (mg.g^{-1})	53.9 \pm 3.3	58.4 \pm 2.0	59.1 \pm 3.5	62.6 \pm 2.2
Mg (mg.g^{-1})	7.46 \pm 0.45	8.68 \pm 0.54	12.69 \pm 0.26	14.7 \pm 1.39
PO ₄ (mg.g^{-1})	1.71 \pm 0.10	1.95 \pm 0.19	1.88 \pm 0.10	2.06 \pm 0.21

Tableau I-3. Analyses de standards certifiés (4 attaques par standard).

3.3.6 Analyse des sulfures.

La mesure de la quantité de sulfures inorganiques présents dans le sédiment est basée sur :

- l'attaque du sédiment brut dans une enceinte placée sous gaz inerte qui va provoquer la formation de H₂S gazeux,
- le transport de H₂S ainsi libéré jusqu'à un piège de sel cuivrique,
- la détermination quantitative de CuS précipité dans le piège que l'on relie à la quantité de sulfures initialement présents dans le sédiment.

Pour cela, nous avons dû réaliser un montage permettant d'effectuer la réaction et l'ajout de réactifs sous gaz inerte (cf. annexe).

Nous avons utilisé un protocole d'attaque en deux temps qui sépare le soufre inorganique en deux fractions.

Une première attaque, réalisée par ajout de 40 ml de HCl 6M à température ambiante, libère les sulfures solubles à froid en milieu acide. Cette fraction, qualifiée d'AVS (Acid Volatile Sulfide) est principalement constituée de monosulfures de fer amorphes (troillite) et, dans une moindre mesure, de mackinawite et de greigite (Fe_3S_4). L'attaque par HCl à froid est souvent employée (Goldhaber *et al.*, 1977 ; Jorgensen, 1977 ; Aller, 1980a) avec une concentration d'acide variable d'un auteur à l'autre. Une étude comparative réalisée par Cornwell et Morse (1987) montre la sélectivité de l'attaque par HCl 6M qui solubilise la totalité des sulfures de fer amorphes et de la mackinawite.

Une deuxième attaque est ensuite effectuée sur le résidu de la première par ajout de chrome (II). Celui-ci est fabriqué par percolation d'une solution acide de chlorure de chrome (III) sur une colonne de Jones. Celle-ci est constituée d'un amalgame de zinc et de mercure qui permet la réduction préférentielle du chrome au lieu de la formation d'hydrogène que l'on aurait en absence de mercure (Charlot, 1961). A la différence de certains auteurs (Canfield *et al.*, 1986) qui synthétisent le chrome (II) à part et l'injecte au moment de chaque analyse, nous avons choisi de le préparer *in situ* (la colonne de Jones est connectée directement au réacteur). Ce procédé évite l'oxydation du chrome (II) par l'oxygène de l'air.

Le chrome (II) provoque la réduction des composés soufrés présents dans le sédiment à un degré d'oxydation supérieur à (-II). Cette fraction, souvent qualifié de CRS (pour Chromium Reducible Sulfide) contient essentiellement les sulfures insolubles à chaud, la pyrite (FeS_2) et le soufre élémentaire (S^0). Nous avons vérifié que, par cette attaque, nous ne réduisons pas les sulfates.

La vérification de la justesse de l'analyse s'est faite par comparaison des résultats obtenus par cette technique avec ceux donnés par l'analyseur élémentaire *LECO CHNS 932*. Nous avons pour cela utilisé un échantillon de pyrite minérale naturelle cristallisée. Les

résultats, regroupés dans le tableau I-4, montrent la cohérence des résultats obtenus par les deux méthodes.

	<i>valeur trouvée</i>	<i>valeur LECO</i>
S (% en masse)	40.6 ± 1.8	39.4 ± 2.6
nombre de mesures	6	4

Tableau I-4. Résultats comparés de l'analyse du soufre présent dans la pyrite.

4. Cadre de l'étude

4.1 Cadre géographique

La partie estuarienne du fleuve est comprise entre Le Havre et Vieux Port, limite maximale couramment admise (Avoine, 1981) de remontée des eaux marines (figure I-11). En aval du méandre de Tancarville, après une portion quasi linéaire orientée Est-Ouest, particulièrement exposée aux vents dominants (SW) et aux houles dominantes (NW) (Lafite, 1990), l'estuaire débouche sur la baie de Seine à travers trois chenaux (figure I-12), le principal étant le chenal de navigation. La baie est délimitée à l'est par les côtes de la Manche, au sud par celles du Calvados et au nord-est par le cap de La Hève. Elle est en partie abritée de l'onde de marée de l'Atlantique par le Cotentin, mais le marnage reste important, à savoir plus de 7 mètres en vive-eau (Le Floch, 1961).

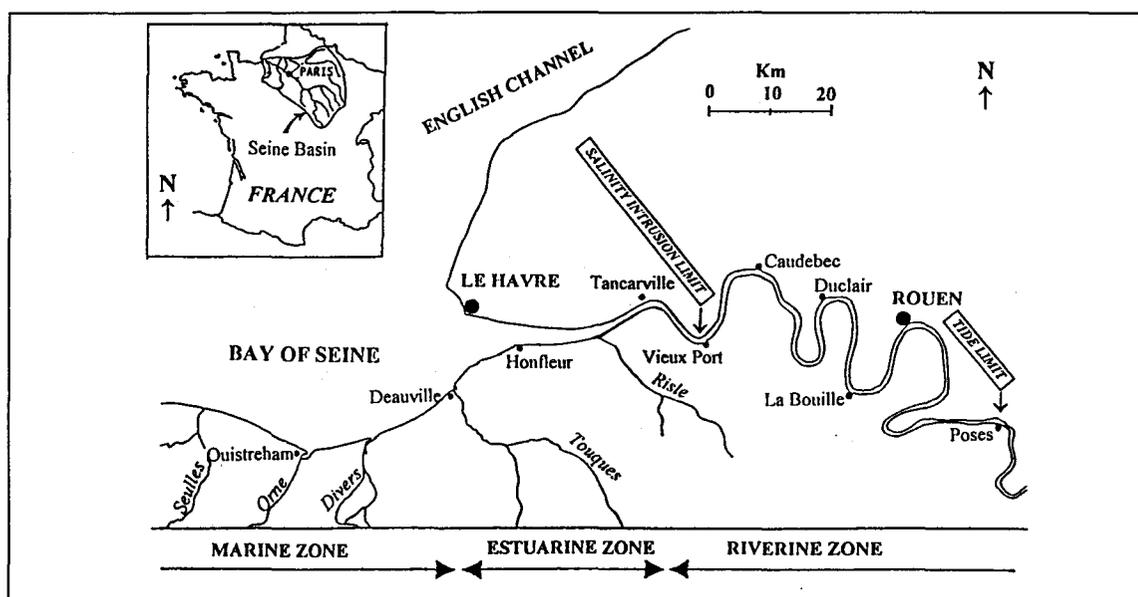


Figure I-11. Limite de l'intrusion saline et de la marée dynamique (Ouddane, 1990).

La morphologie actuelle de l'estuaire résulte d'importants travaux d'aménagement réalisés depuis la fin du 19^{ème} siècle ayant notamment conduit à l'endiguement du chenal de navigation. Le comblement progressif de l'estuaire souligné par Avoine dans les années 80 s'avère réel et relativement conséquent avec un tonnage annuel moyen de 5,7 millions de m³

(Avoine *et al.*, 1996). De plus, ces auteurs rapportent le déplacement des chenaux secondaires (Nord et Sud) au cours de ces 25 dernières années, ce qui confirme le caractère très évolutif de la partie aval de l'estuaire qui conduit à s'interroger sur la validité actuelle de conclusions relatives à des observations anciennes.

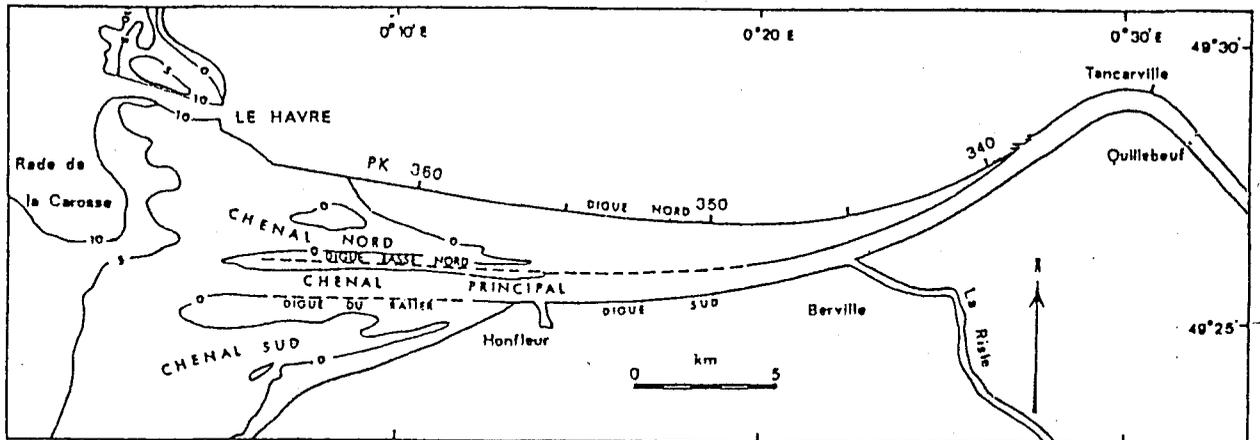


Figure I-12. Carte bathymétrique de l'estuaire de la Seine (Marin, 1988).

4.2 Caractéristiques hydrodynamiques

Au sein de l'estuaire, les masses d'eau sont soumises à l'action contraire de deux phénomènes d'intensités variables : l'écoulement du fleuve et les courants de marée. Le mouvement résultant est donc directement dépendant du débit du fleuve et du coefficient de marée, l'importance de chaque paramètre évoluant de façon cyclique au cours de l'année avec des périodes différentes. Les valeurs de débits du fleuve mesurées à Poses pour la période 1993-1995 montrent (figure I-13) des variations importantes selon des cycles saisonniers crucétiage.

Les cycles dûs à la marée relèvent de deux périodes, une semi-diurne (pleine mer-basse mer) et l'autre bi-mensuelle (vive eau - morte eau). Dans la baie de Seine, la faible profondeur rencontrée provoque la déformation de l'onde de marée qui conduit à une différence de durée entre le flot et le jusant. Ceci se trouve accentué dans l'estuaire où la dissymétrie engendrée par le phénomène d'étranglement se surimpose à celle provoquée par la faible profondeur. Ces processus conduisent donc, outre une durée de flot bien inférieure à celle du jusant, à une diminution progressive du marnage d'aval en amont (Ippen, 1966).

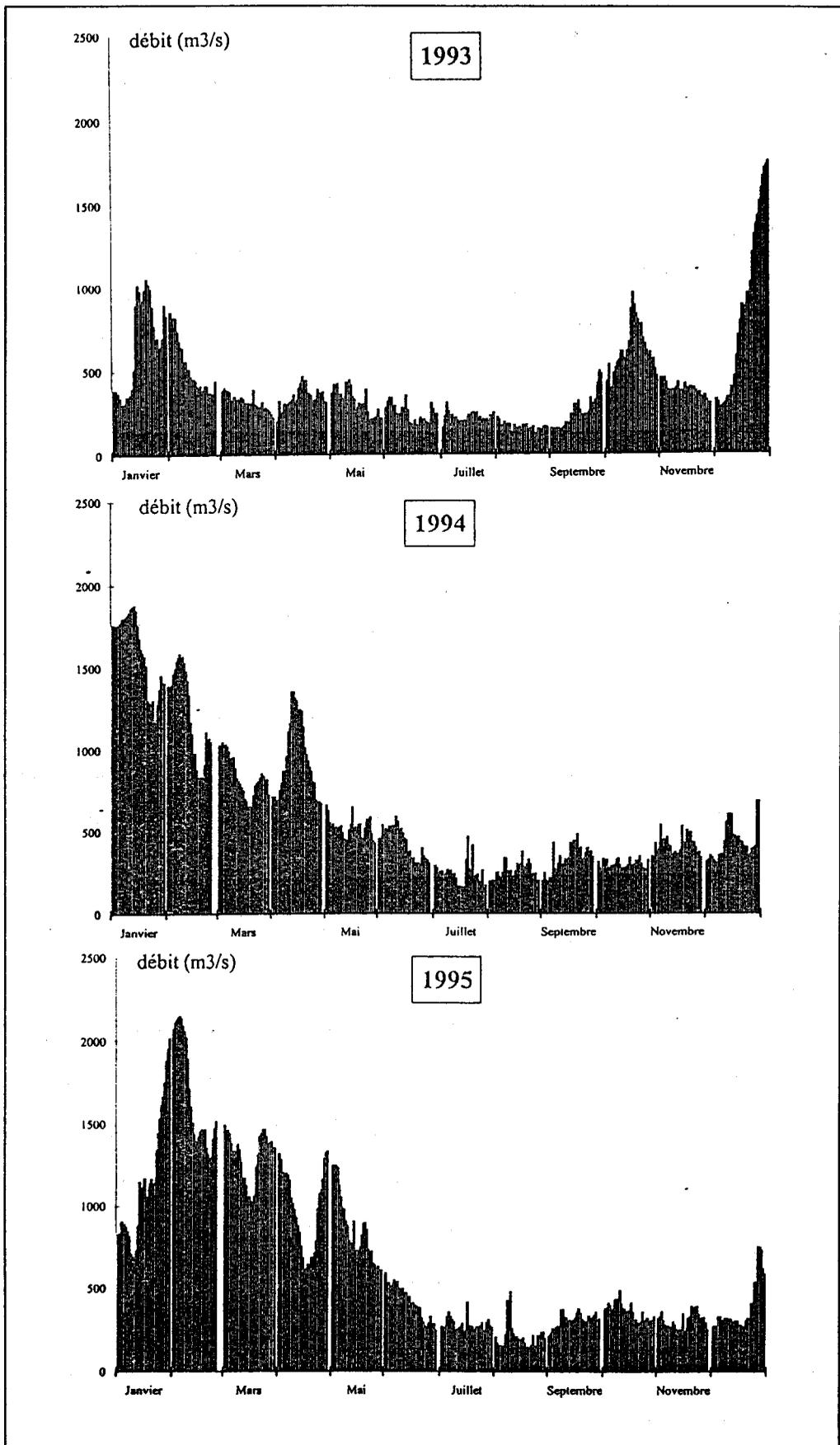


Figure I-13. Variation du débit fluvial mesuré à Poses de 1993 à 1995.

Néanmoins, l'influence de la marée dynamique est encore sensible au barrage de Poses situé à 160 km de l'embouchure, avec un marnage de quelques décimètres (figure I-11).

L'estuaire de la Seine est donc de type macrotidal et possède, suivant les conditions de débit et de marée, un gradient vertical de salinité dont la position et l'étendue sont fortement variables (Avoine, 1981). Malgré ce phénomène, la circulation résiduelle semble se faire vers l'aval pour toute la colonne d'eau dans le chenal Nord et dans le chenal de navigation. Le chenal Sud présente le comportement inverse, puisque la circulation résiduelle y est préférentiellement orientée vers l'amont. La circulation étagée des eaux ne se produisant que pour des périodes durant lesquelles le gradient de salinité est le plus fort (crues de morte eau).

4.3 Dynamique sédimentaire

La dynamique des dépôts sédimentaires est fortement dépendante de celles des particules en suspension. Au sein de l'estuaire de la Seine se forme une zone de très forte turbidité (bouchon vaseux) dont l'étendue et la position géographique découlent des conditions hydrodynamiques. Le processus de formation du bouchon vaseux semble surtout dépendant de phénomènes tidaux (Brenon et Le Hir, 1996), le gradient de densité pouvant le modifier en certaines occasions.

Il constitue un important stock mobile de sédiments fins, plutôt d'origine continentale (Dupont *et al*, 1996), qui est susceptible de décanter lors des étales, principalement celle de pleine mer (Avoine, 1981). Avoine a ainsi calculé que pour des conditions d'étiage en vive eau, la masse de sédiments en suspension dans le chenal de navigation peut varier de 30 à 430 mille tonnes au cours d'un cycle de marée. Cette masse turbide qui est périodiquement expulsée dans la baie pour certaines conditions particulières (à basse mer en période de crue), joue un rôle très important dans les échanges eaux-particules au sein de l'estuaire (Boust, 1981 ; Ouddane, 1990). Dans le chenal de navigation, le dragage et l'effet de chasse provoqué par l'endiguement limite notablement le dépôt, qui semble surtout s'accumuler à l'embouchure et sur la vasière nord. Ces dépôts sont susceptibles d'être fréquemment remaniés lors d'événements brutaux (fortes crues, houles, tempêtes...), et la connaissance de leur comportement à long terme reste fortement énigmatique.

Toutefois, un simple calcul montre que l'apport total de matière solide transportée par le fleuve est insuffisant en regard de la quantité annuelle déposée dans l'estuaire (Avoine, 1981). Il semble donc qu'une bonne partie du matériel déposé dans le bas estuaire soit d'origine étrangère au fleuve.

Néanmoins, quelle que soit l'origine des particules ayant conduit à l'établissement d'une colonne sédimentaire, il importe de caractériser au mieux les processus chimiques affectant les particules après leur dépôt (diagenèse) dans cet environnement estuarien très perturbé.

CONCLUSION

Nous venons de voir, à travers ce chapitre, l'importance des modifications qui peuvent affecter les particules en suspension après leur dépôt. L'état de confinement qui devient le leur des suites de la sédimentation, ajouté à l'intense activité de dégradation de la matière organique sont susceptibles d'entraîner le développement plus ou moins rapide de conditions très réductrices à l'intérieur du sédiment. Ce phénomène, qui affecte fortement la distribution du fer et du manganèse entre la phase solide et la phase dissoute, peut par la même occasion modifier considérablement la répartition de polluants adsorbés sur les phases oxydées de ces métaux.

Si ces processus sont globalement assez bien définis dans certains environnements, il ressort de toutes les études, qu'ils sont en même temps étroitement dépendants des conditions hydrosédimentaires. Dans l'estuaire de la Seine, la principale caractéristique de la dynamique sédimentaire concerne évidemment le caractère très chaotique de l'accumulation des dépôts. Il ressort en effet que la sédimentation se fait de façon très irrégulière avec alternance de cycles d'érosion et de dépôt à court terme (cycle tidal) mais aussi pour des périodes plus longues (vive eau-morte eau et surtout crue-étiage). Les périodes de temps induites par ces variabilités sont des paramètres fondamentaux qu'il convient de garder en mémoire pour la suite de l'étude. Une des conséquences importantes de cette situation est qu'il sera extrêmement difficile de connaître l'intervalle de temps que représentera une colonne sédimentaire puisque le taux de sédimentation sera intimement lié à la position qu'occupe le moment de prélèvement dans les cycles de variabilité sédimentaire évoqués précédemment.

CHAPITRE 2

CARACTERISATION CHIMIQUE

DES SEDIMENTS ET

DE L'EAU INTERSTITIELLE

Introduction

Le sédiment est un milieu complexe, siège de cycles biogéochimiques variés. Il est important, si l'on veut connaître le rôle qu'il peut jouer dans les processus de stockage, de recyclage ou de transfert de contaminants, d'avoir des notions les plus précises possible des mécanismes qui lui sont propres. Mener à bien cette entreprise signifie caractériser l'état dans lequel il se trouve, et tenter de cerner les tendances évolutives qui risquent d'être les siennes sous l'action des contraintes permanentes du milieu environnant.

Pour ce faire, nous allons caractériser, de façon très générale tout d'abord, puis de manière plus précise ensuite, la nature physico-chimique de la phase solide composant les différentes colonnes sédimentaires échantillonnées au long de l'estuaire de la Seine. Nous étudierons ensuite en détail les évolutions de la composition de l'eau interstitielle en fonction de la profondeur. Cette procédure nous permettra de mettre en évidence des comportements particuliers de quelques espèces en relation avec les modifications physico-chimiques intervenant au cours de l'enfouissement. Nous terminerons enfin par une estimation de l'importance que peut avoir ce compartiment sur le stock de fer et de manganèse transitant dans l'estuaire.

1. ETUDE DE CAROTTES SEDIMENTAIRES

Dans la partie qui va suivre, nous représenterons généralement pour chaque carotte l'évolution des paramètres en fonction de la profondeur, ce qui permettra de tracer des profils de concentration.

Il est important de noter que les valeurs des concentrations mesurées dans l'eau interstitielle ou le sédiment représentent des valeurs moyennes de l'ensemble de la tranche. Par contre, les résultats obtenus au moyen d'électrodes (pH, Eh et oxygène) sont des valeurs discrètes puisque la mesure est effectuée de façon ponctuelle directement dans le solide.

1.1 Prélèvements

1.1.1 Localisation géographique

Nous avons prélevé cinq carottes sédimentaires sur une période comprise entre octobre 1993 et avril 1995. Nous avons sélectionné trois sites répartis sur l'ensemble de l'estuaire (figure II-1) de façon à couvrir un gradient de salinité qui s'étend de 0,1 à 30 PSU. Le choix des sites a également été conditionné par la nécessité de trouver des sédiments vaseux de nature comparable. Dans le cas de prélèvement en milieu subtidal, une campagne de prospection a donc été réalisée au moyen d'une benne et a permis la localisation de zones adéquates.

Les carottes ont généralement été dénommées en fonction de leur lieu d'origine et de la date à laquelle a été effectué le prélèvement (tableau II-1). Les trois carottes provenant de la vasière nord ont été prélevées à pied au moment de la basse mer, alors que les deux autres ont été prises dans des zones immergées (profondeur comprise entre 3 et 10 mètres) par l'intermédiaire d'un carottier boîte de type REINECK.

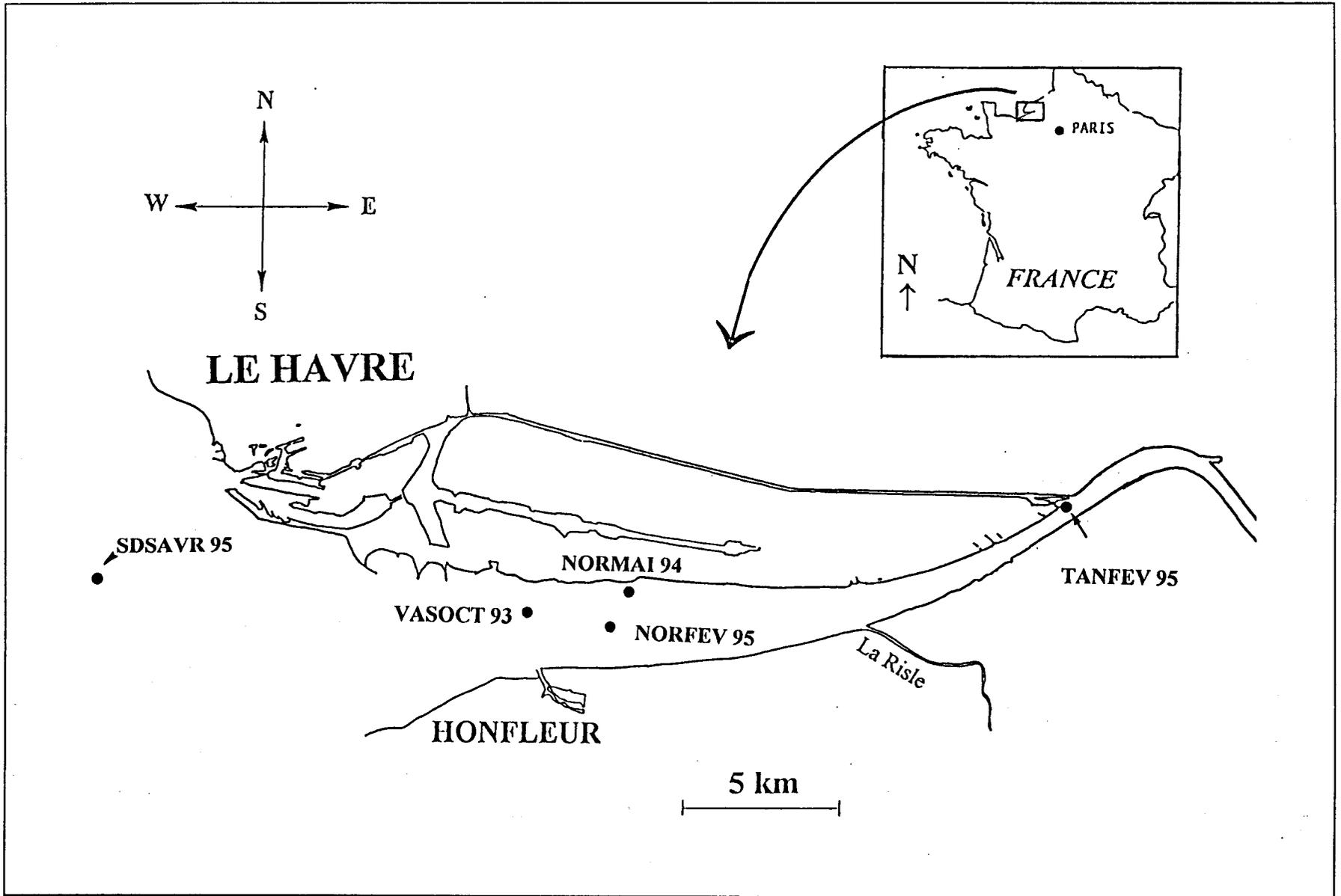


Figure II-1. Localisation des différents points de prélèvement.

1.1.2 Conditions hydrodynamiques

L'ensemble des données concernant les conditions hydrodynamiques (débit du fleuve, coefficient de marée) sont regroupées dans le tableau II-4 pour chaque point de prélèvement.

Lieu de prélèvement	Date	hauteur d'eau	Coefficient de marée	Débit (m ³ .s ⁻¹)	Nom de la carotte
Vasière Nord	26.10.93	émergée	57	604	Vasoct93
Pont de Normandie	16.05.94	émergée	62	544	Normai94
Pont de Normandie	04.02.95	émergée	85	2147	Norfev95
Tancarville	04.02.95	3 m	85	2147	Tanfev95
Rade de la Carosse	06.04.95	16 m	55	1189	Sdsavr95

Tableau II-1. Principales caractéristiques des points de prélèvement.

Les carottes Vasoct93 et Normai94 ont été prélevées en marée de morte eau alors que la Seine avait un débit proche de la moyenne annuelle. Ces conditions hydrodynamiques correspondent donc à une période beaucoup plus calme que dans le cas de la carotte Sdsavr95. Pour les carottes Norfev95 et Tanfev95, les perturbations seront sans doute plus importantes, puisqu'elles ont été prélevées lors d'une forte crue avec une marée de plus forte amplitude.

1.2 Principales caractéristiques sédimentologiques

En règle générale, les carottes mesurent entre 25 et 30 cm de long, sauf la carotte Sdsavr95 pour laquelle la hauteur de sédiment prélevé n'excède pas 10 cm. Le découpage de chaque carotte en tranches d'épaisseurs variables suivant la profondeur (1 cm, 1,5 cm puis 2 cm) a conduit à l'obtention d'un nombre différent de tranches suivant les hauteurs de sédiments carottées (16 pour Vasoct93, Norfev95 et Tanfev95; 14 pour Normai94 et 10 pour Sdsavr95). Le pas d'échantillonnage choisi résulte donc d'un compromis entre l'augmentation de la définition verticale et la minimisation du nombre d'échantillons. Les carottes sont

constituées de vases fines de teinte gris-marron à noire suivant les conditions plus ou moins réductrices du milieu.

Les analyses radiographiques de carottes prélevées simultanément par P. Lesueur à proximité des points Norfev95 et Sdsavr95 montrent des alternances inframillimétriques de vases et de sables (Avoine *et al.*, 1996).

1.2.1 Minéralogie des argiles

L'analyse minéralogique des argiles, réalisée au Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de l'Université de Lille, ne permet pas d'observer de différences notables de répartition suivant les sites de prélèvement. L'illite et la kaolinite représentent environ 20 à 30 % chacune, le composant majoritaire du cortège argileux étant constitué d'interstratifié (illite-smectite). Les carottes Vasoct93 et Normai94 montrent la présence de chlorite (5%) à de faibles teneurs. L'observation au microscope polarisant de lames minces de sédiment révèle parfois la présence de glauconite. Pour les carottes Tanfev95, Sdsavr95 et Norfev95, la proportion de minéraux argileux par rapport à la roche totale est respectivement de 4,9, 8,6 et 7,2 %.

1.2.2 Granulométrie

L'évolution des valeurs de pourcentage de particules dont la taille est inférieure à 68 μm (figure II-2) révèle que les carottes sont majoritairement composées de vases fines (à l'exception de la carotte Vasoct93). Les profils granulométriques des carottes Normai94 et Sdsavr95 sont très réguliers et ne montrent pas d'évolution marquée avec la profondeur ce qui souligne la grande homogénéité verticale des différentes colonnes sédimentaires. La base de la carotte Norfev95 semble plus grossière avec une légère alternance dans les tailles de particules.

La carotte Vasoct93 est vraiment singulière, puisqu'elle présente un profil granulométrique que l'on peut décomposer en 3 parties. Si la proportion globale de particules fines est relativement importante en surface et jusqu'à environ 8 cm, il apparaît un lit de particules plus grossières entre 8 et 18 cm correspondant à une couche délimitée de sable entre deux épaisseurs de vases.

Toutefois, il faut tout de même remarquer que même si les dépôts semblent relativement monotones à l'échelle des découpages effectués dans les carottes, une étude détaillée (Avoine *et al.*, 1996) montre une extrême variabilité des faciès qui présentent souvent des traces de litages d'épaisseurs variables.

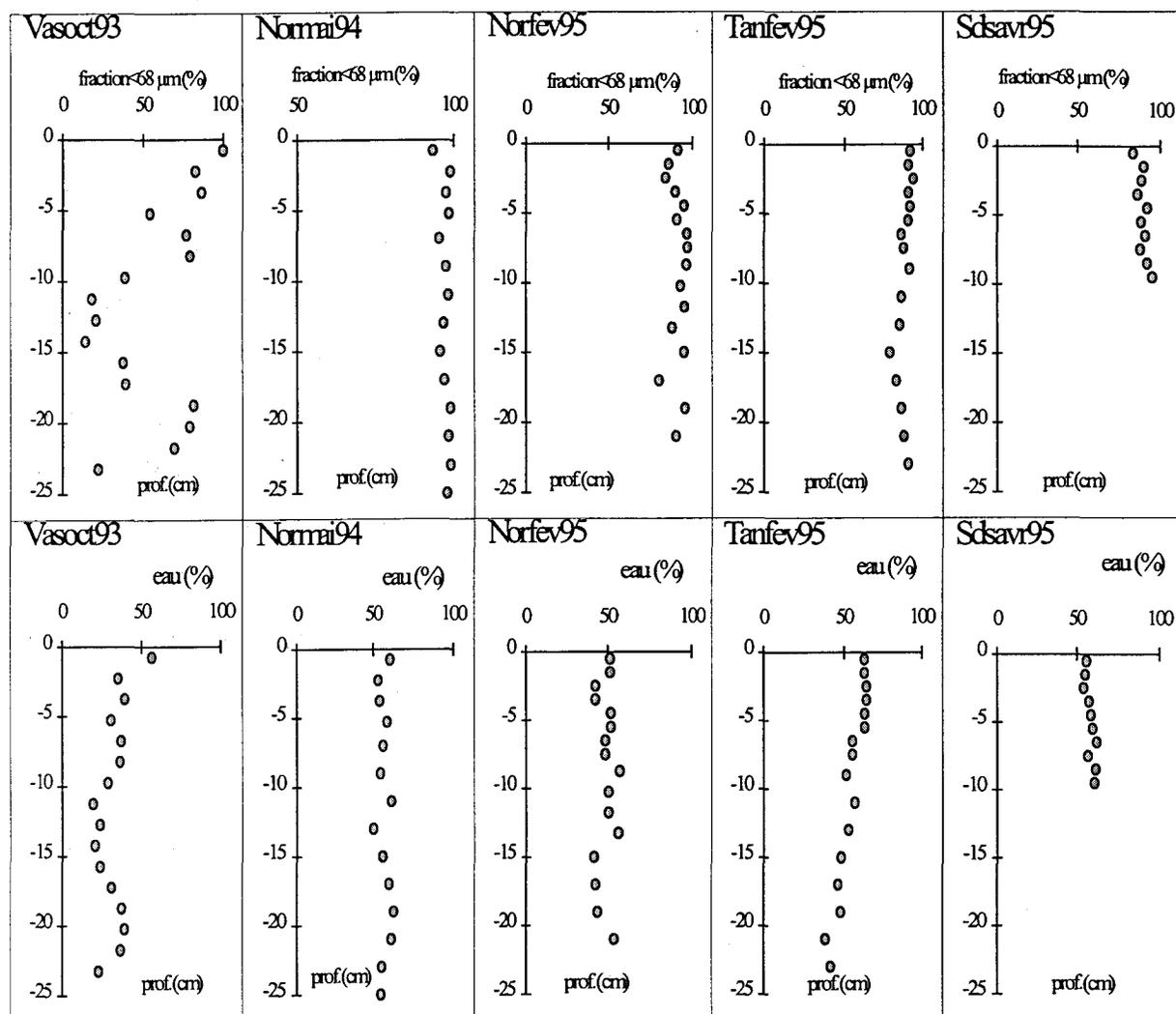


Figure II-2. Evolution du pourcentage de fraction fine et de la teneur en eau.

1.2.3 Teneur en eau

La carotte Vasoct93 présente des teneurs en eau plus faibles que les autres carottes, ceci en grande partie à cause des différences de granulométrie constatées plus haut. Les valeurs passent d'environ 50 % à moins de 20 % par endroit.

Les carottes Normai94, Norfev94 et Sdsavr95 contiennent entre 45 et 60 % d'eau sur toute leur hauteur, sans qu'il soit possible de dégager une tendance de variation. Par contre, la carotte Tanfev95 qui contient à peu près 60 % d'eau près de l'interface eau-sédiment semble montrer un gradient traduisant un appauvrissement en eau avec la profondeur. Ce phénomène, ici très léger, témoigne en fait d'une légère compaction de la colonne sédimentaire sous le poids de nouvelles couches déposées.

1.2.4 Aluminium

Les valeurs d'aluminium particulaire sont portées sur la figure II-15 en fonction de la profondeur pour chaque carotte. Les ordres de grandeurs sont les mêmes pour tous les sites, de 20 à 40 mg.g⁻¹, avec localement quelques valeurs plus fortes pour la carotte Tanfev95 (jusqu'à 56 mg.g⁻¹). Ces valeurs sont tout à fait du même ordre de grandeur que celles obtenues sur le même site par d'autres auteurs (Boust, 1981 ; Marin 1988). L'aluminium, qui est généralement considéré comme un marqueur de la phase argileuse, varie dans les carottes de façon semblable à la granulométrie, mais constitue un indicateur plus sensible. En effet, alors que dans la carotte Norfev95 la granulométrie n'évolue que très peu avec la profondeur, l'aluminium montre une hétérogénéité marquée à partir d'environ 8 cm.

En fait, les deux grandeurs sont complémentaires en ce sens que la granulométrie nous renseigne sur les modifications de distribution de taille de particules, alors que l'aluminium nous indique les fluctuations de la fraction aluminosilicatée, laquelle est généralement constituée de particules très fines.

1.2.5 Carbone Organique Total (C.O.T.)

Le COT ne montre pas de variation ordonnée avec la profondeur (figure II-3), la majorité des différences observées étant attribuables aux fluctuations granulométriques. Les teneurs, comme dans le cas de l'aluminium, sont aussi du même ordre de grandeur que celles évoquées lors d'études précédentes (Boust, 1981 ; Marin 1988). Les valeurs s'échelonnent en moyenne de 1,5 à 3,5 % dans l'estuaire, et semblent un peu plus faibles dans la baie (carotte Sdsavr95). De telles valeurs sont caractéristiques des milieux continentaux qui sont plus riches en matière organique.

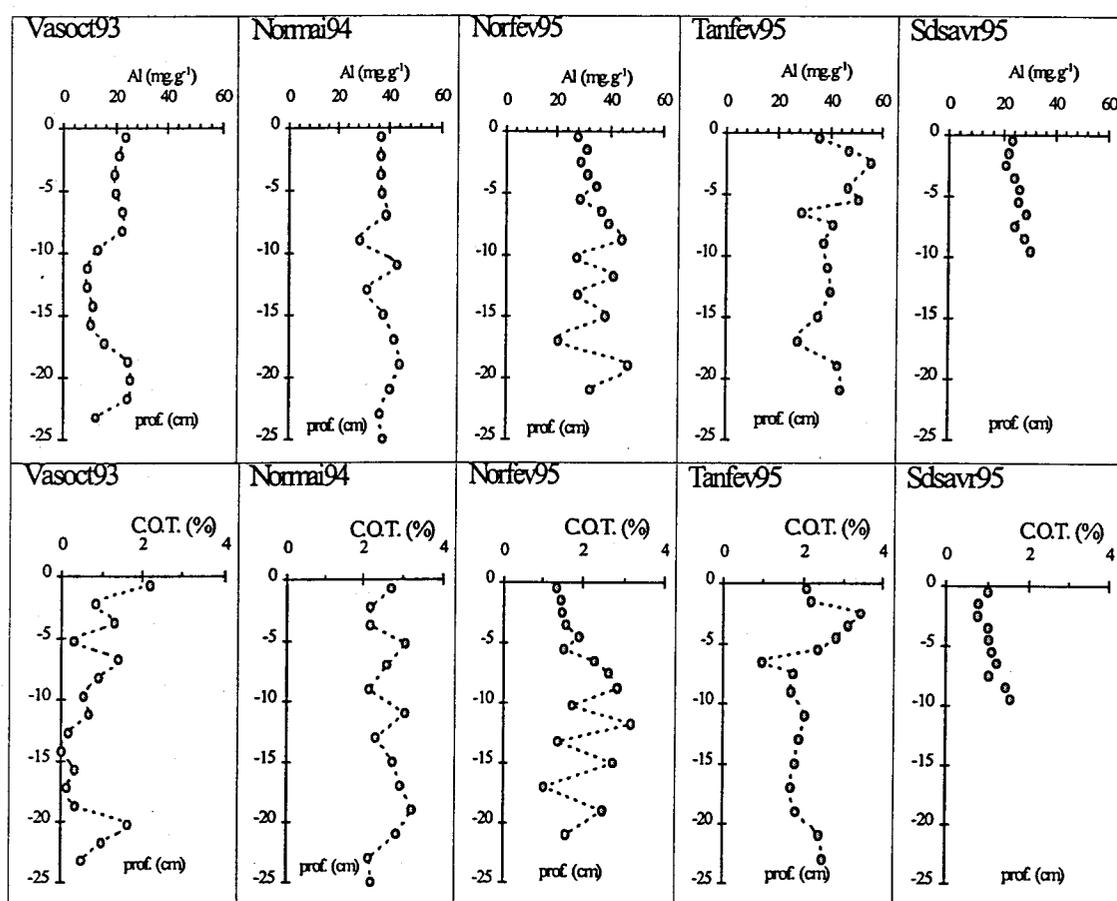


Figure II-3. Evolutions des teneurs en aluminium particulaire et en COT.

Ces valeurs élevées de carbone organique vont avoir une incidence directe sur les processus de diagenèse. En effet, lorsque la fraction de carbone organique est importante, la quantité de carbone organique facilement dégradable est toujours en excès et ne constitue pas le facteur limitant des phénomènes diagénétiques. En conséquence, on n'observe pas de diminution des teneurs en COT avec la profondeur, ces concentrations restant sensiblement

les mêmes que celles reportées pour les matières en suspension (Motamed et Texier, 1996). Il s'avère donc que la fraction consommée est négligeable, ce qui conduit à un phénomène de préservation apparente du carbone organique (Canfield, 1994).

1.2.6 Carbonates

Les teneurs en carbonates sont calculées à partir de la mesure du carbone inorganique qui est déduite de la mesure du carbone total. Les valeurs observées (figure II-4) sont relativement stables suivant la profondeur et suivant les sites. Dans la Gironde, ces valeurs peuvent atteindre des niveaux beaucoup plus bas. El Ghobary (1983) trouve en moyenne 15 % dans la baie de Marennes Oléron, de 7 à 8 % dans l'estuaire de la Gironde et 10 % dans la vasière ouest. Les valeurs élevées de l'estuaire de la Seine (de l'ordre de 30 à 35 %) trouvent leur explication dans le cadre géologique particulier de la vallée de la Seine à forte dominance calcaire. Cette constatation est d'une importance toute particulière pour appréhender le comportement de métaux (tel le manganèse) ayant dans cet environnement une forte affinité pour la fraction carbonatée.

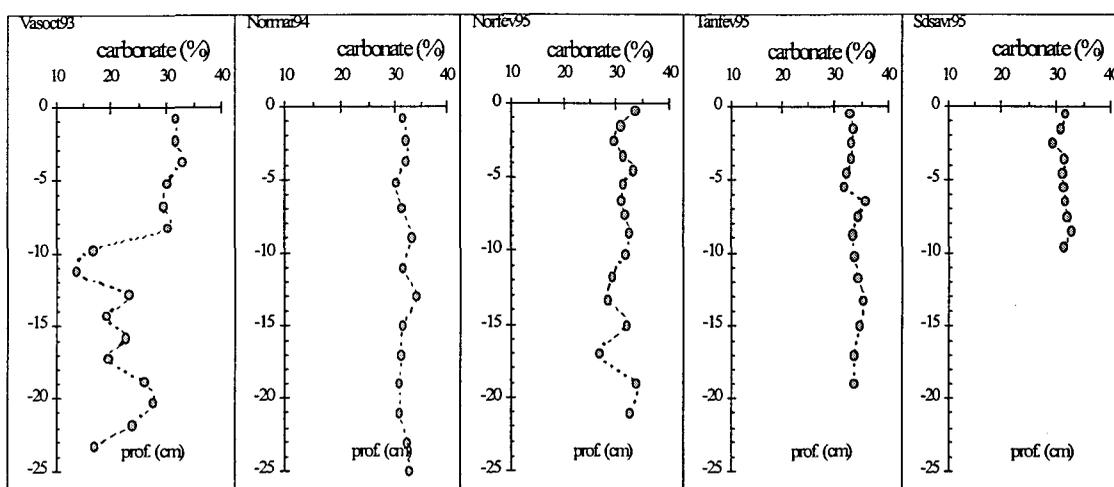


Figure II-4. Teneurs en carbonates.

1.2.7 Conclusion de l'étude des caractéristiques générales de la phase solide

L'ensemble des paramètres rapportés montrent une homogénéité certaine des carottes Normai94, Tanfev95 et Sdsavr95. Toutefois, il ne faut pas oublier que la constance de certaines observations à l'échelle de notre pas d'échantillonnage, peut parfaitement masquer des disparités importantes s'établissant sur une échelle inférieure (microstratification).

La carotte Norfev95, qui est relativement stable et semblable aux trois autres dans sa partie supérieure révèle la présence de niveaux plus perturbés à partir d'environ 10 cm.

La carotte Vasoct93 présente un faciès en trois parties. Nous observons en effet pour cet échantillon, la présence d'une couche sableuse d'environ 10 cm d'épaisseur entourée de deux couches de vase. Cette particularité, pouvant engendrer une circulation d'eau préférentielle suivant un axe perpendiculaire à celui du prélèvement, limitera fortement l'intérêt de l'étude de l'eau interstitielle dans le cas de cette carotte.

Les caractéristiques lithologiques des sédiments composant ces colonnes sédimentaires ne présentent pas de différences notables. Elles reflètent une origine probablement très proche, et cela ne constituera pas un facteur explicatif de singularité lors de l'interprétation de modifications diagénétiques. Nous allons voir maintenant si ces constatations sont aussi vérifiées dans le cas des teneurs en métaux.

1.3 Les métaux dans la phase solide

Nous avons reporté pour toutes les carottes, les variations de la concentration de chaque métal en fonction de la profondeur (figures II-5 à II-9). Il y a peu d'évolutions spatiales des teneurs sauf dans le cas de la carotte Sdsavr95 dont les valeurs sont systématiquement plus faibles. La carotte Vasoct93 se singularise nettement, mais les modifications observées résultent seulement de fluctuations granulométriques. La fraction fine est en effet plus chargée en éléments métalliques, ne serait-ce qu'en raison d'une plus grande surface spécifique qui génère une capacité d'adsorption plus importante.

Les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur que celles déterminées lors d'études précédentes (Boust, 1981 ; Ouddane, 1990). Elles sont de plus tout à fait semblables à celles des matières en suspension.

L'élément important qui concerne la totalité des échantillons, provient de l'absence de gradients verticaux de concentration. Les processus diagenétiques restent donc invisibles au seul examen des teneurs totales de chaque espèce. Ce phénomène peut indiquer que seule une faible proportion du métal total est mobilisée, ou alors que les réactions de solubilisation sont rapidement compensées par des réprécipitations ou des réadsorptions.

Les métaux traces semblent particulièrement bien corrélés avec le fer et l'aluminium. Cela semble être également le cas pour le magnésium et le phosphore. Les valeurs du calcium et du strontium se démarquent parfois des autres (Norfev95, Vasoct93) mais sont liées entre elles. Ces deux composés sont en effet majoritairement présents dans la phase solide sous forme de carbonates.

Nous retrouvons dans le cas de la carotte Norfev95 le caractère relativement hétérogène de la base de la carotte qui avait été préalablement mis en évidence lors de l'examen des valeurs de carbone organique et d'aluminium

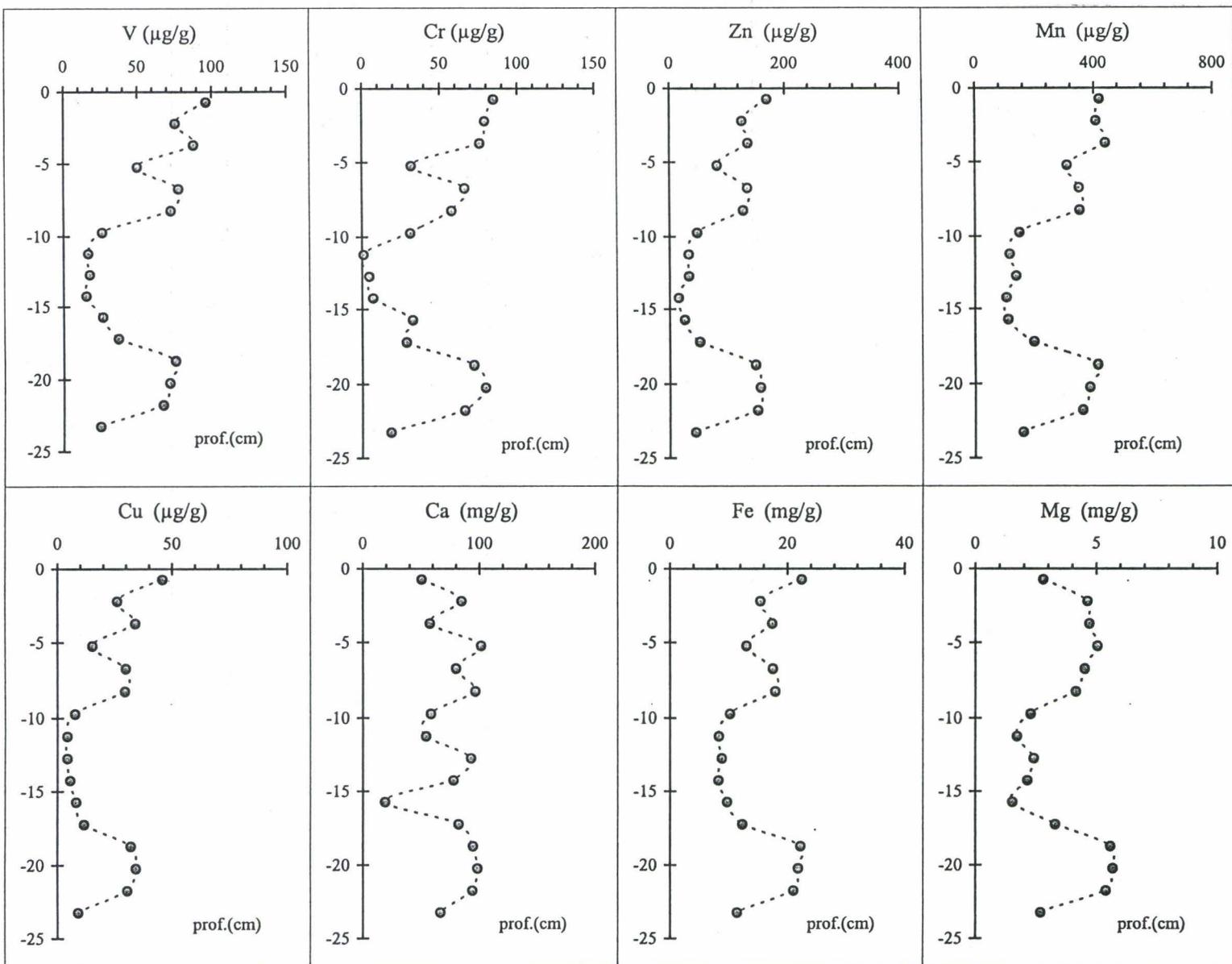


Figure II-5. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Vasocut93.

Figure II-6. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Normai94.

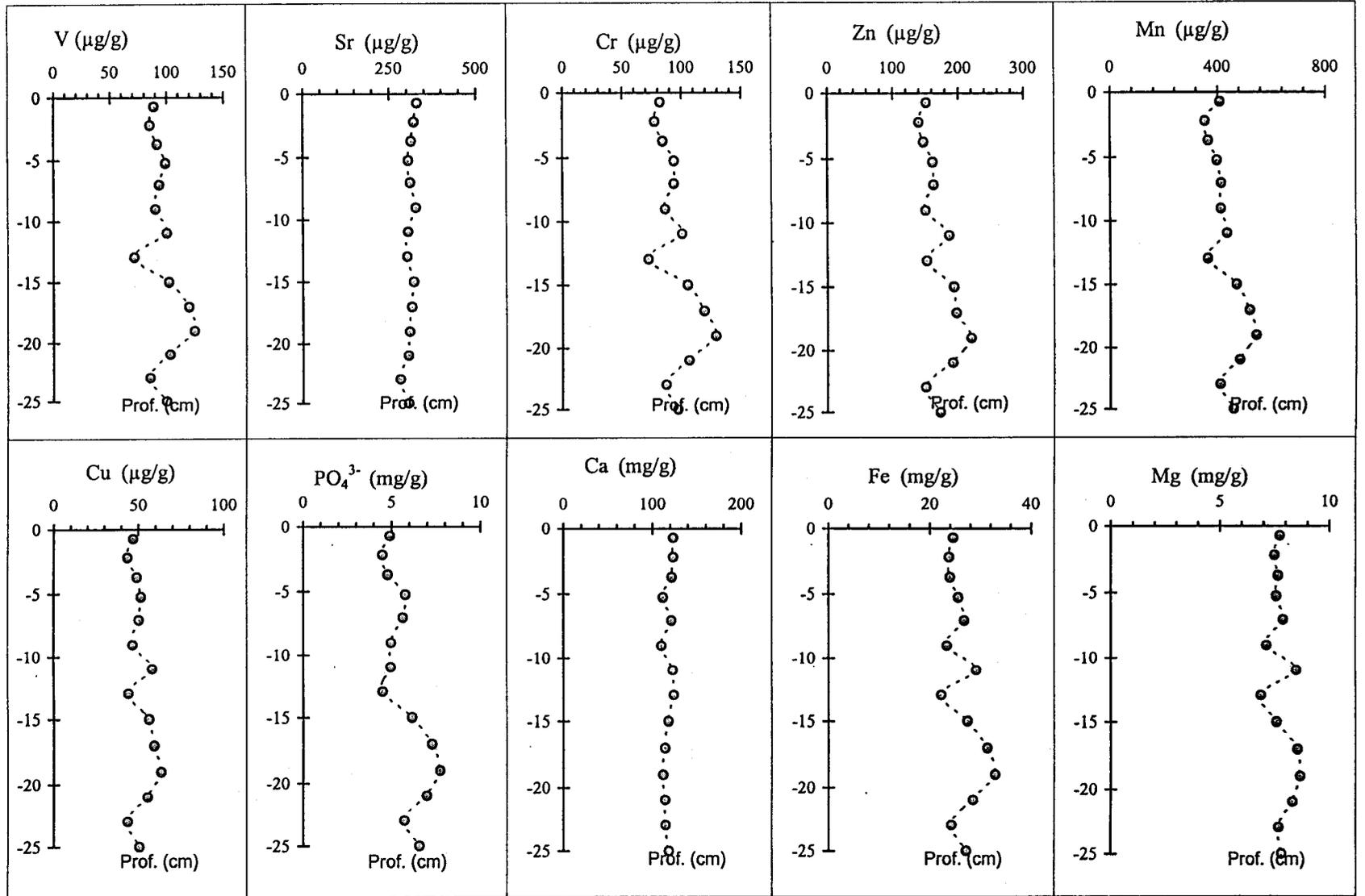
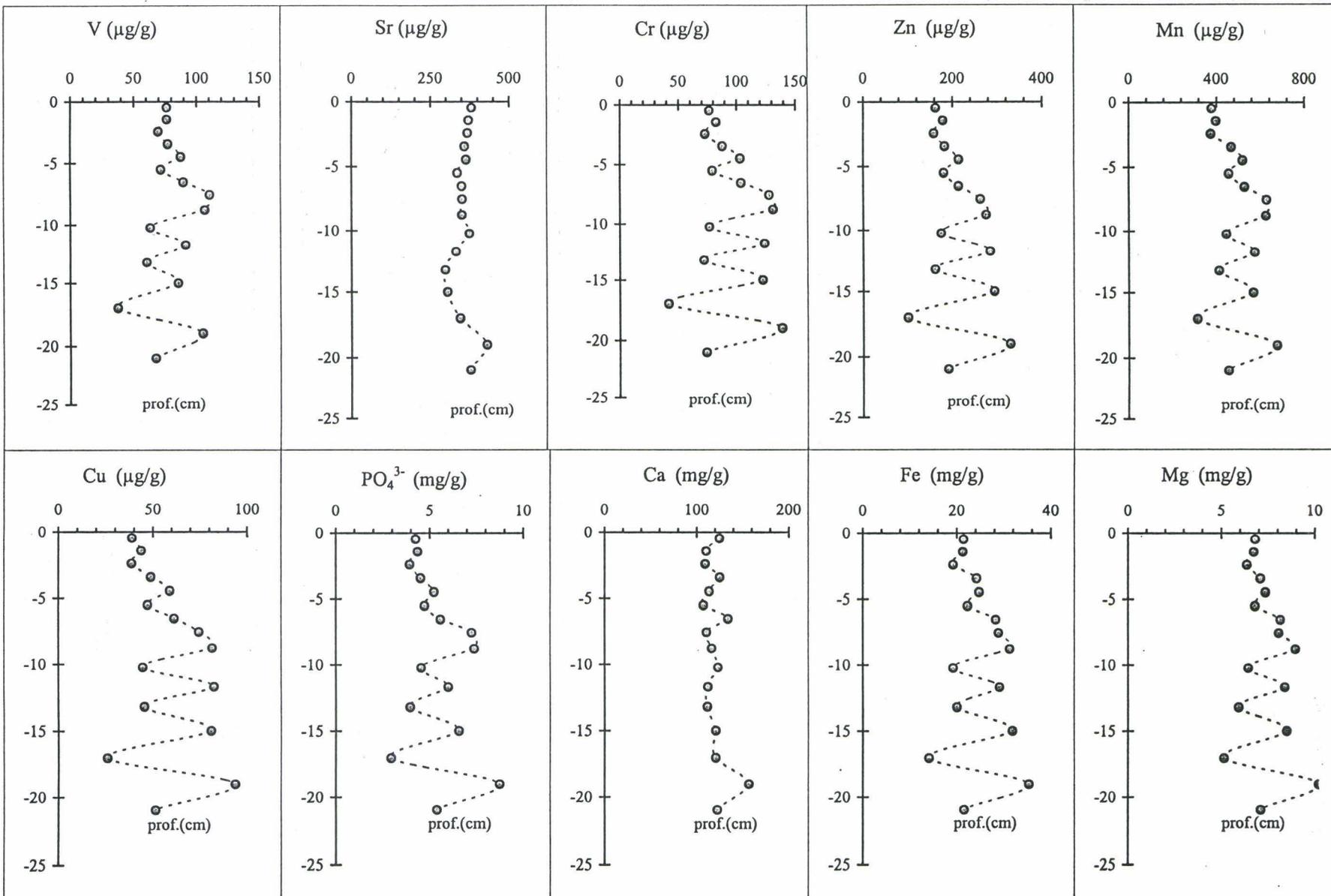


Figure II-7. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Norfev95.



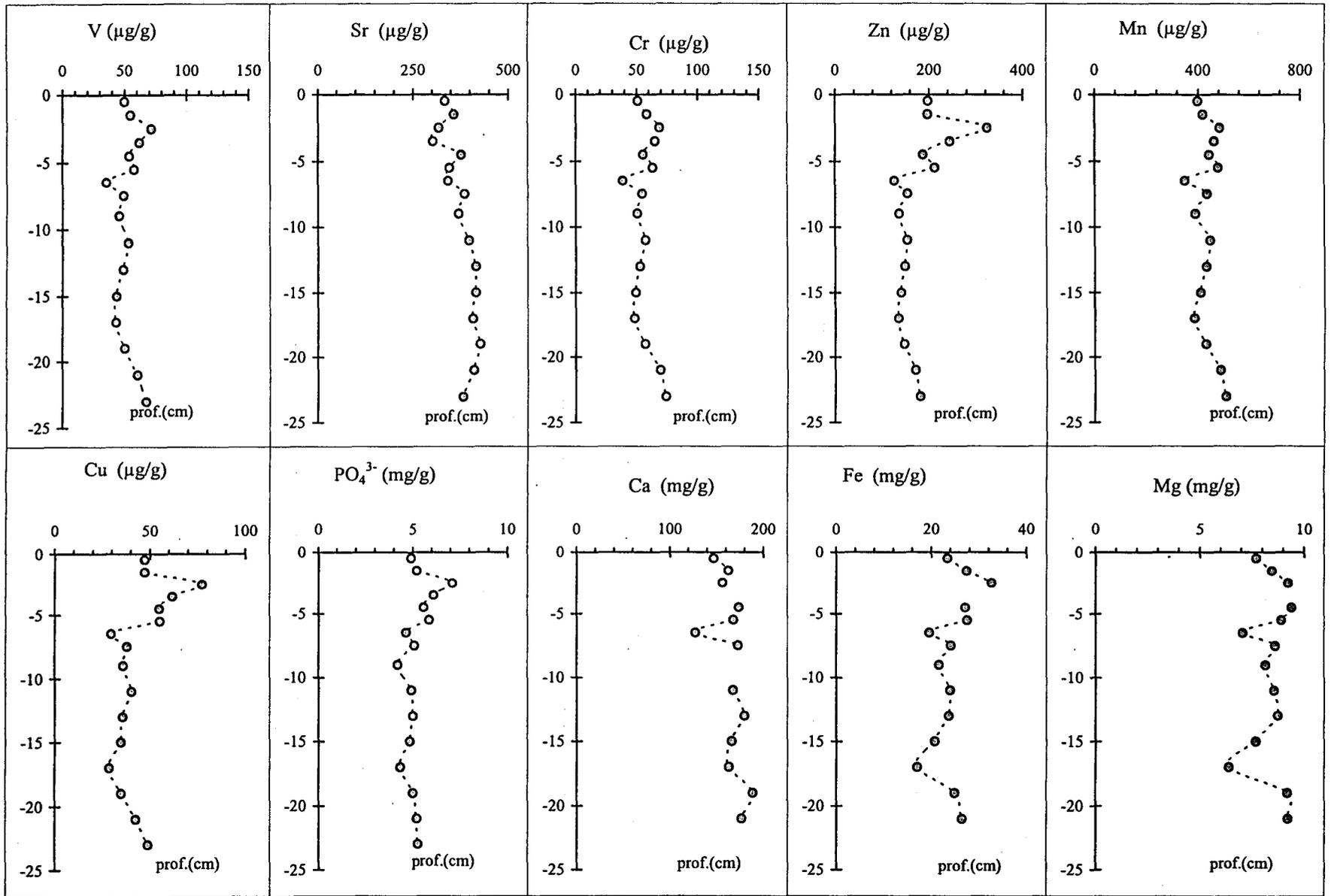


Figure II-8. Profils de concentration des éléments particulaires de la carotte Tanfev95.

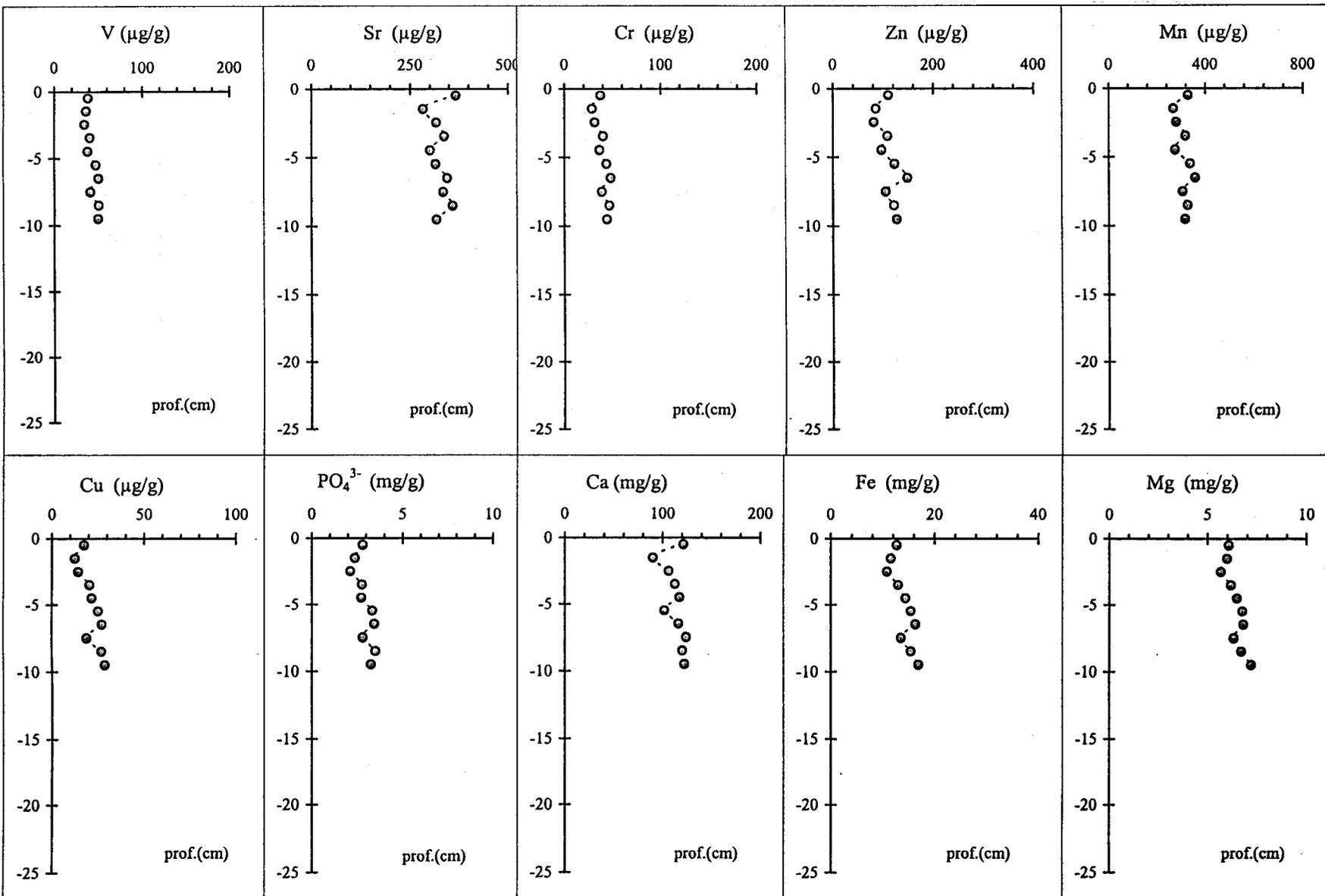


Figure II-9. Profils de concentration des éléments particulaires de la carotte Sdsav195

1.4 Evolution des paramètres physico-chimiques

1.4.1 Oxygène dissous

La mesure de l'oxygène dissous a été réalisée directement dans le solide pour trois carottes, Tanfev95 (milieu fluvial), Norfev95 (vasière nord) et Sdsavr95 (rade de la Carosse). Le contraste entre l'eau sus-jacente et le sédiment est édifiant, puisque nous constatons sur la totalité des carottes prélevées la disparition quasi-immédiate de l'oxygène dissous (figure II-10). Sa consommation par l'ensemble des processus de dégradation aérobie de la matière organique conduit en effet au développement de conditions très réductrices, même dans le cas de sédiments situés dans des zones découvrables. La profondeur de pénétration de l'oxygène est plus importante dans le cas du sédiment prélevé en zone intertidale mais reste inférieure à 1 cm, ce qui montre que la vitesse de diffusion s'avère rapidement insuffisante pour compenser sa consommation. Des résultats similaires ont d'ailleurs été obtenus récemment (Rajendran *et al.*, 1992 ; Bakker and Helder, 1993 ; Thamdrup *et al.*, 1994b).

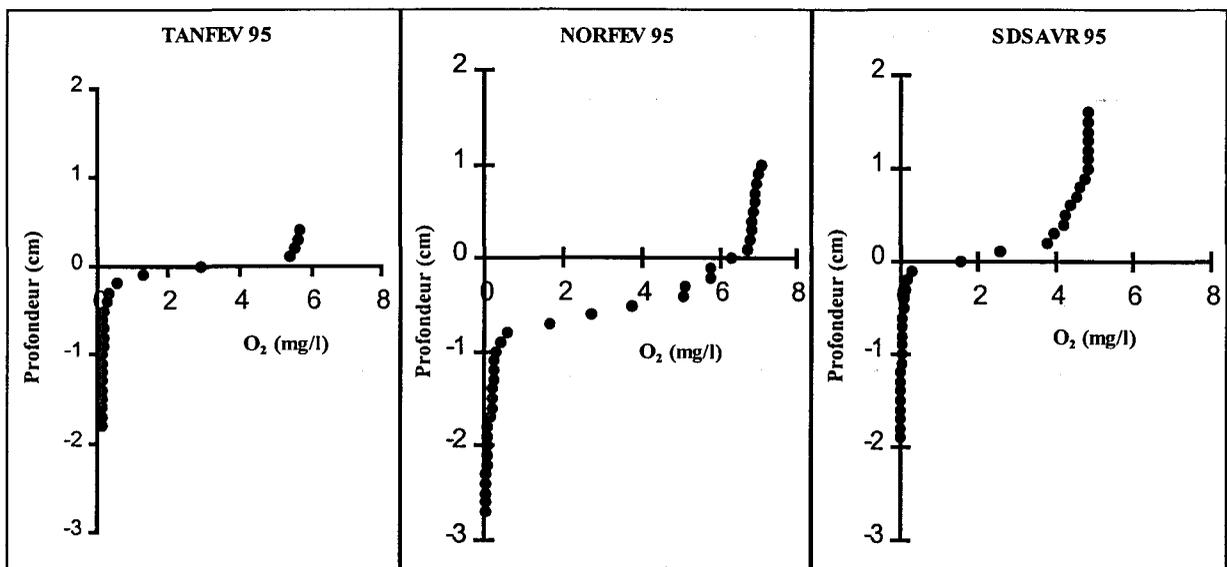


Figure II-10. Variations des concentrations en oxygène dissous en fonction de la profondeur.

La mesure de l'oxygène dans le solide est une technique de pointe, de plus en plus utilisée, qui permet de mettre en évidence la forte demande en oxygène occasionnant sa disparition très rapide. Le phénomène est ici particulièrement marqué, puisque pour les échantillons subtidaux, la demande est si forte que l'on assiste à un appauvrissement des teneurs de l'eau du fond.

Les gradients de concentration observés à l'interface $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ permettent, de calculer, en utilisant la loi de Fick (chap. 2 § 3.2), les flux (J_d) induits par la diffusion moléculaire. La valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène, peut-être exprimée en fonction de la température selon la loi :

$$D^o = (0,04472 \times T + 1,1055) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ (Bakker and Helder, 1993)}$$

L'ensemble des résultats obtenus pour les différentes carottes (tableau II-2) montre peu de variations et est semblable aux valeurs trouvées dans l'estuaire du St Laurent (environ $2 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$; Silverberg, com. pers.). Ces résultats sont à rapprocher de ceux trouvés par Bakker and Helder (1993) en mer du Nord (de 2,1 à $18 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$), de Hulth *et al.* (1994) en mer Baltique (de 0,6 à $7,8 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$) et de Anderson *et al.* (1986) dans les fjords suédois (6 à $16 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$).

carotte	$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-4}$	Temp. en °C	J_d en $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$
Tanfev95	0,52	6,5	4,4
Norfev95	0,32	6,5	2,2
Sdsavr95	0,38	9,5	2,8

Tableau II-2. Valeurs des flux diffusifs d'oxygène (J_d) exprimés en $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$.

Les flux d'oxygène ainsi calculés sont supérieurs à ceux que l'on peut mesurer dans le Pacifique (de 0,2 à $1,6 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$; Reimers *et al.*, 1984) et témoignent de l'apport important de carbone organique dégradable que reçoivent les milieux côtiers en comparaison des grands fonds.

Il est à noter toutefois, que dans certains cas, les valeurs relevées montrent une disparité beaucoup plus importante. Ainsi, dans les fjords danois, les flux d'oxygène calculés s'étendent de 8 à 250 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$ (Sørensen *et al.*, 1979 ; Revsbech *et al.*, 1980 ; Jørgensen, 1982) et oscillent entre 9 et 56 $\text{mmol.m}^{-2}.\text{J}^{-1}$ dans la mer des Wadden (Andersen and Helder, 1987). Même si Bakker and Helder (1993) insistent sur la difficulté d'intégrer sur une surface importante un calcul de flux réalisé à partir de données obtenues grâce à des microélectrodes, l'explication de cet état de fait semble pour le moins délicate à trouver.

1.4.2 Potentiel

Avant toute chose, il est important de noter que le potentiel mesuré dans un système comprenant plusieurs espèces est un potentiel mixte (Yu et Li, 1993), c'est à dire qu'il prend en compte plusieurs systèmes rédox d'espèces présentes dans le milieu. Les valeurs obtenues sont donc difficilement exploitables (au sens strictement numérique du terme), puisqu'elles reflètent la superposition de l'état d'équilibre de plusieurs sous-systèmes.

De plus la prise en compte d'un couple électrochimique dans la mesure du potentiel suppose que les partenaires soient capables d'échanger des électrons avec le métal de l'électrode (ici le platine). Or, de nombreuses espèces, jouant pourtant un rôle important dans les équilibres diagénétiques en sont incapables, ou le font très lentement. Cette remarque concerne notamment O_2 , N_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH_4 (Sigg *et al.*, 1992). Il s'ensuit que leurs variations respectives auront des effets variables et difficilement quantifiables sur la mesure du potentiel.

Néanmoins, le potentiel reste un bon indicateur du caractère réducteur du milieu (oxique ou anoxique), plus simple d'emploi que l'électrode à oxygène, qui peut aider à prévoir l'éventualité de formation de certaines espèces, même si les grandeurs mesurées sont souvent entachées de grandes incertitudes.

Les valeurs de potentiel obtenues (figure II-11) confirment d'ailleurs le constat énoncé après la mesure de l'oxygène, à savoir le caractère réducteur des sédiments dès les premiers centimètres. En effet la différence entre les mesures de potentiel effectuées dans l'eau surnageante et dans le sédiment est très importante. Les variations que l'on observe ensuite dans le sédiment ne montrent pas souvent d'évolution significative.

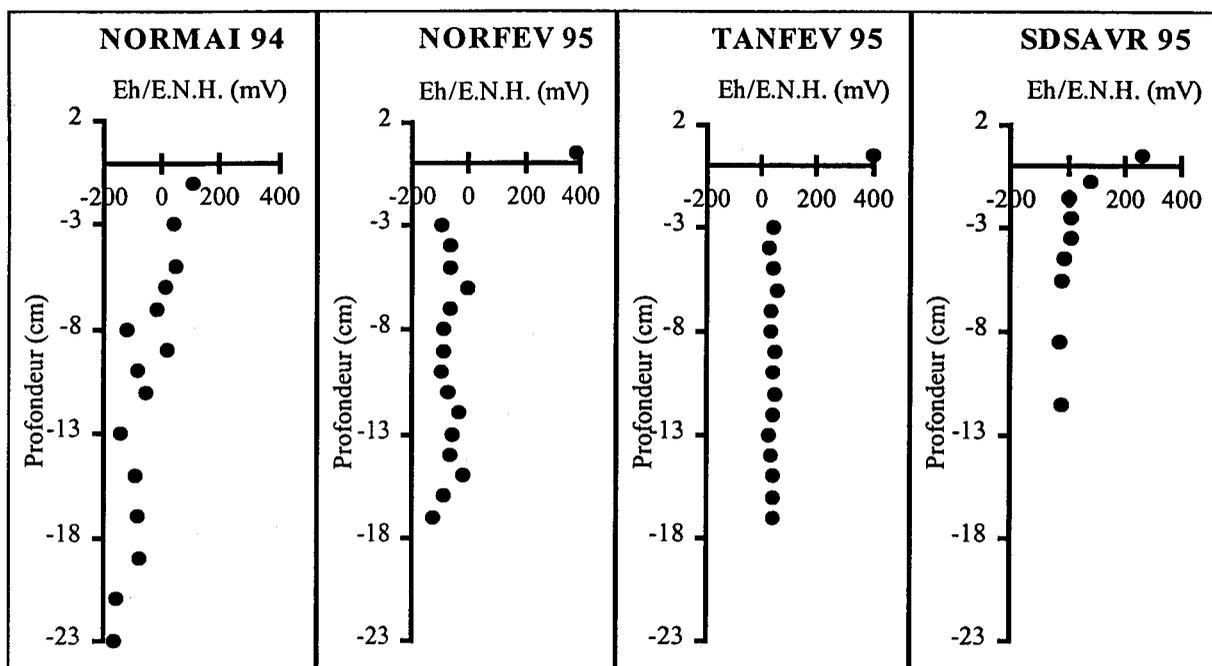


Figure II-11. Variations du potentiel en fonction de la profondeur.

On peut noter toutefois suivant ces profils deux catégories de carottes, celles dont le potentiel est centré autour de 0 mV et celles dont le caractère réducteur semble plus marqué, avec des valeurs de Eh sensiblement plus faibles. La carotte Normai94 présente quant à elle un caractère intermédiaire, puisque le potentiel, initialement proche de 0 mV jusqu'à environ 10 cm, diminue ensuite fortement pour atteindre des valeurs de l'ordre de -200 mV.

1.4.3 Variation du pH

Les profils de pH ne montrent pas non plus de gradients marqués en fonction de la profondeur (figure II-12), bien que les valeurs dans le sédiment soient bien inférieures à celles de l'eau sus-jacente. Il est vrai que dans les sédiments de la Seine, les fortes teneurs en carbonate de calcium rencontrées confèrent aux sédiments un pouvoir tampon prononcé qui atténue fortement les variations de pH observables. La carotte Tanfev95 se singularise nettement avec des valeurs de pH inférieures à 7, les autres carottes ayant des valeurs s'échelonnant de 7,1 à 7,6.

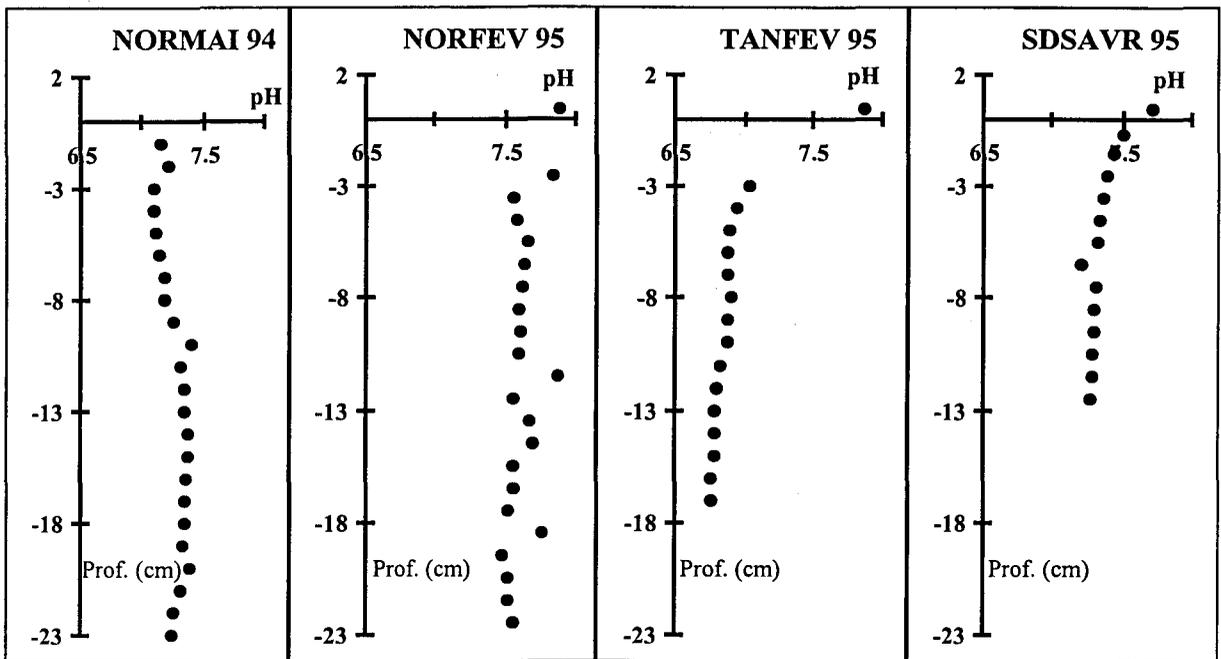


Figure II-12. Variations du pH en fonction de la profondeur pour l'ensemble des carottes.

La dégradation de la matière organique provoque donc rapidement une chute importante du pH dès l'interface. Ces observations vont dans le sens des prédictions de Boudreau et Canfield (1993) concernant l'oxydation aérobie du carbone, leurs calculs montrant une diminution des valeurs du pH de 8 à 6,9 (figure II-13), cette différence étant atténuée en cas de prise en compte de la précipitation de sulfures (figure II-14).

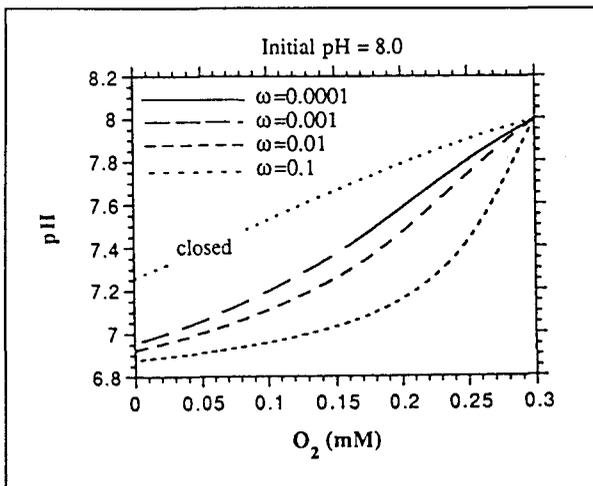


Figure II-13. Calcul de la variation de pH liée à la consommation de l'oxygène pour différentes vitesses de déposition (ω) (Boudreau et Canfield, 1993).

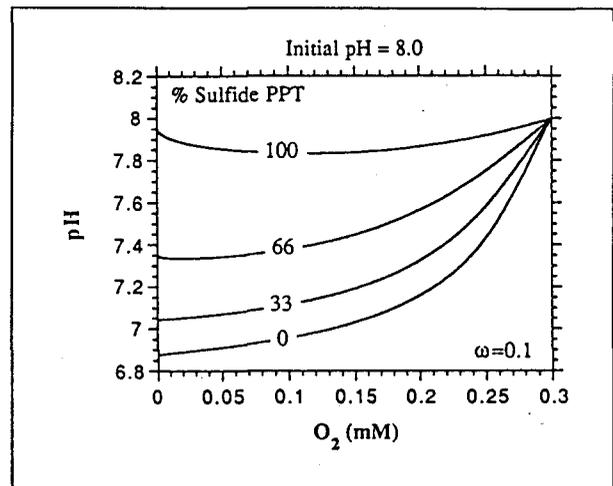


Figure II-14. Calcul de la variation de pH liée à la consommation de l'oxygène en tenant compte de la précipitation de sulfures (Boudreau et Canfield, 1993).

1.5 Conclusion

Au terme de l'étude des paramètres physico-chimiques de la phase solide, il est important de faire le point sur les caractéristiques générales du matériel constituant les colonnes sédimentaires que nous avons prélevées.

Les différentes propriétés des carottes sédimentaires, prélevées selon un gradient de salinité dans l'estuaire de la Seine, montrent peu d'évolution spatiale organisée. Les sédiments sont globalement très homogènes et souvent constitués de vases fines avec éventuellement une insertion de fines strates sableuses. Les fluctuations granulométriques ainsi provoquées sont pour la plus grande part responsables des évolutions rencontrées.

L'étude en fonction de la profondeur ne montre pas de gradient marqué pour l'ensemble des échantillons. De façon macroscopique, le sédiment ne subit pas de modification décelable au cours de l'enfouissement. Toutefois, des indicateurs physico-chimiques sensibles (oxygène, pH, Eh) révèlent qu'il existe des transformations importantes dans les tout premiers niveaux de la colonne sédimentaire. Ils montrent de façon tout à fait sensible le rôle de frontière joué par l'interface eau-sédiment. Il est évidemment concevable que des changements aussi radicaux puissent affecter fortement la distribution des espèces chimiques, même si nous n'avons pas constaté d'évolutions majeures lors de l'étude globale de la phase solide.

Ce dernier point montre clairement que l'étude de la diagenèse précoce requiert l'acquisition d'indicateurs beaucoup plus sensibles. La quantification des variations de concentration de quelques composés de l'eau interstitielle peut permettre d'en affiner notablement l'approche. A travers l'observation des variations de composition chimique de l'eau interstitielle nous verrons que les changements sont bien plus marqués qu'il n'y paraît.

2. Composition chimique de l'eau interstitielle

Le choix des espèces à analyser dans les eaux interstitielles résulte d'un compromis entre plusieurs facteurs. Etant donnée la complexité du système étudié, il est évident que l'obtention d'un éventail d'informations le plus large possible est souvent bénéfique à la compréhension de certaines observations. L'utilisation d'une technique multiélémentaire très puissante (émission atomique) nous a permis d'avoir accès à de nombreux paramètres en dépit d'une faible quantité d'échantillon disponible (rarement plus de 10 à 20 ml au total).

Nous présentons ici une revue non exhaustive de quelques-uns d'entre eux, mais tous ont été utilisés dans les calculs de complexation.

2.1 Eléments majeurs

2.1.1 Chlorures

Les profils de concentration en fonction de la profondeur sont représentés sur la figure II-15 et révèlent des comportements différents suivant les carottes.

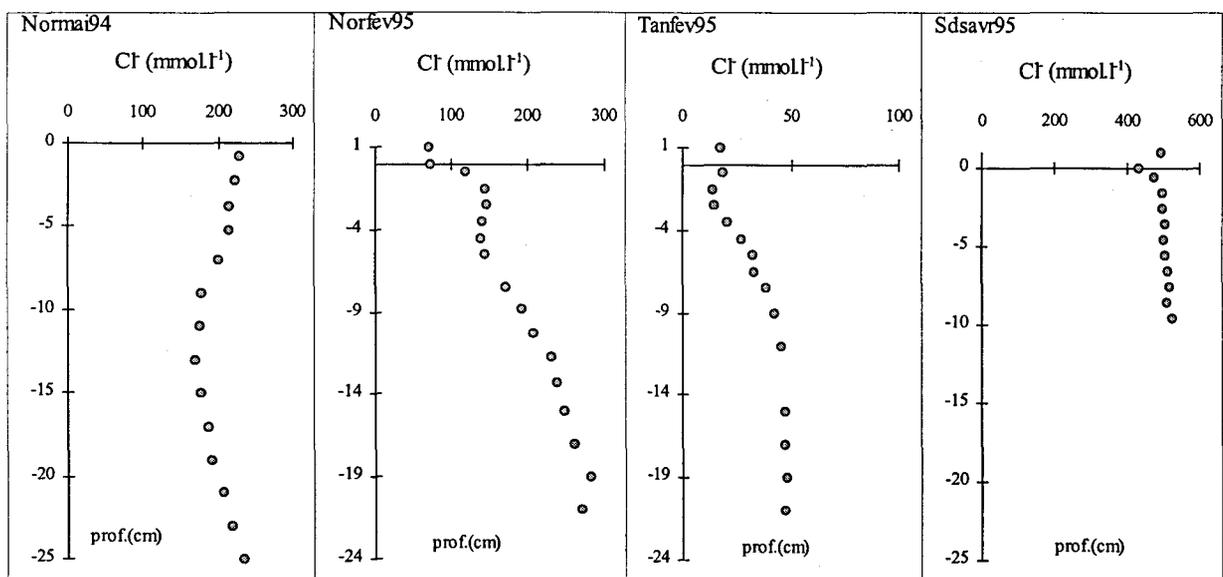


Figure II-15. Evolution des concentrations en chlorure en fonction de la profondeur.

Le point commun entre toutes ces courbes se situe au niveau de la régularité de leurs évolutions respectives. Les variations, même si elles peuvent parfois être importantes conservent toujours une allure extrêmement continue.

Deux facteurs peuvent modifier la concentration en chlorure dans les eaux interstitielles au cours du temps. Ils ont tous deux pour point de départ la perturbation introduite par une variation de la salinité de l'eau surnageante résultant d'une modification du débit du fleuve (en un point de l'estuaire, la salinité moyenne tend à diminuer si le débit augmente). L'application de cette perturbation peut se faire suivant deux voies. Soit la variation de salinité affecte l'eau emprisonnée par les particules lors du dépôt, soit elle résulte d'un phénomène de diffusion lié à la différence de concentration entre la surface et les niveaux plus profonds.

Il est difficile de s'avancer beaucoup plus sans avoir d'estimation de la vitesse de diffusion, néanmoins nous pouvons essayer dans chaque cas d'émettre des hypothèses afin de comprendre ce qui a pu se passer durant la période précédant notre prélèvement.

Pour la carotte Sdsavr95, les concentrations évoluent peu en fonction de la profondeur mais font toutefois apparaître en surface une tendance décroissante à rapprocher d'un phénomène de diffusion à l'interface eau-sédiment.

Le profil observé dans le cas de la carotte Normai94 évolue selon un gradient très régulier. Cette situation peut résulter du lissage progressif du profil après un dépôt effectué à une salinité plus faible que la valeur moyenne et qui se situe actuellement à une profondeur comprise entre 10 et 15 cm. Cependant, il est aussi possible de considérer que les dépôts se sont fait à une salinité qui a varié de façon continue sur tout l'intervalle de temps que représente cette colonne sédimentaire.

La situation visualisée sur le profil de la carotte Tanfev95 est susceptible de provenir du dépôt en surface d'une couche de sédiment dans un environnement moins salé (ici entre 0 et 3 cm). Nous retrouvons d'ailleurs ce phénomène entre 2 et 7 cm sur la carotte Norfev95. Ces deux carottes ont en effet été prélevées lors d'une période de crue (débit de $2200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) qui faisait suite à plusieurs mois de débits modérés ($500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette hypothèse nous

contraint toutefois à supposer qu'il y a eu dépôt en période de crue, ce qui peut paraître quelque peu surprenant et demande à être confirmé.

Nous voyons donc que l'analyse du chlorure peut être importante en milieu estuarien pour mieux cerner l'historique sédimentaire de l'intervalle de temps couvert par notre prélèvement. Cette justification ne résume pas à elle seule l'intérêt que constitue l'analyse de cet élément.

En effet, de nombreux composés ont des concentrations notablement différentes en milieu fluvial et en milieu marin. Il importe donc de pouvoir visualiser l'existence d'un gradient de salinité vertical au sein d'une carotte sédimentaire, et le cas échéant de corriger les variations de concentration observées en les normalisant par rapport à un élément que l'on choisit comme référence.

Le choix du chlorure comme élément de référence pour la normalisation de concentrations d'éléments présentant de forte différence de teneurs entre le fleuve et la mer s'impose évidemment, puisqu'il varie de façon linéaire avec la salinité, et qu'il n'est pas affecté par les réactions diagénétiques. Toutefois, les relations liant les concentrations des espèces à normaliser au chlorure, si elles sont linéaires, sont souvent variables dans le temps. Ouddane (1990) observe en effet pour différentes campagnes des modifications sensibles du coefficient directeur des droites de régression obtenues pour quelques paramètres. En l'absence de données statistiques suffisamment conséquentes pour estimer au mieux les corrélations adéquates, nous avons choisi de normaliser nos concentrations à une profondeur donnée $[A]_x$ en les divisant par la concentration en chlorure à cette profondeur $[Cl]_x$ et en les multipliant par la concentration en chlorure mesurée au sommet de la carotte $[Cl]_0$.

$$[A]_x \text{ normalisé} = \frac{[Cl]_0}{[Cl]_x} \times [A]_x$$

Cette procédure de normalisation, bien qu'imparfaite s'avère couramment utilisée (Berner, 1980 ; Oenema, 1990), lorsque les concentrations en chlorure varient fortement. L'avantage de celle-ci est qu'elle permet d'obtenir une grandeur qui est une concentration et non un nombre sans dimension que l'on aurait en utilisant le seul rapport A/Cl. Il est à noter que cette technique n'est utilisée que sur les représentations graphiques, dans le seul but de

visualiser plus correctement l'influence de la diagenèse sur les variations de concentration observées.

2.1.2 Calcium, magnésium, strontium

2.1.2.1 Résultats

Nous avons vu précédemment dans le cas des chlorures qu'il était difficile de retracer l'historique sédimentaire à partir de la simple observation des variations de concentration de l'eau interstitielle. Pourtant, dans le cas de ce composé, le problème est plus simple puisque les variations observées ne dépendent pas de la diagenèse. Nous allons maintenant aborder le cas d'espèces moins inertes aux variations physico-chimiques.

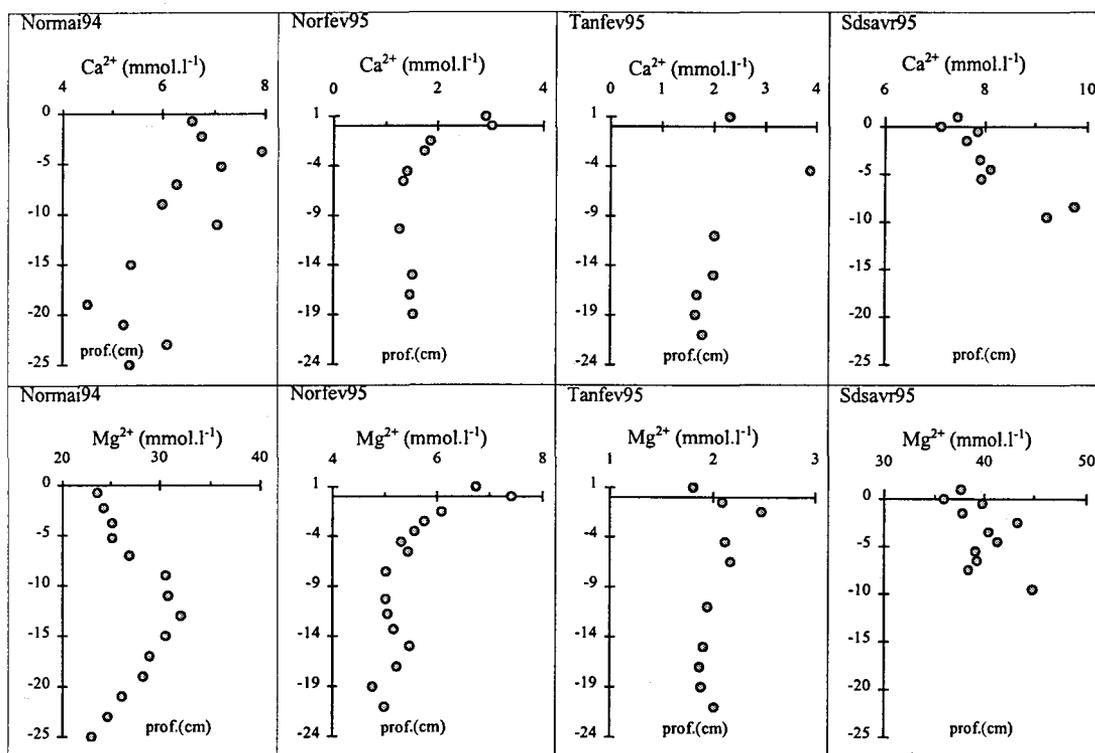


Figure II-16. Evolution des concentrations normalisées en calcium et en magnésium en fonction de la profondeur.

Nous présentons sur les figures II-16 et II-17 les valeurs des concentrations normalisées par rapport à la concentration en chlorure du premier niveau de chaque carotte. Les variations semblent pour le moins assez disparates et complexes à interpréter.

La carotte Tanfev95 ne présente pas d'évolution marquée des teneurs en fonction de la profondeur. Nous observons en effet qu'après un niveau plus ou moins perturbé suivant les éléments, les teneurs finissent par se stabiliser autour d'une valeur moyenne.

Nous retrouvons d'ailleurs cette caractéristique dans la forme des courbes de la carotte Sdsavr95, dont les variations peuvent être considérées comme très modérées si l'on fait abstraction des deux derniers points.

La carotte Norfev95 se démarque notablement avec une nette tendance évolutive dont l'allure générale se retrouve pour les trois éléments concernés. Nous assistons en effet à une décroissance des valeurs avec la profondeur dans les premiers centimètres qui s'atténue par la suite assez rapidement à partir de 8 cm.

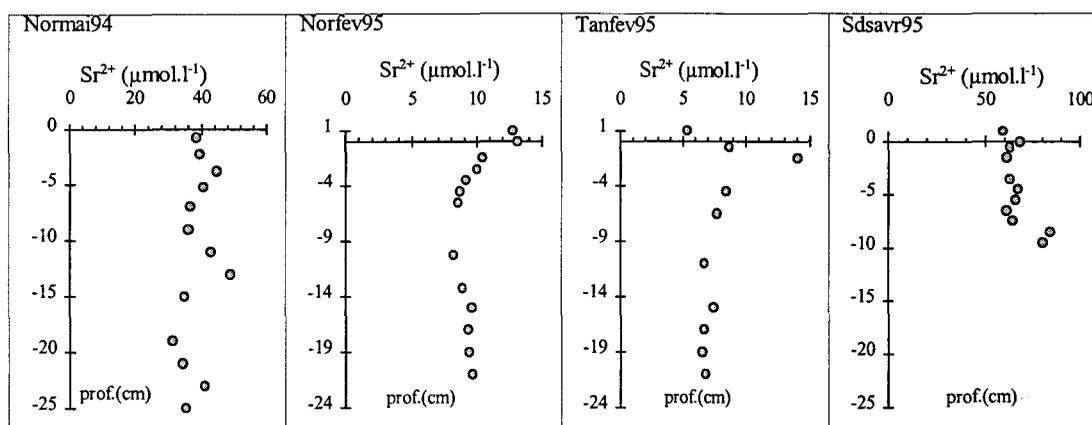


Figure II-17. Evolution des concentrations normalisées en strontium en fonction de la profondeur.

Le cas du dernier échantillon (Normai94) semble, quant à lui, relever de processus tout à fait particuliers. Alors que le strontium montre une grande homogénéité sur toute la hauteur, le calcium présente un caractère très confus sans réelle évolution. Le magnésium enfin varie de façon très régulière avec la profondeur.

2.1.2.2 Discussion

Il existe relativement peu de données concernant l'évolution de ces éléments dans les eaux interstitielles. Il semble difficile, à partir de comportements apparemment si variables, de tirer des conclusions très générales. Il faut de plus garder à l'esprit que les teneurs respectives

de chaque espèce sont très différentes suivant les échantillons et peuvent donc être affectées de façon différente par la technique de normalisation utilisée.

Pour tenter d'en savoir un peu plus, nous nous sommes intéressés aux relations pouvant exister entre ces trois paramètres. Nous avons donc calculé pour chaque carotte la valeur des coefficients résultant de corrélations entre le calcium et le magnésium d'une part, et le calcium et le strontium d'autre part. Ces données sont regroupées dans le tableau II-3

Nous observons donc que les trois éléments sont très bien corrélés pour les carottes Sdsavr95 et Norfev95. Cette situation correspond en fait à une interdépendance que l'on observe dans les eaux de l'estuaire. Nous n'insisterons pas sur le peu de corrélation que l'on remarque dans le cas de la carotte Tanfev95 qui peut résulter d'un artéfact lié au manque de données. La carotte Normai94 est intéressante puisque le calcium qui est pourtant fortement corrélé au strontium ne l'est pas du tout par rapport au magnésium.

carotte	$r_{(Ca, Mg)}$	$r_{(Ca, Sr)}$	nombre de données
Normai94	0.20	0.93	12
Norfev95	0.94	0.99	10
Tanfev95	0.68	0.61	7
Sdsavr95	0.89	0.89	9

Tableau II-3. Valeurs des différents coefficients de corrélation (en gras corrélation hautement significative).

Il est plausible d'admettre que les variations de ces éléments sont intimement liées au devenir de la fraction carbonatée. En fait une expérience d'incubation menée en laboratoire montre une augmentation rapide des concentrations de ces éléments au cours de l'oxydation de la matière organique (qui tend à diminuer sensiblement la valeur du pH). La dissolution de ces fractions carbonatées tend à accroître plus rapidement la concentration en solution de l'espèce dont le carbonate est le plus soluble (soit par ordre de constante de solubilité, le magnésium, le calcium et le strontium). Ainsi il serait possible d'expliquer que l'on assiste progressivement à un affaiblissement des relations liant ces paramètres. Le gros écueil de cette explication

réside tout de même dans le manque apparent de relations liant les variations de concentrations observées à la mesure du pH.

Quoiqu'il en soit, le fait le plus marquant que nous puissions garder en mémoire concerne la forte corrélation observée pour les carottes Norfev95 et Sdsavr95 qui semble tout de même indiquer que, dans le cas de ces échantillons et de ces éléments, les modifications intervenues dans l'eau interstitielle sont restées mineures, ou ont suivi des voies semblables.

2.2 Le manganèse et le fer

2.2.1 Evolution des concentrations en manganèse dissous en fonction de la profondeur

2.2.1.1 Résultats

Nous avons représenté sur la figure II-18 les profils de manganèse dissous mesurés pour l'ensemble des carottes. On remarque que, dès les premiers centimètres, les teneurs représentent de **500 à 2000 fois les valeurs que l'on rencontre dans l'eau sus-jacente**. La différence de comportement de part et d'autre de l'interface eau-sédiment est ici fortement marquée. Nous voyons donc l'influence importante des conditions rédox du milieu sur la répartition solide-solution du manganèse, cela en fait d'ailleurs un élément indicateur souvent utilisé (Hong *et al.*, 1995). Il existe dans 4 des 5 carottes un maximum qui est atteint entre 1 et 7 cm de profondeur. Les profils montrent ensuite, à partir de 6 à 7 cm, des valeurs asymptotiques remarquablement groupées autour de 10 à 30 $\mu\text{mol.l}^{-1}$ (soit 0,5 à 1,5 mg.l^{-1}). La carotte Sdsavr95 (rade de la Carosse) présente un comportement particulier avec des teneurs bien supérieures aux autres.

L'observation de la figure II-18 montre une relative similitude de profils sur les différents points du moins en ce qui concerne l'ordre de grandeur des concentrations. Les phénomènes de réduction provoquent rapidement un accroissement extrêmement important des concentrations dès le premier niveau du sédiment. Les composés oxydés du manganèse sont donc aisément mobilisables et leur réduction occasionne un fort gradient de concentration dans la phase dissoute.

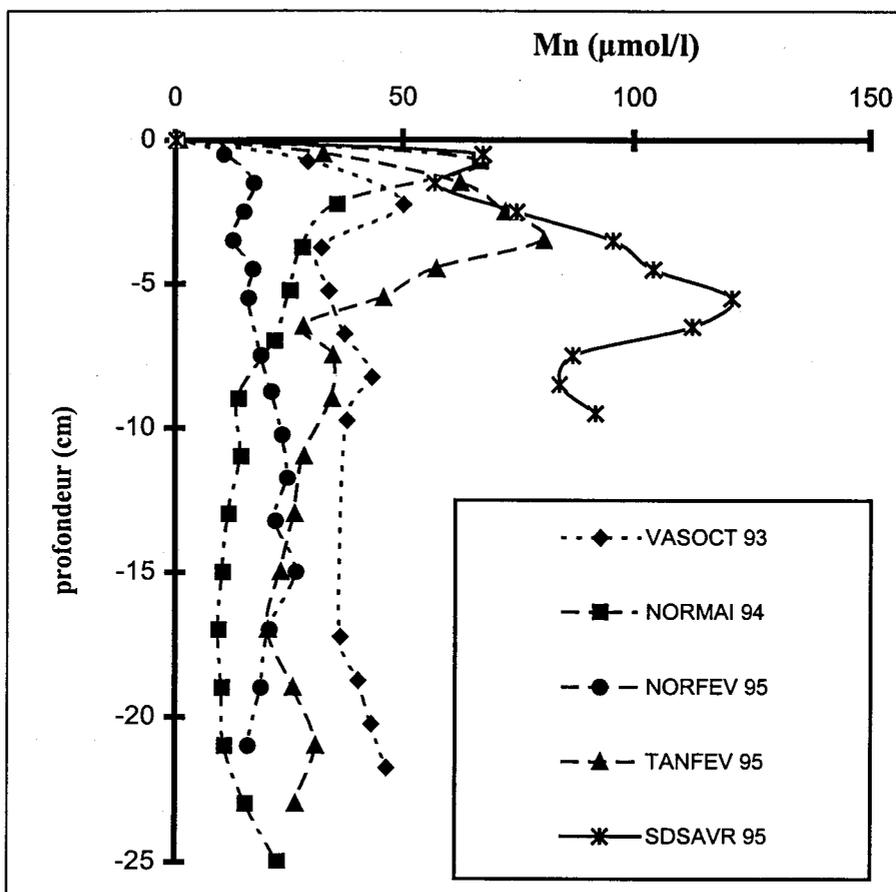


Figure II-18. Evolutions des concentrations en manganèse dissous dans les eaux interstitielles.

Les niveaux de concentration rencontrés sont tout à fait semblables à ceux reportés habituellement dans les eaux interstitielles (tableau II-4).

Nous pouvons remarquer néanmoins que si les teneurs sont du même ordre de grandeur, elles peuvent évoluer sensiblement suivant les endroits. De plus, les données reportées dans Shaw *et al.* (1994) qui résultent de prélèvements mensuels réalisés au même endroit pendant un an, reflètent une extrême variabilité des concentrations observées au cours du temps.

lieu	Mn max ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	Mn eq ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	référence
St Laurent	50 à 400	-	(Sundby and Silverberg, 1985)
Marennes Oléron	110 à 450	15 à 110	(Gonzalez, 1992)
Norvège (Skagerrak)	60	-	(Rajendran <i>et al.</i> , 1992)
Baie de Chesapeake	160 à 300	20	(Burdige, 1993)
Baltique	35 à 55	10 à 30	(Lapp and Balzer, 1993)
Long Island	50 à 300	-	(Aller, 1994)
Baie de Chesapeake	100 à 600	60 à 120	(Shaw <i>et al.</i> , 1994)
Seine	20 à 175	10 à 25	(Marin, 1988)
Seine	25 à 120	10 à 30	ce travail

Tableau II-4. Concentrations maximales en manganèse et valeurs asymptotiques couramment rencontrées dans les eaux interstitielles.

2.2.1.2 Conséquences de l'allure des profils de concentration observés sur le contrôle de la solubilité du manganèse

Les variations apparentes de concentrations relevées dans l'eau interstitielle résultent de la superposition de plusieurs phénomènes. Si l'on connaît grossièrement les mécanismes mis en jeu (réduction, précipitation, diffusion...) la compréhension plus fine des variations observées se heurte à de nombreux écueils. En effet, même si l'observation semble de prime abord relativement simple, les choses apparaissent rapidement inextricables. Néanmoins, même s'il est parfois difficile d'aller jusqu'au bout du raisonnement, nous allons essayer d'identifier les processus les plus probables.

Examinons tout d'abord le problème du maximum de concentration observé. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet état de fait.

Supposons tout d'abord que l'on est en face d'une situation résultant d'un équilibre (ce qui constitue déjà une approximation de taille), le maximum de concentration peut provenir du fait que l'on a une réduction localisée en profondeur (front de réduction) avec diffusion du manganèse (II) produit de part et d'autre de cette zone réactionnelle. Dans notre cas, le maximum est atteint près de la surface et sur un très court intervalle de profondeur. Si l'on suppose que cette hypothèse est valable, elle ne donnera lieu à ce type de profil que si le taux de sédimentation est très lent (pour expliquer l'étroitesse de l'intervalle de profondeur) et que si le sédiment n'est pas perturbé (pour observer une diffusion de part et d'autre du pic). Ces deux contraintes, hautement incompatibles avec la situation que l'on rencontre dans l'estuaire, nous oblige à écarter cette première hypothèse.

On peut aussi supposer que la réduction intervient sur la totalité de la colonne sédimentaire à des vitesses différentes. Dans ce cas, il convient de ne pas oublier que la portion de sédiment qui se trouve à la base de la carotte était (normalement) présente auparavant au sommet de celle-ci. Elle devrait donc, en tout état de cause contenir plus de manganèse soluble qu'une tranche située plus haut. Cette hypothèse ne permet donc pas à elle seule de rendre compte de ce que l'on observe.

Pour rendre compte de la situation observée, il semble qu'il faille forcément supposer qu'il y ait eu une précipitation pour expliquer le fait que l'on ait moins de manganèse dissous en profondeur. Le fait d'avoir un maximum pourrait signifier, soit qu'à cette profondeur la vitesse de dissolution des phases oxydées est plus importante que celle de précipitation des phases réduites, soit que l'anion précipitant avec le manganèse y soit moins concentré, ou soit enfin qu'il n'y a plus de phase oxydée à réduire.

Comme nous le voyons, l'éventail des possibilités reste conséquent et il semble bien hasardeux de vouloir tout éclaircir avec ce seul paramètre. Néanmoins, il semble hautement probable qu'un mécanisme de précipitation vienne limiter la concentration en manganèse dissous. Ce postulat est d'autant plus plausible que les concentrations asymptotiques obtenues, sont toutes du même ordre de grandeur et suggèrent donc que l'on finisse par atteindre une situation d'équilibre mettant en jeu le même type de réaction.

Il convient, pour terminer, de formuler une remarque concernant l'extrême régularité de l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur. En effet, comme nous l'avons

vu précédemment, l'estuaire de la Seine est soumis à un régime hydrosédimentaire particulièrement perturbé. Dans de telles conditions, nous aurions pu nous attendre à observer des variations de concentration très erratiques, or visiblement il n'en est rien. L'explication de cet état de fait peut signifier que les équilibres mis en jeu sont rapides et permettent un retour à l'état normal en un temps limité ou alors cette situation résulte de la relative stabilité du manganèse au degré (II) face aux variations locales de conditions rédox.

2.2.2 Evolution des concentrations en fer dissous en fonction de la profondeur

2.2.2.1 Résultats

Le fer dissous est également beaucoup plus concentré dans les eaux interstitielles que dans l'eau sus-jacente (figure II-19). Nous obtenons là aussi un maximum de concentration qui est généralement atteint à une profondeur plus importante que dans le cas du manganèse. Cela montre donc que la réduction des oxydes de fer se fait plus difficilement, et donc après, celle des oxydes de manganèse. Les concentrations diminuent ensuite rapidement pour atteindre des valeurs asymptotiques inférieures à $5 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ($0,3 \text{ mg.l}^{-1}$).

Comme nous l'avions précédemment observé dans le cas du manganèse, la carotte Sdsavr95 présente des teneurs beaucoup plus élevées que les autres échantillons (**environ $800 \mu\text{mol.l}^{-1}$ soit 45 mg.l^{-1}**).

Les profils sont toutefois plus différenciés d'un échantillon à l'autre que dans le cas du manganèse où les comportements étaient très proches. Ainsi, la carotte Norfev95 révèle, par exemple, un profil très singulier, puisque les concentrations mesurées, même si elles sont plus élevées que celles de l'eau du fleuve, n'en demeurent pas moins très faibles en regard des autres carottes.

Comme dans le cas du manganèse, les teneurs rencontrées sont comparables à celles couramment trouvées dans d'autres environnements (tableau II-5).

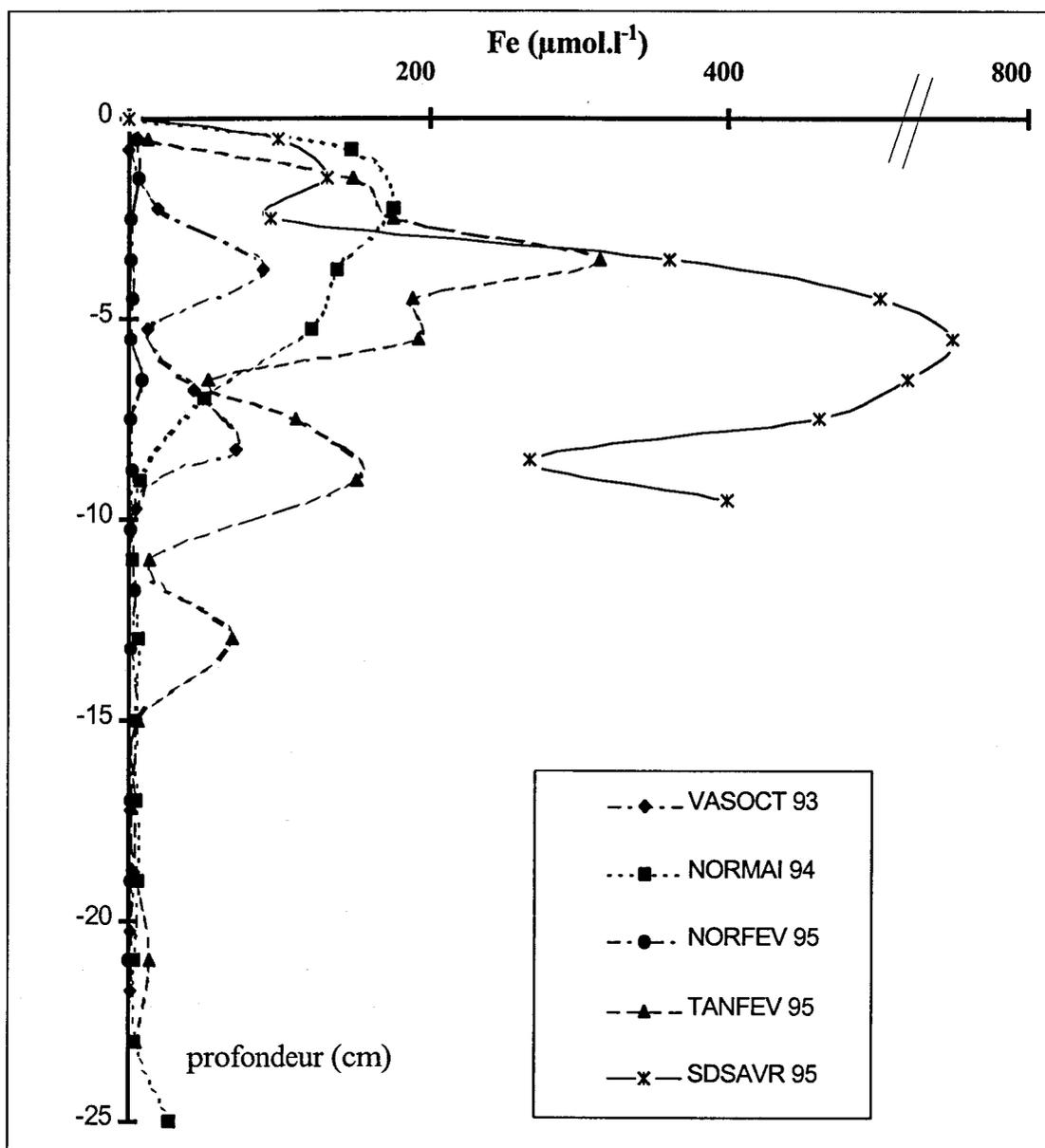


Figure II-19. Evolutions des concentrations en fer dissous dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (discontinuité de l'échelle de l'axe des abscisses entre 400 et 800 $\mu\text{mol.l}^{-1}$).

Les gammes de concentration sont beaucoup plus variables que dans le cas du manganèse. Il est ainsi possible d'avoir parfois des concentrations quasiment nulles dans certains échantillons, et des teneurs fortement élevées dans d'autres.

lieu	Fe max. ($\mu\text{mol.l}^{-1}$)	référence
Long Island	10 à 1000	(Aller, 1980b)
Danemark	70 à 180	(Canfield <i>et al.</i> , 1993)
Marennes Oléron	54 à 250	(Gonzalez, 1992)
Golfe du Mexique	7 à 300	(Huerta-Diaz and Morse, 1992)
Norvège (Skagerrak)	60	(Rajendran <i>et al.</i> , 1992)
Baie de Chesapeake	100 à 1000	(Burdige, 1993)
Canada (lac)	600	(Fortin <i>et al.</i> , 1993)
Baie de Chesapeake	600	(Shaw <i>et al.</i> , 1994)
Seine	1 à 480	(Marin, 1988)
Seine	10 à 800	ce travail

Tableau II-5. Concentrations maximales en fer couramment rencontrées dans les eaux interstitielles.

2.2.2.2 *Allure des profils de concentration*

Les profils de concentration du fer dissous sont plus tourmentés que ceux du manganèse. Cette tendance, qui se retrouve dans de nombreuses références (Aller, 1980b ; Huerta-Diaz and Morse, 1992) peut-être dûe au caractère extrêmement instable du fer(II) dans les eaux interstitielles. A part la carotte Norfev95 qui constitue un cas particulier, l'allure générale de tous les profils présente en gros un maximum avec des concentrations asymptotiques extrêmement faibles. Nous ne reviendrons pas sur la démarche qui, comme dans le cas du manganèse, nous permet de suspecter fortement l'existence d'un phénomène de précipitation.

2.2.3 Conclusion

En résumé, nous voyons que dans les sédiments de l'estuaire de la Seine, la réduction rapide des phases oxydées du fer et du manganèse conduit à l'obtention de concentrations beaucoup plus élevées dans l'eau interstitielle que dans l'eau sus-jacente. Après un maximum, ces concentrations diminuent de façon asymptotique avec la profondeur mettant en évidence la formation possible d'espèces réduites.

Il est intéressant de remarquer que les comportements observés ici sont semblables à ce qui avait déjà été énoncé dans la Seine précédemment (Marin, 1988), ce qui montre que les phénomènes mis en jeu relèvent d'une certaine continuité à long terme. Toutefois, la variabilité des résultats rencontrés à court terme sur un même point rend compte de l'influence de processus dépendant d'une autre échelle de temps. Il semble donc illusoire de vouloir multiplier les échantillons dans le but de représenter le plus fidèlement possible un tel système, il paraît plus judicieux au contraire de chercher à identifier les mécanismes régissant les équilibres de ces milieux pour tenter de dégager un comportement général.

Nous allons, dans ce but, approfondir la démarche à travers l'étude de composés dont les teneurs dans les eaux interstitielles sont également fortement dépendantes des processus de dégradation de la matière organique.

2.3 Autres éléments affectés par la diagenèse

2.3.1 Les sulfates

Les concentrations en sulfates et en carbone inorganique total (C_t) sont reportées sur la figure II-20. Les concentrations en sulfates, dont les valeurs sont très différentes en milieu marin et en milieu fluvial ont été normalisées selon la même procédure que celle énoncée précédemment (voir § 2.1.2.). Par contre, l'évolution des teneurs en C_t en fonction de la salinité restant très limitée (de 3 mmol.l⁻¹ dans le fleuve à 2 mmol.l⁻¹ en mer), nous n'avons pas appliqué de procédure de normalisation pour cet élément.

Les variations des teneurs en sulfates sont intimement liées au processus de sulfato-réduction. Comme nous l'avons rapidement évoqué dans la première partie, ce mécanisme est exclusivement bactérien et ne se produit qu'en condition de stricte anaérobie. Il semble intervenir principalement dans les carottes Normai94, Tanfev95 et, dans une moindre mesure, dans les deux autres. La vitesse de réduction, qui est dépendante des concentrations en sulfates mais aussi de la nature de la matière organique (Westrich, 1983), ne suffit pas à elle seule à expliquer les différences de profils observés. En effet, la carotte Tanfev95 montre des signes de réduction comparativement plus avancés que la carotte Norfev95, malgré ses plus faibles teneurs en sulfates. Nous reviendrons par la suite sur ce problème lors de l'étude de la répartition des sulfures particuliers (chap. 3 § 2.2).

Les carottes Normai94 et Tanfev95 révèlent une disparition plus ou moins rapide des sulfates avec la profondeur. Ce phénomène montre que la vitesse de la réaction est suffisamment importante dans ces sédiments pour qu'elle soit limitée par la vitesse de diffusion du réactif.

2.3.2 Le carbone inorganique dissous

Les concentrations en carbonates totaux sont généralement beaucoup plus élevées que celles de l'eau sus-jacente, sauf dans le cas de la carotte Norfev95. L'augmentation des concentrations en carbonates est consécutive au processus de minéralisation de la matière organique. La formation de ce composé représente en effet le terme final de l'ensemble des réactions d'oxydation du carbone organique. Seules les carottes Normai94 et Sdsavr95 présentent un gradient de concentration en fonction de la profondeur, la plus forte valeur (26 mmol.l^{-1}) étant obtenue dans le cas de la carotte Normai94.

Nous avons reporté dans le tableau II-6 les valeurs des coefficients de corrélation entre les sulfates et les carbonates.

Nous remarquons donc que ces deux composés varient de façon opposées dans les carottes Tanfev95 et Normai94, la relation étant particulièrement nette dans le cas de cette dernière. Nous reviendrons par la suite sur cette constatation (chap. 4 § 1.2), et nous verrons qu'elle est indicatrice d'un mécanisme réactionnel faisant intervenir les deux espèces.

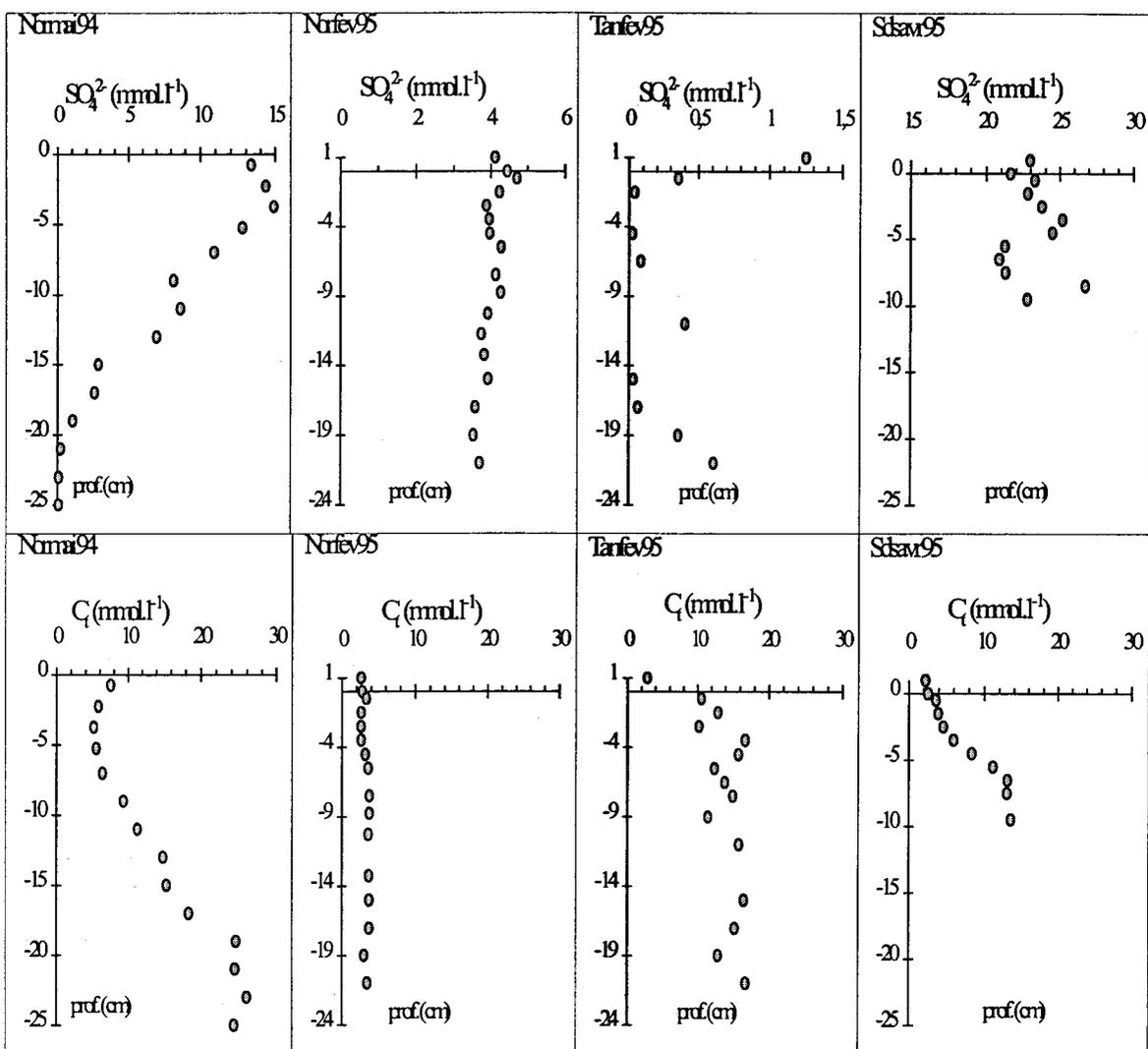


Figure II-20. Evolution des concentrations en sulfates (normalisées) et des concentrations en carbone inorganique total (C_i) en fonction de la profondeur.

carotte	$r_{(SO_4^{2-}, C_i)}$	nombre de données
Normai94	- 0.93	14
Norfev95	- 0.12	16
Tanfev95	- 0.75	10
Sdsavr95	- 0.43	11

Tableau II-6. Valeurs des différents coefficients de corrélation (en gras corrélation significative).

2.3.3 Les phosphates et les silicates

Ces deux éléments sont appelés sels nutritifs car ils constituent des facteurs limitant au développement du phytoplancton. Dans les eaux interstitielles de sédiments réducteurs, ces deux espèces présentent généralement un gradient vertical marqué. L'augmentation des teneurs avec la profondeur suit néanmoins des lois différentes dans les deux cas. Les variations de concentration en phosphates et en silicates sont reportées sur la figure II-21.

Le phosphore est présent dans la phase particulaire sous forme organique (généralement C/P est estimé à 106) et sous forme de phosphate dont une partie est fortement liée aux hydroxydes de fer. Dans le cas des carottes Normai94 et Norfev95, les concentrations dans les eaux interstitielles augmentent rapidement avec la profondeur pour atteindre des valeurs maximales de l'ordre de 400 à 500 $\mu\text{mol.l}^{-1}$, alors que dans la carotte Tanfev95, ces teneurs sont à peu près constantes autour d'une valeur plus faible.

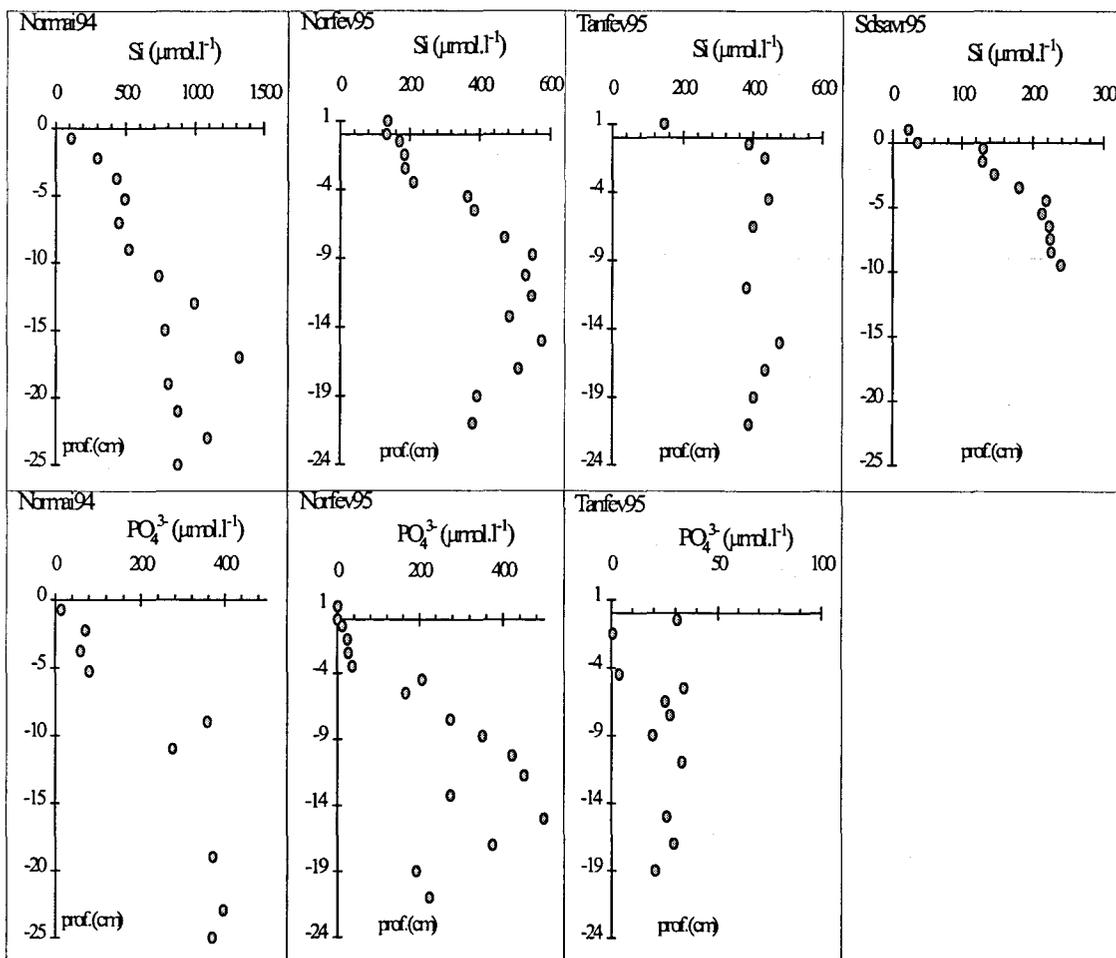


Figure II-21. Evolutions des concentrations en phosphate et en silicates avec la profondeur.

Le passage en solution du phosphore sous forme de phosphate est généralement attribué à la dégradation de la matière organique (Froelich *et al.*, 1982 ; Sundby *et al.*, 1992) ainsi qu'à la réduction partielle des hydroxydes de fer qui libèrent alors le phosphate par suppression de la phase support (Van Cappellen and Berner, 1988 ; Schuffer *et al.*, 1994). Ce constat est appuyé par les analyses fractionnées de phosphore particulaire (spéciation) qui montrent souvent une diminution des teneurs en phosphore lié au fer (Mesnage, 1994 ; Filippelli and Delaney, 1996) au cours de l'enfouissement.

Les teneurs en silice dissoute sont elles aussi fortement variables suivant la profondeur pour la quasi totalité des carottes. Seule la carotte Tanfev95 révèle (comme pour le cas des phosphates) des teneurs sensiblement constantes.

Dans les eaux naturelles, les concentrations en silice dissoute montrent une importante sous saturation vis à vis de l'opale (ou silice amorphe) qui constitue la phase solide avec laquelle elle devrait être en équilibre (Copin-Montégut, 1996). En conséquence, les organismes à test siliceux (diatomées, radiolaires) doivent perpétuellement utiliser une partie de leur énergie pour lutter contre la dissolution qui menace leur squelette. Celui-ci se décompose donc petit à petit après leur mort et conduit à l'enrichissement en silicate des eaux interstitielles (Berner, 1980). Ces concentrations finissent généralement par atteindre une valeur asymptotique en fonction de la profondeur qui peut être extrêmement variable d'un sédiment à l'autre (Schink *et al.*, 1975).

2.4 Conclusion de l'étude des eaux interstitielles

Une investigation poussée de la composition chimique des eaux interstitielles en fonction de la profondeur montre qu'elles constituent de bons indicateurs des réactions diagénétiques. Les changements sont en effet beaucoup plus marqués dans la phase dissoute que dans la phase solide. L'analyse d'un nombre important de constituants procure un faisceau d'informations dont la richesse est indispensable pour espérer cerner le mieux possible les mécanismes mis en jeu.

Nous avons mis en évidence, pour de nombreux éléments, des différences de concentration entre l'eau interstitielle et l'eau sus jacente. Dans le cas du fer et du manganèse,

les écarts sont énormes puisque l'eau interstitielle présente couramment des concentrations de 500 à 1000 fois plus fortes que l'eau du fleuve et peut avoir un effet sensible sur la colonne d'eau.

Nous remarquons toutefois qu'il peut exister, pour certains paramètres, une grande variabilité des résultats suivant les carottes. Ainsi, si le fer et le manganèse semblent globalement varier toujours de la même façon, d'autres phénomènes semblent moins systématiques. Nous observons parfois un gradient de concentration en sulfate, alors que dans d'autres échantillons les concentrations restent relativement stables. Ces constatations restent malheureusement pour l'instant difficilement compréhensibles avec les données dont on dispose.

Nous observons néanmoins que l'oxydation de la matière organique consomme tout une série d'oxydants selon une séquence semblable à celle couramment évoquée et qui correspond à l'ordre croissant des énergies libres de chaque réaction (chap. 1 § 1.3.2). Il est important de remarquer qu'en milieu estuarien, le flux de matière organique dégradable est si intense qu'il conduit à la création de conditions très réductrices dans les tous premiers niveaux des sédiments échantillonnés.

Compte tenu des gradients de concentration très importants rencontrés entre les eaux interstitielles et la colonne d'eau pour certains éléments (principalement Fe et Mn), il serait intéressant d'estimer la quantité de ces métaux susceptible de quitter le sédiment au cours du temps. Nous allons maintenant, en passant en revue de façon très générale les différentes voies d'échange entre les deux compartiments, dresser un inventaire des flux possibles. Nous n'appliquerons malheureusement le calcul que dans le cas du flux engendré par la diffusion moléculaire, en gardant à l'esprit qu'en milieu perturbé ce processus ne constitue pas la voie principale d'échange. Toutefois, ce calcul permettra d'avoir une estimation, même si c'est une valeur par défaut, de l'impact total que peu avoir un tel stock de sédiment sur la colonne d'eau.

3. Echanges à l'interface eau-sédiment

Nous venons de voir précédemment, à travers l'étude des eaux interstitielles, qu'il pouvait, dans certains cas, exister de fortes différences de concentration entre l'eau du fleuve d'une part, et l'eau interstitielle des premiers niveaux du compartiment sédimentaire d'autre part. Nous allons maintenant examiner dans cette partie, les voies d'échange susceptibles d'amener une espèce chimique (particulaire ou dissoute) à traverser l'interface eau-sédiment. Nous expliciterons, pour chaque processus de transfert, l'expression mathématique qui permet de quantifier l'importance du flux qu'il génère, même si le manque de données ne nous permettra de procéder au calcul que de quelques-uns d'entre eux. Nous verrons finalement que la prise en compte des seuls processus de diffusion moléculaire et leur intégration sur une zone correspondant à la surface de l'estuaire recouverte de vases fines, permet néanmoins d'estimer un ordre de grandeur de l'impact du sédiment sur la colonne d'eau, qui dans le cas du fer et du manganèse, s'avère relativement important.

3.1 Méthode de calcul

Nous avons vu que l'interface eau-sédiment constitue une frontière entre deux milieux aux propriétés très différentes. De chaque côté de cette barrière les espèces dissoutes et particulaires sont présentes en proportions variables et peuvent être amenées à la traverser, créant ainsi un flux d'éléments d'un milieu vers l'autre. En se plaçant à l'intérieur du sédiment, nous pouvons donc définir un flux entrant (sens colonne d'eau - sédiment) et un flux sortant (sens inverse), qui possèdent tous les deux la capacité de mettre en jeu des éléments solides ou dissous.

3.1.1 Flux de composés à l'état particulaire

Le flux particulaire résulte du dépôt ou de l'enlèvement de matériel solide à la surface du sédiment. Le flux particulaire peut être exprimé en fonction de la masse de particules déplacées par unité de surface et de la concentration massique de l'élément intéressé dans les

particules. Le flux total particulaire (J_p) est la somme algébrique de ces deux composantes et s'écrit:

$$J_p = \omega \times C_p - \omega' C'_p$$

où ω et ω' sont les vitesses de dépôt et d'érosion (en masse par unité de surface et de temps) et C_p et C'_p sont les concentrations massiques (mole par unité de masse) de l'élément considéré dans les particules qui sédimentent et dans celles qui sont érodées. Si les conditions de sédimentation sont stables, la quantité érodée est souvent négligée. Toutefois, dans des conditions telles que nous les rencontrons dans l'estuaire de la Seine, il est probable que les deux flux soient d'importance comparable et fluctuent, de plus, suivant les conditions hydrodynamiques. Malheureusement, il est actuellement impossible d'avoir une estimation des valeurs correspondant à ω et ω' dans l'estuaire de la Seine (ceci constitue justement un des objectifs majeurs des sédimentologues travaillant dans le programme SEINE-AVAL). Sans ordre de grandeur de ce taux de sédimentation résiduel, nous sommes dans l'incapacité d'estimer ce flux particulaire, ce qui nous empêche de faire le bilan complet des échanges de matière existant entre l'eau et le sédiment. En conséquence, nous ne traiterons donc que des échanges de composés dissous.

3.1.2 Flux de composés à l'état dissous

Au sein du sédiment, plusieurs processus peuvent mettre en mouvement une espèce dissoute. S'il y a déplacement de toute la masse d'eau dans son ensemble selon une direction, le flux ainsi créé est qualifié d'advectif. Si le flux concerne le mouvement d'une ou plusieurs espèces indépendamment du solvant, alors le flux est appelé flux diffusif.

3.1.2.1 Flux advectif

Dans le sédiment, lorsque le phénomène de compaction est négligeable (ce qui dans notre cas représente une approximation raisonnable), la vitesse d'enfouissement de l'eau interstitielle est la même que celle de la phase solide. Globalement, par rapport à un niveau de référence donnée (généralement l'interface eau-sédiment), l'eau interstitielle se déplace à la même vitesse que le solide. Il s'ensuit que, l'eau interstitielle ne traversant pas l'interface eau-

sédiment, la détermination quantitative de ce flux d'advection est inutile dans une optique de quantification des échanges sédiments-colonne d'eau.

Suivant les environnements, un autre type de flux advectif, lié à l'activité biologique, peut être pris en considération. Il s'agit de la circulation d'eau engendrée par les animaux benthiques (bioirrigation) au sein de leur terrier. Ce phénomène, difficile à quantifier est souvent traité comme un problème diffusif intégré dans le processus de bioturbation.

3.1.2.2 Flux diffusif

Nous regroupons dans cette partie tous les phénomènes provoquant le déplacement d'espèces qui peuvent être traités mathématiquement en terme de flux diffusifs. Cet ensemble comprend la diffusion moléculaire, le flux lié à la création d'un gradient électrique, le flux lié à la remise en suspension (dilution des eaux interstitielles) et celui produit par la bioturbation. Le calcul du flux diffusif (J_d) se fait à partir de la première loi de Fick qui s'écrit :

$$J_d = -D \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

où D est un coefficient de diffusion (qui correspond à la somme de tous les événements que l'on a défini plus haut comme pouvant être traités en terme de diffusion) dépendant de l'espèce considérée et $\frac{\partial C}{\partial x}$ est le gradient de concentration mesuré dans l'eau interstitielle (Berner, 1980). La grosse difficulté résulte donc du choix des différents coefficients de diffusion.

Nous ne traiterons par la suite que de la diffusion moléculaire, étant bien entendu qu'en milieu côtier, ce phénomène est susceptible de ne constituer qu'une faible part des échanges de composés intervenant entre la colonne d'eau et le sédiment (Vanderborgh *et al.*, 1977a et 1977b ; Marin, 1988 ; Gonzalez, 1992).

3.2 Importance des flux de métaux dissous

3.2.1 Calcul du flux induit par la diffusion moléculaire

3.2.1.1 Expression mathématique

Les différences de concentration existant entre le sédiment et la colonne d'eau génèrent un gradient de concentration qui est à l'origine d'une migration des espèces du milieu le plus concentré vers le plus dilué. Ce phénomène, qui tend à atténuer les différences existant de part et d'autre de l'interface, est qualifié de diffusion moléculaire. Le calcul du flux résultant se fait comme nous l'avons vu en utilisant la première loi de Fick. Le coefficient de diffusion moléculaire est obtenu à partir de mesures effectuées dans des solutions infiniment diluées (D_0) (Li and Gregory, 1974). Ce coefficient est fonction de l'espèce et du solvant considérés. Au sein du sédiment, la présence de particules dans l'eau interstitielle va entraîner une restriction de la mobilité des composés, et donc une diminution du coefficient de diffusion. C'est l'effet de tortuosité dont il convient de tenir compte. Il existe une relation empirique permettant de calculer le coefficient de diffusion moléculaire dans le sédiment (D_m) en fonction du coefficient de diffusion libre (D_0) et d'un facteur (f) dépendant de la porosité (Φ) (Ullman and Aller, 1982).

$$D_m = \frac{D_0}{f^2} \quad \text{avec} \quad f^2 = \Phi \times F \quad (F: \text{facteur de résistivité})$$

F est lui même dépendant de la porosité selon la loi $F = \frac{1}{\Phi^m}$ (Manheim, 1970)

Le facteur (m) est dépendant de la porosité du sédiment (volume occupé par les pores rapporté au volume de sédiment brut). Celle ci peut être calculée à partir de la teneur en eau (t) (si l'on suppose que tous les pores sont remplis par de l'eau).

$$\Phi = \frac{\frac{t}{\rho_e}}{\frac{1-t}{\rho_{ss}} + \frac{t}{\rho_e}}$$

Si ρ_{ss} et ρ_e sont les masses volumiques du sédiment sec et de l'eau (respectivement 2,5 et 1,02 g.cm⁻³) et nous attribuons à t la valeur moyenne rencontrée dans nos sédiments (environ

0,6) alors Φ vaut environ 0,8 ce qui fixe la valeur de m à 3 (Ullman and Aller, 1982). L'équation permettant le calcul du flux moléculaire s'écrit donc:

$$J_d = -D_0 \times \Phi^2 \times \frac{\partial C}{\partial x}$$

Les valeurs de D_0 sont généralement exprimées en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et J_d en $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Il ne nous reste plus maintenant qu'à calculer les valeurs de flux diffusifs moléculaires pour différents composés.

3.2.1.2 Application au cas du fer et du manganèse

Les valeurs de D_0 pour chaque espèce sont tirées des données compilées par Li et Gregory (1974) et sont corrigées en fonction de la température selon la loi de Stokes-Einstein, à partir des variations de viscosité de l'eau de mer en fonction de la température (Ivanoff, 1975). Les gradients de concentration à proximité de l'interface sont estimés à partir des profils observés dans les eaux interstitielles. Les résultats obtenus pour chaque carotte sont regroupés dans le tableau II-7.

carotte	Température	$D_0(\text{Mn})$	$D_0(\text{Fe})$	J_{Mn}	J_{Fe}
Vasoct93	9,6°C	4,32	4,83	70	-
Normai94	16,8°C	5,75	5,82	260	580
Norfev95	6,5°C	3,89	4,35	40	-
Tanfev95	6,5°C	3,89	4,35	140	70
Sdsavr95	9,5°C	4,32	4,83	280	470

Tableau II-7. Flux induits par la diffusion moléculaire (D_0 en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et J en $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$).

Les flux de manganèse calculés par cette méthode sont compris entre **40 et 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$** . Les résultats de ces calculs sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans l'estuaire du St Laurent (90 à 300 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$; Sundby and Silverberg, 1985) ou aux Etats-Unis (300 à 360 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$; Graham *et al.*, 1976; Eaton, 1979). Certaines valeurs extrêmes ont même été trouvées dans l'estuaire de Newport (900 à 2300 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$; Evans *et al.*, 1977) et dans le détroit de Long Island (100 à 1700 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$; Aller, 1980b). Une étude précédente (Marin, 1988) avait d'ailleurs montré des valeurs tout à fait semblables, ce qui dénote d'une certaine constance de ces phénomènes dans l'estuaire de la Seine.

Les flux de fer trouvés oscillent entre 70 et 600 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ et sont à rapprocher des 100 à 200 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ trouvés précédemment dans l'estuaire (Marin, 1988). Des résultats semblables ont d'ailleurs été obtenus dans le détroit de Long Island (1 à 200 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$; Aller, 1980b) et dans l'estuaire du Tamar (20 à 300 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$; Watson *et al.*, 1993).

Il faut toutefois garder à l'esprit qu'il est possible d'avoir une forte variabilité des résultats qui soit dûe à l'estimation du gradient de concentration à l'interface. Dans les sédiments où le milieu devient très vite réducteur, il faut un pas d'échantillonnage extrêmement fin pour estimer au mieux le profil de concentration à proximité de l'interface. Cette condition est difficilement remplie lors d'un prélèvement par carottage, ce qui peut parfois s'avérer préjudiciable au calcul du flux diffusif. Néanmoins, il ne faut pas oublier que dans un système tel que celui de l'estuaire de la Seine, ce facteur ne représente sûrement pas l'approximation majeure.

3.2.2 Flux induit par la dilution des eaux interstitielles lors de processus d'érosion

L'échange d'espèces dissoutes entre le sédiment et la colonne d'eau peut se produire de façon moins continue que par le processus de diffusion que nous venons d'évoquer. En effet, lorsque les conditions hydrodynamiques sont telles qu'elles conduisent à un décapage de la partie supérieure de la colonne sédimentaire (ce phénomène sera d'ailleurs mis en évidence au chap. 3 § 2.2.3.3 dans la carotte Norfev95), il peut y avoir un apport brusque de composés dissous résultant de la dilution des eaux interstitielles. Dans le cas du fer et du manganèse, l'ampleur de ce phénomène est important puisque les eaux interstitielles sont fortement enrichies par rapport aux eaux du fleuve. La nature ponctuelle de ce phénomène rend toutefois sa quantification extrêmement délicate, mais nous allons essayer d'en déterminer grossièrement l'ordre de grandeur.

Etant donné que les concentrations en fer et en manganèse dans les eaux interstitielles évoluent fortement avec la profondeur, il est judicieux, pour éviter des artéfacts de calculs liés à la position des maxima de concentration, de moyenniser les concentrations sur une profondeur prenant en compte ces maxima. Ainsi, en procédant de la sorte sur les 5 premiers

centimètres, le flux que nous calculons pour l'érosion d'une épaisseur de sédiment de 1 cm est compris entre 15 et 80 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ pour le manganèse et 3 et 240 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ pour le fer.

3.2.3 Comparaison entre le flux diffusif et le flux lié à l'érosion

La comparaison directe de ces deux modes d'échange est, du point de vue conceptuel, relativement délicate. En effet, du fait de la nature même des phénomènes mis en jeux, les paramètres temporels relatifs à chacun d'entre eux sont totalement différents.

Dans le cas de la diffusion, le flux est un phénomène continu qui est proportionnel à la durée de l'échange. Au contraire, dans le cas de l'érosion, l'échange étant ponctuel, l'intégration de ce flux dans le temps nécessite la connaissance, pour une période donnée, de la fréquence des processus d'érosion.

Les grandeurs qui vont fixer l'importance du flux diffusif sont la vitesse de diffusion et la vitesse de production des espèces dissoutes. Le facteur limitant de ce phénomène étant bien évidemment dépendant de la vitesse du processus le plus lent. Les fortes concentrations rencontrées dans les eaux interstitielles des sédiments de l'estuaire de la Seine montrent clairement que, dans le cas du fer et du manganèse, le flux est limité par la vitesse de diffusion. Il est donc possible de l'intégrer dans le temps à partir du flux instantané que nous avons calculé auparavant.

Par contre, dans le cas de l'érosion, les grandeurs qui vont fixer l'importance du flux sont la vitesse de production des espèces dissoutes et la fréquence du processus d'érosion. Si la production des espèces dissoutes est rapide, chaque événement érosif va générer un flux dissous, même lorsque la fréquence d'érosion est importante. Si au contraire vitesse de production est lente, la durée entre chaque remise en suspension sera insuffisante pour permettre la production d'espèces dissoute, et le flux par érosion sera alors insignifiant. Nous pouvons donc constater, que dans le cas de l'érosion, la formulation mathématique du phénomène est ardue. L'intégration dans le temps de celui-ci s'avère bien délicate, ce qui rend difficile la comparaison à long terme, de l'importance relative des deux modes de diffusion. Nous nous limiterons donc par la suite, lors de l'estimation de l'impact du compartiment sédimentaire sur la colonne d'eau, à la prise en compte des échanges liés à la diffusion moléculaire.

3.3 Estimation de l'impact du sédiment sur la colonne d'eau en terme de diffusion

Il est fortement tentant, lorsqu'on a accès à une donnée comme le flux diffusif, d'essayer d'estimer ce que cette voie d'échange représente par rapport à la quantité de métal total transitant dans l'estuaire. Une telle démarche procède évidemment de raccourcis sommaires, mais possède le mérite de fixer, même si c'est de façon fort imprécise, des ordres de grandeur de l'importance relative de chaque compartiment.

Dans cette optique, nous avons, dans un premier temps, tenté d'estimer au sein de l'estuaire, l'importance relative de la couverture sédimentaire constituée de vase fine propice au développement de conditions réductrices. Nous nous sommes volontairement, dans une approche minimaliste, limité aux zones de sédimentation suffisamment persistante dans le temps pour avoir un impact sur la colonne d'eau. Cette répartition, représentée en noir sur la figure II-22 nous a été communiqué par le Laboratoire de Géologie Marine de Caen (P. Lesueur).

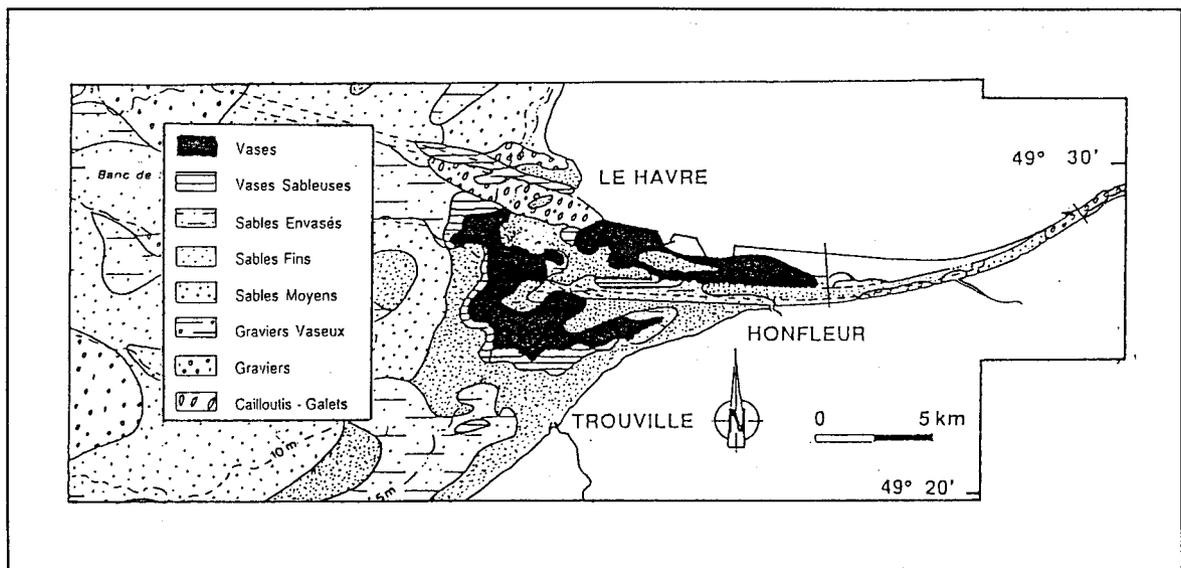


Figure II-22. Estimation des zones où les dépôts de vases sont relativement persistants (d'après P. Lesueur).

Une estimation de la surface couverte (environ 30 km²) et l'utilisation des flux diffusifs trouvés précédemment permet de calculer pour cette zone un apport minimal d'environ 100 à 620 kg.j⁻¹ pour le manganèse et de 150 à 1000 kg.j⁻¹ pour le fer. Entre 1993 et 1995, le débit annuel moyen a oscillé entre 400 et 680 m³.s⁻¹ (données du Service de la Navigation de la Seine). Si l'on prend 10 µg.l⁻¹ comme valeur moyenne des concentrations en fer et en manganèse dans le fleuve, les apports journaliers dissous que représente la Seine pour ces deux métaux sont compris entre 350 et 600 kg.j⁻¹. Si l'on considère que la charge solide annuelle moyenne apportée par la Seine est de l'ordre de 500000 tonnes (Avoine, 1981) et que les concentrations moyennes en manganèse et en fer dans les particules sont respectivement de 600 µg.g⁻¹ et de 30 mg.g⁻¹, il est possible de calculer l'apport journalier en manganèse particulaire (821 kg.j⁻¹) et en fer particulaire (41 t.j⁻¹). En regroupant l'ensemble de ces données (tableau II-8), nous pouvons voir qu'au point de vu strictement diffusif, l'impact du sédiment sur la colonne d'eau apparaît sensible dans le cas du manganèse et du fer puisque les deux phénomènes sont du même ordre de grandeur.

Source	Manganèse (kg.j ⁻¹)	Fer (t.j ⁻¹)
dissous (fleuve)	350 à 600	0.35 à 0.60
particule (fleuve)	820	41
sédiment (flux diffusifs)	100 à 620	0.15 à 1

Tableau II-8. Apports relatifs comparés en fer et en manganèse du fleuve et du sédiment.

3.4 Conclusion de l'estimation des flux de fer et de manganèse à l'interface eau-sédiment

Après avoir passé en revue, de façon tout à fait théorique, les différentes voies d'échanges entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau, nous avons, lorsque les données étaient disponibles, essayé de quantifier l'importance relative de quelques-unes d'entre elles. En traitant des échanges de fer et de manganèse dissous, par diffusion moléculaire et par dilution des eaux interstitielles suite à un processus d'érosion, nous nous

sommes rendus compte de la difficulté de comparer numériquement l'intensité relative de ces deux phénomènes. Néanmoins, dans le cas de la diffusion moléculaire, l'intégration du phénomène sur une surface de l'estuaire correspondant à une zone couverte de vases fines permet de montrer que pour le fer et le manganèse, les apports du fleuve et du compartiment sédimentaire sont du même ordre de grandeur.

Cet exemple de calcul, aussi grossier soit-il, montre bien le rôle tout à fait dynamique que peut jouer le sédiment dans les échanges chimiques au sein de l'estuaire. Dans une optique de modélisation de processus de transit dans un estuaire, il semble donc de première importance d'essayer de quantifier au mieux l'incidence de ces flux sur le devenir d'autres espèces. En effet, la durée de vie des espèces réduites du fer et du manganèse dans une eau aérée peut-être très courte (surtout dans le cas du fer) et leur oxydation est susceptible d'entraîner de nombreux éléments par des processus de coprécipitation ou d'adsorption, qui peuvent constituer autant de pièges de nature à modifier la répartition solide-solution de certains métaux traces.

Conclusion

Les différentes propriétés lithologiques des carottes sédimentaires, prélevées selon un gradient de salinité dans l'estuaire de la Seine, montrent peu d'évolution spatiale organisée. Les sédiments sont globalement très homogènes et souvent constitués de vases fines avec éventuellement une insertion de fines strates sableuses. Les fluctuations granulométriques ainsi provoquées sont pour la plus grande part responsables des évolutions rencontrées au niveau des concentrations en éléments métalliques.

L'étude de la phase solide ne montre pas de gradient marqué en fonction de la profondeur, pour l'ensemble des échantillons. De façon macroscopique, le sédiment ne subit pas de modification perceptibles au cours de l'enfouissement à mettre au compte de la diagenèse précoce. Toutefois, des indicateurs physico-chimiques plus sensibles (oxygène, pH, Eh) révèlent qu'il existe des transformations importantes dans les tous premiers niveaux de la colonne sédimentaire. Ils montrent de façon tout à fait sensible le rôle de frontière joué par l'interface eau-sédiment.

Les gradients de concentration rencontrés dans les eaux interstitielles sont fortement dépendants des éléments considérés. Leur interprétation est souvent délicate, du fait de la difficulté de discerner les différences résultant de réactions diagénétiques de celles induites par d'autres phénomènes. Le fer et le manganèse montrent des différences de concentration considérables pouvant dépasser un facteur mille entre l'eau interstitielle et l'eau du fleuve. La présence, dans la quasi totalité des carottes, de maxima de concentration suggère l'existence, en profondeur, de phénomènes de précipitation de minéraux réduits. Il est toutefois difficile, à partir de la seule observation des profils de concentration d'en avoir la certitude, et à plus forte raison de déterminer la nature des phases formées.

L'existence d'importants gradients de concentration peut-être à l'origine de phénomènes de diffusion entre le sédiment et la colonne d'eau. La quantification par défaut de ces processus permet de se rendre compte de l'importance que représente le sédiment en terme d'apports journaliers de fer et de manganèse dissous, en regard des quantités véhiculées, durant la même période, par l'eau du fleuve.

CHAPITRE 3

EQUILIBRES

EAU INTERSTITIELLE

PHASE SOLIDE

Introduction

L'étude présentée dans le chapitre précédent nous a permis de mettre en évidence que la dégradation de la matière organique est responsable dans le sédiment, de profondes modifications qui affectent les particules après leur dépôt. L'analyse de l'eau interstitielle a révélé, pour certains éléments, l'existence de gradients de concentration en fonction de la profondeur, qui, dans certains cas, sont considérables. L'examen des profils de concentration relatifs au fer et au manganèse supporte l'hypothèse selon laquelle le maximum de concentration serait lié à un processus de réduction, suivi d'une précipitation de nouvelles phases réduites. Toutefois, l'absence d'évolution verticale des caractéristiques de la phase solide ne nous permet pas pour l'instant d'en avoir la certitude.

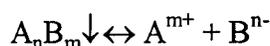
Nous allons maintenant essayer de connaître plus en détail la nature des phénomènes gouvernant le devenir du fer et du manganèse en milieu réducteur. Par l'intermédiaire de considérations thermodynamiques, nous déterminerons, dans un premier temps, l'éventualité de formation de quelques composés. Nous serons amenés à ce titre à mettre en avant le rôle particulier joué par les carbonates sur le contrôle de la solubilité du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles. L'application d'un schéma de spéciation du soufre particulière montrera des différences marquées d'évolution suivant les carottes, et nous permettra finalement de proposer une interprétation synthétique des mécanismes ayant conduit aux différences de comportements observées sur l'ensemble de ces carottes.

1. Solubilité du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles

1.1 Généralités sur les équilibres en solution

1.1.1 Expression de la constante de solubilité d'un composé

Si un solide A_nB_m est mis en présence d'une phase liquide, la solubilisation partielle ou totale du solide va conduire à l'établissement d'un équilibre.



Lorsque celui-ci est atteint, les activités de A et de B dans la solution (a_A et a_B) vérifient la relation :

$$a_A^n \times a_B^m = K_{A_nB_m}^s$$

Où $K_{A_nB_m}^s$ est une constante d'équilibre au sens thermodynamique du terme appelée constante de solubilité (ou produit de solubilité) du composé A_nB_m . Cette grandeur, qui varie avec la température, est aussi fortement dépendante de l'état de cristallisation du solide formé, ainsi que des propriétés de surface de ce solide.

Il s'ensuit que si dans un système à l'équilibre, on connaît la phase solide et la constante de solubilité qui fixe l'activité d'un composant dans la solution, alors il est possible à partir du calcul de cette activité, de déterminer la concentration dudit composant. Inversement, si l'on connaît les activités de composés susceptibles de précipiter et la valeur de la constante de solubilité, alors on est en mesure de déterminer si ce solide peut se former. Toutefois, le fait de montrer qu'un composé peut se former ne signifie pas automatiquement qu'il en soit ainsi. En effet, la loi de solubilité énoncée plus haut ne prend pas en compte les considérations cinétiques (vitesse de réaction). Ainsi, si la vitesse de formation de ce composé

est infiniment petite, sa précipitation peut avoir lieu suffisamment lentement pour qu'une phase solide thermodynamiquement moins stable soit rendue majoritaire.

Les choses se compliquent encore si le système contient plusieurs espèces solides. Dans ce cas, l'estimation de celle qui fixe la solubilité de l'élément considéré peut devenir très délicate. Néanmoins, malgré cet écueil, nous allons essayer de définir les composés du fer et du manganèse les plus aptes à précipiter dans ces sédiments, compte tenu des concentrations mesurées et des conditions physico-chimiques rencontrées (pH, Eh).

La dernière difficulté (et non des moindres) du calcul de solubilité réside dans l'estimation de la proportion de l'espèce considérée qui est libre en solution. En effet, un composé dissous peut s'associer à une ou plusieurs autres espèces pour former un complexe dissous (on parle dans ce cas de complexation). Le composé n'est alors plus libre de réagir et de précipiter et il convient donc de ne pas comptabiliser cette fraction dans le calcul de saturation. Nous verrons par la suite comment il est possible de tenir compte de la formation de certains complexes en faisant intervenir leur constante de stabilité. Après les corrections dues à la prise en compte de l'effet de la force ionique, il sera possible d'avoir une estimation de l'état de saturation dans lequel se trouve l'eau interstitielle par rapport à quelques minéraux connus pour précipiter en milieu réducteur.

1.1.2 Calcul du coefficient d'activité d'une espèce dissoute

Les grandeurs déterminées analytiquement sont des concentrations, alors que les constantes thermodynamiques sont calculées avec des activités. Le facteur liant la concentration d'un constituant [A] à son activité a_A est appelé coefficient d'activité γ_A . Il est possible de calculer le coefficient d'activité à une force ionique μ par la relation (Davies, 1962 ; Whitfield and Turner, 1980) :

$$\log_{10}(\gamma_A) = 0,5108 \cdot Z_A^2 \cdot \left(\frac{0,3\mu - \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right) \text{ avec } Z_A \text{ représentant la charge de l'espèce A}$$

La force ionique peut être estimée à partir de la salinité S (Gomez-Parra and Forja, 1994) par

la relation
$$\mu = \frac{19,919 \cdot S}{1000 - 1,00198 \cdot S}$$

Si les espèces sont non chargées, alors $\log_{10}(\gamma_A) = -B \cdot \mu$ (Mantoura *et al.*, 1978)

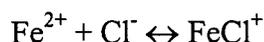
avec B ayant pour valeur 0,1 pour un couple de type 1:1 ; 0,3 pour un couple 1:2 et 0,5 pour les autres couples.

Il est donc possible, connaissant la concentration d'une espèce, de calculer son activité à une autre force ionique non nulle. Nous utiliserons donc ces relations lors de nos calculs d'indice de saturation.

1.2 Calcul de l'activité des espèces libres

1.2.1 Principe

Les espèces en solution peuvent s'associer et donner lieu à la formation de complexes. Ce processus peut-être schématisé de la façon suivante en prenant comme exemple la formation du complexe FeCl^+ :



De la même façon que précédemment, il est possible d'écrire pour cette réaction une constante thermodynamique :

$$K_{\text{FeCl}^+} = \frac{a_{\text{FeCl}^+}}{a_{\text{Fe}^{2+}} \times a_{\text{Cl}^-}} \text{ appelée constante de stabilité du complexe } \text{FeCl}^+.$$

Il est bien évidemment illusoire d'espérer tenir compte de la formation de tous les complexes possibles, ceci d'autant plus que de nombreuses constantes de dissociation ne sont pas connues. Toutefois, nous pouvons essayer de prendre en compte l'incidence que peut avoir la formation des principaux d'entre eux sur la concentration en espèces libres. Dans le but d'estimer l'influence des phénomènes de complexation sur les concentrations en fer et en manganèse libres, nous avons mesuré dans l'eau interstitielle, les teneurs des ions majeurs (chlorure, sulfate, carbonate, calcium, magnésium) pour chaque niveau des différentes carottes. Cette démarche nous a permis de prendre en compte la formation possible de 14 complexes.

Dans ces conditions, il est possible d'écrire que la concentration totale de chaque espèce est égale à la somme de toutes les espèces faisant intervenir cet élément (conservation de la masse). Ainsi il vient :

$$\begin{aligned}
 [\text{Mn}^{2+}]_t &= [\text{Mn}^{2+}]_{\text{lib.}} + [\text{MnCl}^+] + [\text{Mn}(\text{OH})^+] + [\text{MnCO}_3^\circ] + [\text{MnSO}_4^\circ] \\
 [\text{Fe}^{2+}]_t &= [\text{Fe}^{2+}]_{\text{lib.}} + [\text{FeCl}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] + [\text{FeCO}_3^\circ] + [\text{FeSO}_4^\circ] \\
 [\text{Ca}^{2+}]_t &= [\text{Ca}^{2+}]_{\text{lib.}} + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{CaCO}_3^\circ] + [\text{CaSO}_4^\circ] \\
 [\text{Mg}^{2+}]_t &= [\text{Mg}^{2+}]_{\text{lib.}} + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{MgCO}_3^\circ] + [\text{MgSO}_4^\circ] \\
 [\text{SO}_4^{2-}]_t &= [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{lib.}} + [\text{MnSO}_4^\circ] + [\text{FeSO}_4^\circ] + [\text{CaSO}_4^\circ] + [\text{MgSO}_4^\circ] \\
 [\text{Cl}^-]_t &= [\text{Cl}^-]_{\text{lib.}} + [\text{MnCl}^+] + [\text{FeCl}^+] \\
 [\text{CO}_3^{2-}]_t &= [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{lib.}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CaHCO}_3^+] + [\text{MgHCO}_3^+] + [\text{MnCO}_3^\circ] + [\text{FeCO}_3^\circ] \\
 &+ [\text{CaCO}_3^\circ] + [\text{MgCO}_3^\circ]
 \end{aligned}$$

La convention d'écriture étant la même que celle utilisée au premier chapitre, c'est-à-dire que les concentrations sont exprimées entre crochet et les activités sont symbolisées par la lettre (a). Les valeurs des constantes de stabilité des différents complexes sont regroupées dans le tableau III-1.

Complexe	$\log_{10} K$	salinité	référence
MnCl^+	-0.29	35	a
$\text{Mn}(\text{OH})^+$	-10.88	35	a
MnCO_3°	2.20	35	a
MnSO_4°	0.9	35	a
FeCl^+	-0.46	35	a
$\text{Fe}(\text{OH})^+$	-9.79	35	a
FeCO_3°	2.83	35	a
FeSO_4°	0.9	35	a
CaHCO_3^+	0.67	35	b
CaCO_3°	1.86	35	b
CaSO_4°	0.95	35	b
MgHCO_3^+	0.62	35	b
MgCO_3°	2.11	35	b
MgSO_4°	1	35	b
HCO_3^-	9.8	35	b
OH^-	-14	0	c

Tableau III-1. Constantes de stabilité des différents complexes pris en compte ^(a) Byrne *et al.*, 1988 ; ^(b) Michard, 1989 ; ^(c) Morel, 1983).

Il est donc possible à partir de la détermination analytique des concentrations totales, de calculer les concentrations de toutes les espèces libres. Ce calcul est effectué par un logiciel

mis au point au laboratoire (Fischer *et al.*, 1990), qui est semblable au programme MINEQL permettant la détermination de la composition chimique de solution aqueuse à partir de constantes d'équilibre (Westall *et al.*, 1976). Le calcul des espèces libres se fait par étapes avec répétitions successives jusqu'à convergence. Nous obtenons ainsi pour chaque échantillon d'eau interstitielle un pourcentage d'espèces libres exprimé en concentration.

1.2.2 Résultats

Dans un souci de clarté et de lisibilité du mémoire, nous ne présenterons pas, bien entendu, une liste exhaustive de l'ensemble des applications numériques effectuées. Nous évoquerons donc rapidement les résultats moyens de chaque carotte (les variations de répartition en fonction de la profondeur sont, la plupart du temps, insignifiantes), bien que nous ayons procédé aux calculs sur la quasi totalité des niveaux composant les carottes sédimentaires. Nous avons représenté sur la figure III-1 les variations de répartition des différents complexes du fer et du manganèse que nous avons pris en compte suivant les carottes.

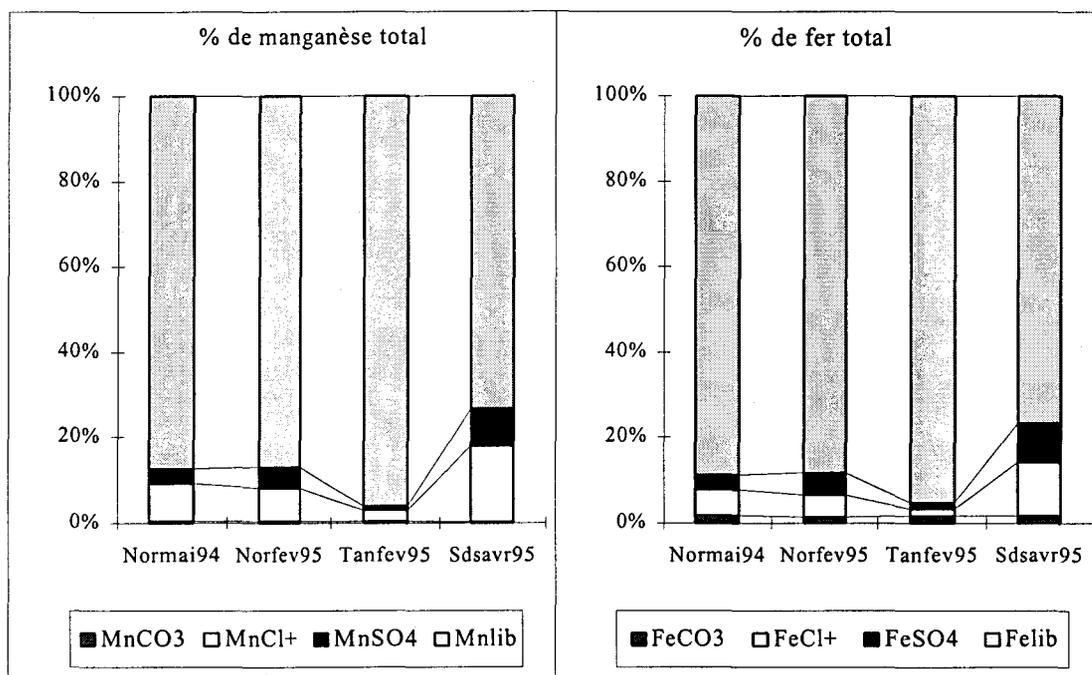


Figure III-1. Pourcentage de manganèse et de fer total impliqué dans la formation de chaque complexe.

Les deux métaux apparaissent fort peu complexés dans les eaux interstitielles par les principaux ligands susceptibles d'affecter leur distribution dans l'eau de mer. Les pourcentages de métaux libres montrent une légère évolution suivant les carottes, cet effet étant

principalement lié aux variations de salinité. Dans la carotte la plus saline (Sdsavr95), la proportion de métal libre est du même ordre que celle calculée récemment par d'autres auteurs (Byrne *et al.*, 1988). Ils obtiennent en effet dans l'eau de mer, suivant le pH, un pourcentage de fer libre compris entre 69 et 76 %, alors que la proportion de manganèse libre se stabilise à 72 %.

Il faut toutefois rester très prudent sur la réalité chimique de ces calculs, dont la validité est difficile à vérifier. Ils sont en effet fortement dépendants du choix des complexes pris en compte et des valeurs de constantes de stabilité utilisées. La détermination de celles-ci se heurte à de nombreux obstacles en partie à cause du manque de données et constitue un sujet de recherche dont la variété des approches est impressionnante (Dimmock *et al.*, 1995). Il convient finalement de noter la difficulté de quantifier l'influence de la formation de complexes faisant intervenir la matière organique dissoute, en raison de sa nature extrêmement variable. Il est toutefois raisonnable de penser que ces phénomènes peuvent prendre une importance accrue dans les eaux interstitielles où les concentrations en carbone organique dissous sont généralement nettement plus importantes que dans l'eau surnageante (Emerson and Dymond, 1984 ; Burdige *et al.*, 1992a ; Chen *et al.*, 1993 ; Martin and Mc Corkle, 1994).

Nous allons maintenant nous servir de l'activité des espèces libres pour essayer d'évaluer l'état de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis de quelques minéraux dont les conditions de formation sont proches de celles que l'on rencontre lors de la diagenèse précoce.

1.3 Saturation des eaux interstitielles

1.3.1 Principe du calcul

Nous avons vu (cf § 1.1.1.) que lorsqu'un solide est en équilibre avec une phase liquide, les activités en solution des différents constituants composant le solide sont liées entre elles par une relation appelée constante de solubilité. Ayant accès aux activités de quelques éléments présents dans les eaux interstitielles, nous pouvons calculer le produit d'activité ionique (PAI). Il est alors possible d'estimer un indice de saturation (IS) défini comme

$$IS = \log_{10} \left(\frac{PAI}{K^s} \right)$$
 dans lequel K^s représente la constante de solubilité du solide considéré

(Berner, 1971 ; Jahnke, 1984). Si cet indice est positif, cela signifie que la solution est sursaturée vis-à-vis du solide considéré, et donc que la probabilité de précipitation est importante. Toutefois, devant la variété des constantes de solubilité trouvées dans la littérature pour un même composé, il nous a semblé restrictif de calculer un indice correspondant à une seule d'entre elles. Nous allons donc rendre compte de l'état de saturation de l'eau par rapport à chaque minéral en représentant les variations en fonction de la profondeur du logarithme décimal du PAI. La condition de précipitation est donc vérifiée lorsque le $\log_{10}(\text{PAI})$ est supérieur au $\log_{10}(K^s)$. Les concentrations des carbonates et des phosphates ont été calculées au pH de chaque niveau des eaux interstitielles à partir des constantes d'acidité corrigées en fonction de la force ionique donnée par Gomez-Parra et Forja (1994). Les activités sont ensuite calculées selon les mêmes relations que celles utilisées pour les métaux.

1.3.2 Minéraux susceptibles de se former dans les sédiments

L'occurrence de formation de minéraux est fortement dépendante des conditions physico-chimiques régnant au sein du sédiment (pH, Eh, concentrations des différents anions). Si l'on s'intéresse aux cas du fer et du manganèse, les conditions que nous rencontrons dans les sédiments sont compatibles avec la formation de quelques minéraux carbonatés (Holdren *et al.*, 1975 ; Pedersen and Price, 1982), de sulfures (Jacobs and Emerson, 1982 ; Berner and Westrich, 1985 ; Oenema, 1990) ou de phosphates (Emerson and Widmer, 1978 ; Suess, 1979) connus pour précipiter en milieu réducteur.

Nous avons vus que les profils de fer et de manganèse dissous permettent de supposer la précipitation d'espèces réduites. La spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe montre d'ailleurs, dans quelques carottes, une forte augmentation des quantités de Fe(II) associée à la phase solide (cf. chap. 4 § 2.3). De même, la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) présente un signal caractéristique attribuable à du manganèse au degré (II) (cf. chap. 4 § 2.2). Nous allons donc essayer de recenser les différentes phases solides susceptibles de se former dans le sédiment à partir de ces deux métaux. Nous observerons donc les propriétés de saturation vis-à-vis de minéraux carbonatés (rhodochrosite MnCO_3 et sidérite FeCO_3), et phosphatés (reddingite $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Nous ne pourrons pas calculer les saturations de minéraux sulfurés étant donné que nous n'avons pas d'estimation

des valeurs de concentration de sulfures dissous. Les valeurs des différentes constantes de solubilité rencontrées pour chaque minéral sont reportées dans le tableau III-2.

Composé	$\log_{10}(K^s)$	référence
MnCO ₃	-9.47	Garrels <i>et al.</i> (1960)
	-10.01	Berner (1971)
	-10.41	Morgan (1967)
	-10.66	Franklin and Morse (1983)
	-10.93	Garrels <i>et al.</i> (1960)
	-11.24	Van Genderen and Van der Weijden (1984)
FeCO ₃	-9.9	Murray <i>et al.</i> (1978)
	-10.2	Singer and Stumm (1970)
	-10.7	Morel (1983)
Mn ₃ (PO ₄) ₂ .3H ₂ O	-31.2	Tessenow (1974)
Fe ₃ (PO ₄) ₂ .8H ₂ O	-33.5	Tessenow (1974)
	-36	Nriagu (1972)

Tableau III-2. Valeurs des différentes constantes de solubilité utilisées.

1.3.3 Application aux carottes prélevées

1.3.3.1 Les carbonates

Nous avons donc appliqué la méthode de calcul décrite précédemment aux différents niveaux des carottes Normai94, Norfev95, Tanfev95 et Sdsavr95. Nous avons, pour chaque carotte, représenté sur la figure III-2 les variations du logarithme du produit des activités ioniques du manganèse et du carbonate en fonction de la profondeur en les comparant aux valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature.

Nous voyons sur la figure III-2 que le choix de la constante de solubilité est un problème important, puisque suivant les références sélectionnées, il est possible de se trouver en sursaturation par rapport l'une et en sous saturation par rapport à l'autre. Rappelons que la solution est dite sursaturée si $\log_{10}(PAI) > \log_{10}(K^s)$. En dehors des deux valeurs extrêmes mentionnées sur les graphiques, les valeurs du $\log_{10}(K^s)$ les plus fréquemment citées sont comprises entre -10.3 et -10.7. Les eaux interstitielles peuvent donc être considérées comme

étant en forte sursaturation vis-à-vis de la rhodochrosite. Cette situation est notamment particulièrement prononcée dans le cas de la carotte Sdsavr95.

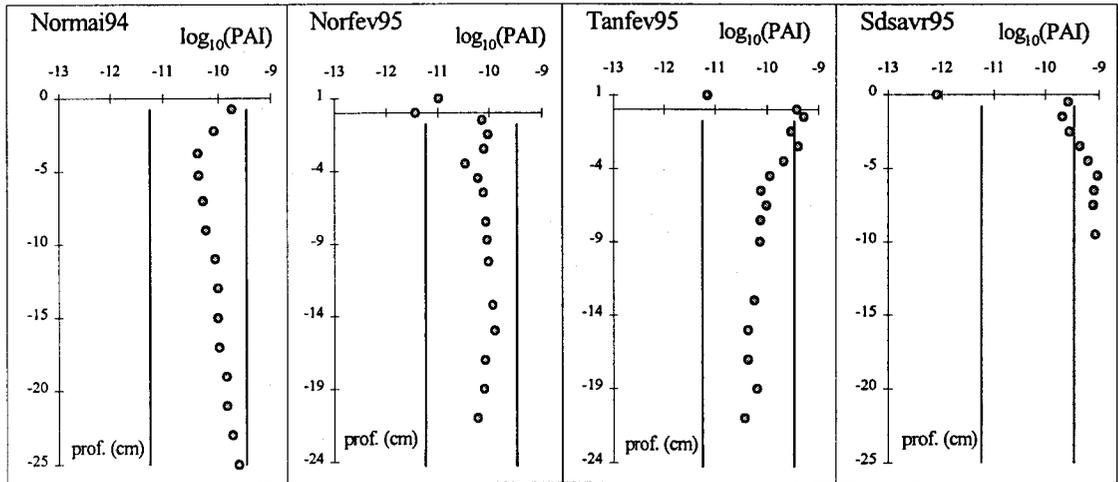


Figure III-2. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la rhodochrosite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(K_s) = -9.47$ et -11.24).

La précipitation de carbonate de manganèse est donc fortement probable pour tous les échantillons et à tous les niveaux des carottes. Cette constatation confirme quelque peu l'hypothèse que nous avons faite lors de l'observation des profils de manganèse dissous. En effet, nous avons vu que les concentrations asymptotiques obtenues en fonction de la profondeur tendaient vers une valeur qui était sensiblement la même dans chaque carotte. Cette valeur est d'ailleurs proche de celle rapportée par Robbins et Callender (1975) pour une eau interstitielle en équilibre avec la rhodochrosite (de l'ordre de $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$). La présomption de contrôle de la solubilité par une phase carbonatée est donc importante, même si la variété des valeurs asymptotiques rencontrées dans la littérature (Middelburg *et al.*, 1987) suggère qu'il puisse exister une certaine disparité des phases carbonatées formées.

La même démarche, appliquée cette fois-ci au cas du fer (figure III-3), révèle que l'écart entre les différentes valeurs de référence est moins important que dans le cas du manganèse. Nous pouvons constater que les comportements des différentes carottes sont nettement plus contrastés. La carotte Norfev95 apparaît en nette sous saturation sur tous les niveaux. Ce phénomène est en fait une conséquence des très faibles valeurs en fer dissous que nous avons mesurées dans les eaux interstitielles.

Les carottes Tanfev95 et Sdsavr 95 sont au contraire largement sursaturées, le contraste avec l'eau surnageante est d'ailleurs saisissant. La saturation des eaux de la carotte Tanfev95 diminue ensuite régulièrement avec la profondeur pour finir par présenter un caractère sous saturé à partir d'environ 10 cm. La sursaturation de la carotte Sdsavr95 est vraiment importante puisqu'on atteint par endroit des valeurs du PAI jusqu'à 200 fois la valeur de la constante de solubilité. Nous reviendrons par la suite sur l'explication de l'obtention de sursaturation si importante. La carotte Normai94 présente, quant à elle, deux aspects distincts, une sursaturation assez prononcée jusqu'à 7 ou 8 cm suivie ensuite d'une stabilisation des valeurs jusqu'à la base du sédiment.

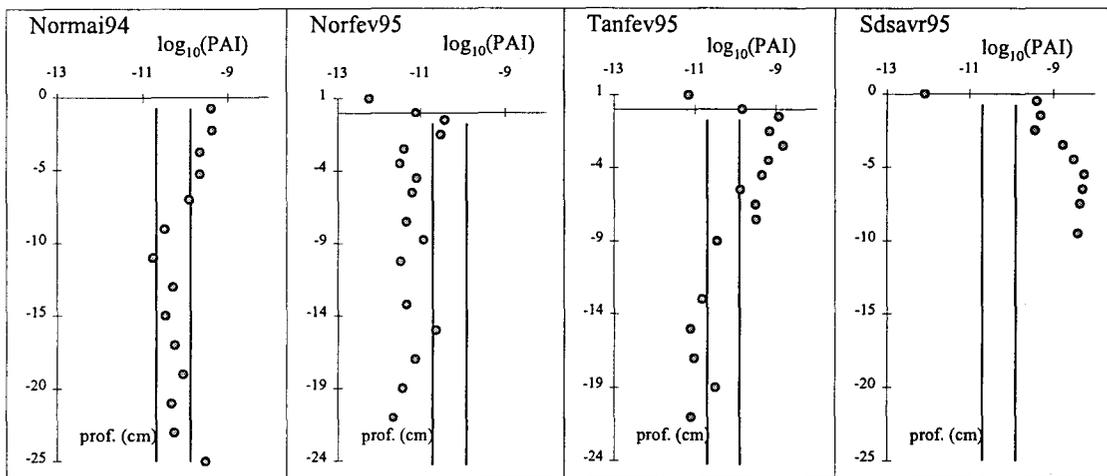


Figure III-3. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la sidérite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(K_s) = -9.9$ et -10.7).

1.3.3.2 Les phosphates

Dans le cas des phosphates, le calcul n'a pu être appliquée qu'aux carottes Normai94, Norfev95 et Tanfev95. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, nous ne disposons pas en effet de données relatives aux concentrations en phosphates pour la carotte Sdsavr95. Les résultats des calculs de saturation en phosphate de manganèse (reddingite) sont représentés sur la figure III-4.

Les eaux interstitielles sont donc visiblement largement sous saturées vis-à-vis de la reddingite. Ce phénomène, qui s'observe sur l'ensemble des carottes, semble donc constituer un cas général dans nos sédiments. Il existe d'ailleurs peu de références relatives à la formation de ce minéral lors de la diagenèse précoce. Berner (1980) laisse entrevoir la

possibilité de sa formation, mais seulement dans des conditions très particulières, qui ne sont visiblement pas réunies dans notre milieu.

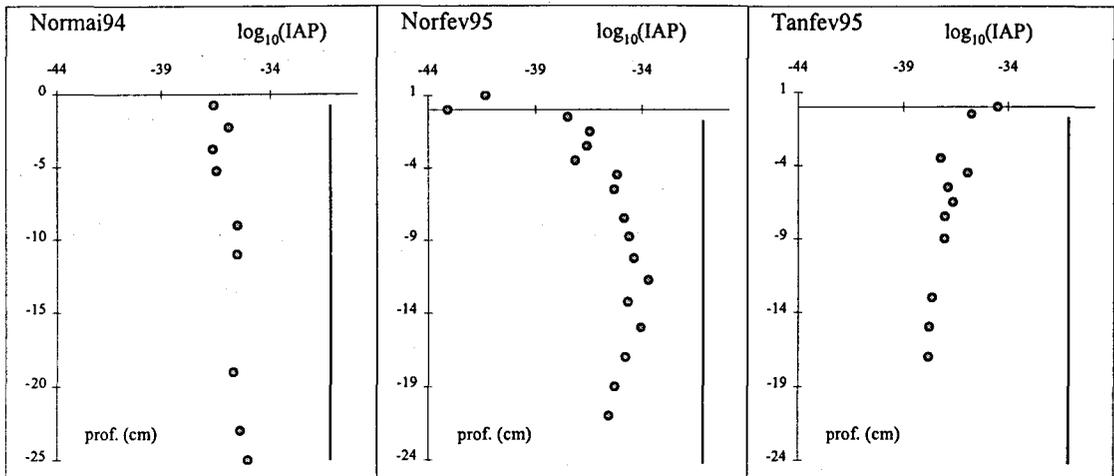


Figure III-4. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la reddingite en fonction de la profondeur (comparaison avec la constante de solubilité $\log_{10}(Ks) = -31.2$).

L'état de saturation des eaux interstitielles par rapport au phosphate de fer(II) (vivianite) est dépendant de la constante de solubilité considérée, et apparaît plus contrasté suivant les échantillons. Si l'on considère la constante de Tessenow (1974) ($\log_{10}(Ks) = -33.5$), l'ensemble des carottes se trouve en sous saturation. Si l'on considère la constante de Nriagu (1972) ($\log_{10}(Ks) = -36$), la précipitation de vivianite est envisageable dans les carottes Normai94 et Tanfev95 (du moins dans leur partie supérieure) alors qu'elle est dans tous les cas impossible dans la carotte Norfev95.

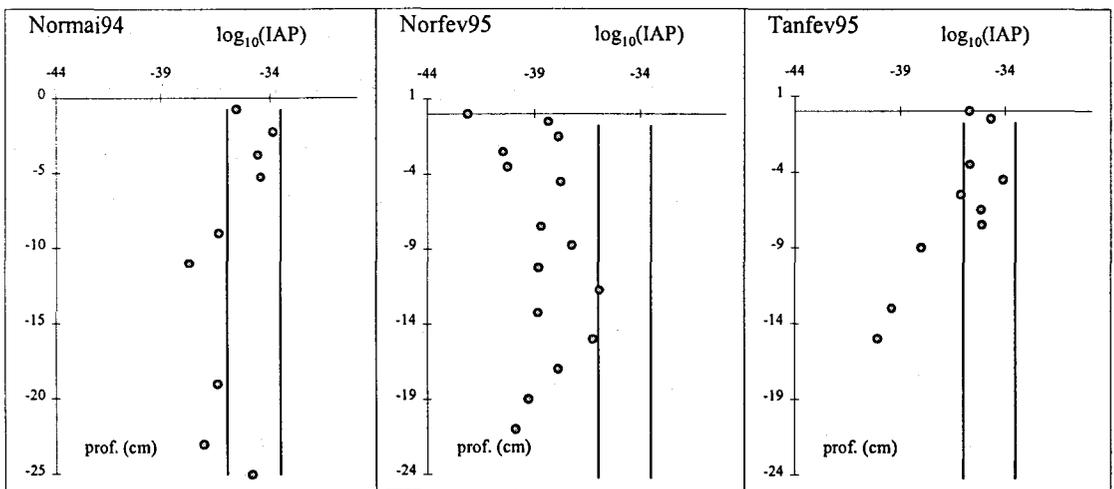


Figure III-5. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la vivianite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(Ks) = -33.5$ et -36).

Il est donc important d'essayer d'estimer laquelle de ces constantes est la plus à même de rendre compte de l'état de saturation des eaux naturelles vis-à-vis de la vivianite. Nembrini *et al.* (1983) ont rencontré le même problème dans des sédiments provenant d'un lac italien. Leurs calculs montrent en effet la sursaturation des eaux interstitielles en considérant la constante de Nriagu (1972), alors qu'ils observent une sous saturation en regard de la constante de Tessenow (1974). Le fait qu'ils détectent la présence, par spectrométrie Mössbauer, de vivianite dans la phase solide de leur sédiment semble faire pencher la balance du côté de la valeur de Nriagu. Mais il est important de considérer que la vivianite qu'ils mettent en évidence est sous forme de concrétion. Il n'est donc pas invraisemblable de penser que si la vitesse de dissolution est lente (ce qui est souvent le cas des minéraux qui ne sont pas fraîchement précipités), la constante de Tessenow est susceptible d'être correcte, même si elle indique lors du prélèvement une légère sous saturation de la solution.

1.3.3.3 Commentaire sur les valeurs de sursaturation rencontrées

Nous avons vu, lors des calculs de saturation des eaux vis-à-vis de la sidérite, qu'il était possible pour certains échantillons (c'était notamment le cas de la carotte Sdsavr95) de rencontrer des valeurs du produit d'activité ionique pouvant atteindre jusqu'à 100 à 200 fois la constante de solubilité. Cette situation, souvent constatée semble en fait constituer un cas général (Emerson, 1976 ; Bricker et Troup, 1975 ; Postma, 1981). Plusieurs explications peuvent être avancées pour justifier ce phénomène.

La première venant à l'esprit est à mettre en rapport avec l'évaluation des quantités d'espèces libres. Nous avons en effet vu précédemment que l'estimation de la capacité complexante d'un milieu était fortement dépendante du choix des complexes à prendre en compte. Nous n'avons, dans nos calculs, tenu compte que des principaux ligands inorganiques, ce qui est susceptible de conduire à une surestimation de la quantité de métal libre. La fraction de métal complexée par la matière organique dissoute peut en effet représenter une part importante du métal total, et ceci d'autant plus que les eaux interstitielles sont souvent enrichies en carbone organique dissous (Burdige and Homstead, 1994). Il s'ensuit alors que les produits d'activité ionique calculés sont eux aussi surestimés, conduisant ainsi à l'observation d'une sursaturation plus importante qu'elle ne l'est réellement.

La mauvaise estimation du degré de saturation peut aussi provenir de l'utilisation d'une constante de solubilité inadaptée. D'ailleurs, l'abondance de valeurs concernant des constantes relatives aux mêmes composés exprime clairement la difficulté de définir une valeur de constante dans le milieu naturel. La généralisation de valeurs numériques obtenues dans l'eau pure pour des composés bien définis est une approximation dont il est parfois difficile de connaître la validité. Les constantes de solubilité sont en effet fortement dépendantes de nombreux facteurs. Parmi ceux-ci, l'état de surface du solide formé peut parfaitement entraîner une modification parfois très importante du produit de solubilité. La formation d'un film (organique ou minéral) à la surface des particules est évidemment de nature à modifier fortement leur comportement. En outre, Postma (1982) reporte que la solubilité est, de plus, influencée par la taille des grains. Ainsi, il a été montré que la solubilité de la calcite peut être multipliée par 10 lorsque la dimension moyenne des grains passe de 0,1 à 0,01 μm (Chave and Schmalz, 1966). Comme la solubilité d'un solide est fixée par les particules dont la taille est la plus petite (Enüstün and Turkevich, 1960), la précipitation d'un solide finement divisé peut donc aussi conduire à l'observation d'une importante sursaturation qui n'est qu'apparente. Il convient finalement d'ajouter la possibilité de former des composés mixtes (insertion d'impureté, solution solide ...) dont les constantes de solubilité peuvent varier avec la composition. De telles situations sont fréquemment observées dans le cas de minéraux carbonatés (Suess, 1979 ; Middelburg *et al.*, 1987 ; Wartel *et al.*, 1990) et s'avèrent difficiles à mettre en évidence avec des techniques purement analytiques.

Le dernier facteur que nous puissions invoquer est d'ordre cinétique. En effet, les constantes thermodynamiques utilisées ne tiennent pas compte des vitesses de réaction. Si elles sont indicatrices de la possibilité qu'a une réaction d'avoir lieu, elles ne donnent aucune information sur sa vitesse. Ainsi, il suffit que la réaction se fasse à une vitesse suffisamment lente pour pouvoir entraîner, du moins pendant un certain laps de temps, une importante sursaturation dans l'eau entourant le solide.

Comme nous le voyons, l'éventail des causes pouvant entraîner un phénomène de sursaturation est très large. Il est probable que les conséquences de ces phénomènes se renforcent dans le milieu naturel en général, et dans les eaux interstitielles en particulier, pour donner lieu aux situations que nous observons ici. Toutefois, cela n'enlève en rien l'intérêt que représente l'application de tels calculs, résultant de conditions d'équilibre thermodynamique, à la prédiction de l'éventualité de formation de phases solides. Cela montre néanmoins qu'il faut

rester prudent sur ce sujet, et qu'il est plus que jamais primordial d'obtenir le maximum d'informations indépendantes avant de pouvoir conclure à l'éventualité de précipitations de minéraux réduits.

1.3.4 Discussion sur les phases susceptibles de contrôler la solubilité du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles

1.3.4.1 Cas du manganèse

Avec les précautions qui s'imposent, nous venons de mettre en évidence un contrôle probable de la solubilité du manganèse dans les eaux interstitielles par un mécanisme faisant intervenir une fraction carbonatée. Si ce phénomène est souvent énoncé (Klinkhammer, 1980 ; Emerson *et al.*, 1980 ; Elderfield *et al.*, 1981 ; Gieske, 1981 ; Sawland and Murray, 1983 ; De Lange, 1986), rares sont les mises en évidence de la nature de ces phases solides. Certains parlent de formation de rhodochrosite MnCO_3 (Li *et al.*, 1969 ; Johnson, 1982), d'autres de solutions solides $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$ (Suess, 1979 ; Franklin and Morse, 1983), voire de composés mixtes comme la kutnohorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ (Middelburg *et al.*, 1987). Toutefois, il semble que la présence ou non de carbonate de calcium soit un facteur important pouvant conduire à rendre l'un des phénomènes cités prépondérant par rapport aux autres.

Ainsi, en se basant sur des considérations thermodynamiques, Middelburg *et al.* (1987) suggèrent que la variable maîtresse contrôlant le devenir du manganèse dans un environnement carbonaté soit la fraction molaire du manganèse dans le carbonate (X_{Mn}). Pour des valeurs de $X_{\text{Mn}} < 0,0015$ la concentration en manganèse dissous serait dépendante d'un processus de chimisorption à la surface du carbonate de calcium. L'existence de ce phénomène a d'ailleurs pu être montrée en laboratoire (McBride, 1979). Quand X_{Mn} est compris entre 0,0015 et 0,0085, la phase la plus stable serait un mélange de calcite et de kutnohorite, alors que pour $X_{\text{Mn}} > 0,0085$, il se formerait plutôt un mélange de calcite et de rhodochrosite. Les valeurs de X_{Mn} rencontrées dans nos sédiments (de l'ordre de 0,0023 à 0,0050) nous mèneraient donc, selon Middelburg *et al.* (1987), à la formation d'un mélange de calcite et de kutnohorite. Cette hypothèse, si elle est juste, semble délicate à démontrer sachant que ce composé tend à se former dans un état finement divisé (Pedersen and Price, 1982 ; Boyle, 1983) qui ne facilite pas sa caractérisation. Nous verrons dans le chapitre 4 (§ 2.2) que

l'utilisation d'une technique spectroscopique comme la RPE est à même de procurer une finesse d'analyse qui pourra nous permettre d'obtenir plus de renseignements.

1.3.4.2 Cas du fer

Le contrôle de solubilité du fer est généralement plus contrasté. Suivant les échantillons, nous avons mis en évidence des degrés de saturation variables, qui révèlent des mécanismes différents. Hormis la carotte Norfev95, qui est en sous saturation vis-à-vis des carbonates ou des phosphates, les saturations observées semblent pencher plus en faveur de minéraux carbonatés que de vivianite. Toutefois, il est intéressant de remarquer que les valeurs de saturation observées montrent généralement une tendance à la décroissance en fonction de la profondeur, ceci est notamment sensible dans le cas des carottes Normai94 et Tanfev95. Cette évolution particulière à partir d'environ 10 cm est à rapprocher de la diminution des sulfates observée dans les eaux interstitielles de ces carottes. La réduction des sulfates produit en effet des sulfures dissous qui tendent à précipiter avec le fer. Si la formation de sulfure est effective dans les couches plus profondes des sédiments, cela expliquerait les diminutions de saturation observées puisqu'il est souvent constaté que les carbonates et les phosphates de fer ne sont stables que lorsque les concentrations en sulfures sont insignifiantes (Berner, 1964 ; Berner, 1971 ; Aller, 1980b ; Postma, 1982).

1.4 Conclusion

Au cours de cette partie, nous nous sommes intéressés à l'éventualité de formation de quelques phases solides permettant d'expliquer les diminutions de concentration observées pour le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles. A travers une approche quelque peu théorique, nous avons utilisé des notions simples d'équilibres thermodynamiques pour estimer le degré de saturation des eaux interstitielles vis à vis de minéraux connus pour se former en conditions réductrices.

Il apparaît donc fortement probable que la solubilité du manganèse soit contrôlée par une phase solide carbonatée, et ceci dans quasiment tous les échantillons. En effet, nous avons montré que les eaux interstitielles sont largement sous saturées en reddingite (phosphate de manganèse), ce qui exclut toute précipitation de ce solide. Toutefois, la nature exacte de la phase carbonatée formée (et donc sa stabilité dans le temps) reste à déterminer.

Les calculs relatifs à la saturation d'un minéral ferreux montrent plus de variabilité d'un échantillon à l'autre. La sous saturation observée dans le cas de la carotte Norfev95 est à mettre en relation avec les faibles concentrations mesurées en fer dissous. Ce comportement reste, pour le moment, difficile à expliquer. La carotte Sdsavr95 est fortement sursaturée vis-à-vis du carbonate de fer et ceci sur toute sa hauteur. Les fortes valeurs rencontrées proviennent des concentrations en fer dissous qui sont beaucoup plus importantes que dans les autres carottes. Les deux autres carottes sont sursaturées par rapport à la sidérite et à la vivianite. Ce comportement, qui est bien marqué dans la partie supérieure des carottes s'atténue ensuite avec la profondeur et peut être mis en relation avec la formation possible de sulfures de fer.

Dans la partie qui va suivre, l'étude de la répartition des sulfures présents dans la phase solide en fonction de la profondeur, devrait nous permettre d'en savoir plus sur les mécanismes responsables des variations de concentration du fer observées dans les eaux interstitielles.

2. Les sulfures particuliers

Le rôle que jouent les sulfures dans le cycle du fer n'est plus à démontrer. Les deux éléments sont souvent liés en milieu réducteur, et nous avons vu dans le premier chapitre que la variété des sulfures de fer susceptibles de se former lors de la diagenèse précoce est pour le moins conséquente. Afin d'étudier cette interaction particulière, il nous a semblé indispensable d'estimer les ordres de grandeur des concentrations en sulfures en milieu estuarien. Toutefois, la faiblesse des teneurs rencontrées ajoutée à l'extrême instabilité des sulfures en présence d'oxygène rend souvent leur détermination problématique. Nous avons tenté par deux techniques différentes d'analyser les sulfures dissous dans les eaux interstitielles. Les méthodes colorimétrique (Cline, 1969) et potentiométrique (électrode spécifique S^{2-}) ont été testées dans quelques échantillons de suspension de sédiments anoxiques. Malgré leur sensibilité (de l'ordre de quelques $\mu\text{mol.l}^{-1}$), elles se sont révélées peu adaptées aux analyses d'eaux interstitielles en raison de la quantité importante d'échantillons qu'elles requièrent.

Il nous a donc semblé plus simple de travailler sur la fraction solide du sédiment qui s'avère moins sensible à l'oxydation. Nous avons utilisé une technique d'attaque en deux temps qui permet donc de séparer les sulfures en deux fractions, AVS et CRS (cf chap.1 § 3.3.6.). Nous verrons que l'application de cette démarche aux carottes Normai94, Norfev95, Tanfev95 et Sdsavr95 va nous permettre de mettre en évidence des phénomènes qui sont la conséquence de différences de comportement très marquées.

2.1 Résultats

2.1.1 Niveaux de concentration

La phase solide composant les différents niveaux de quatre carottes sédimentaires a été analysée selon ce protocole. L'ensemble des résultats (exprimés en micromoles de soufre par gramme de sédiment sec) permet de tracer l'évolution des concentrations en sulfures présents dans chaque fraction en fonction de la profondeur. Ces tendances sont présentées sur les figures III-6 et III-7.

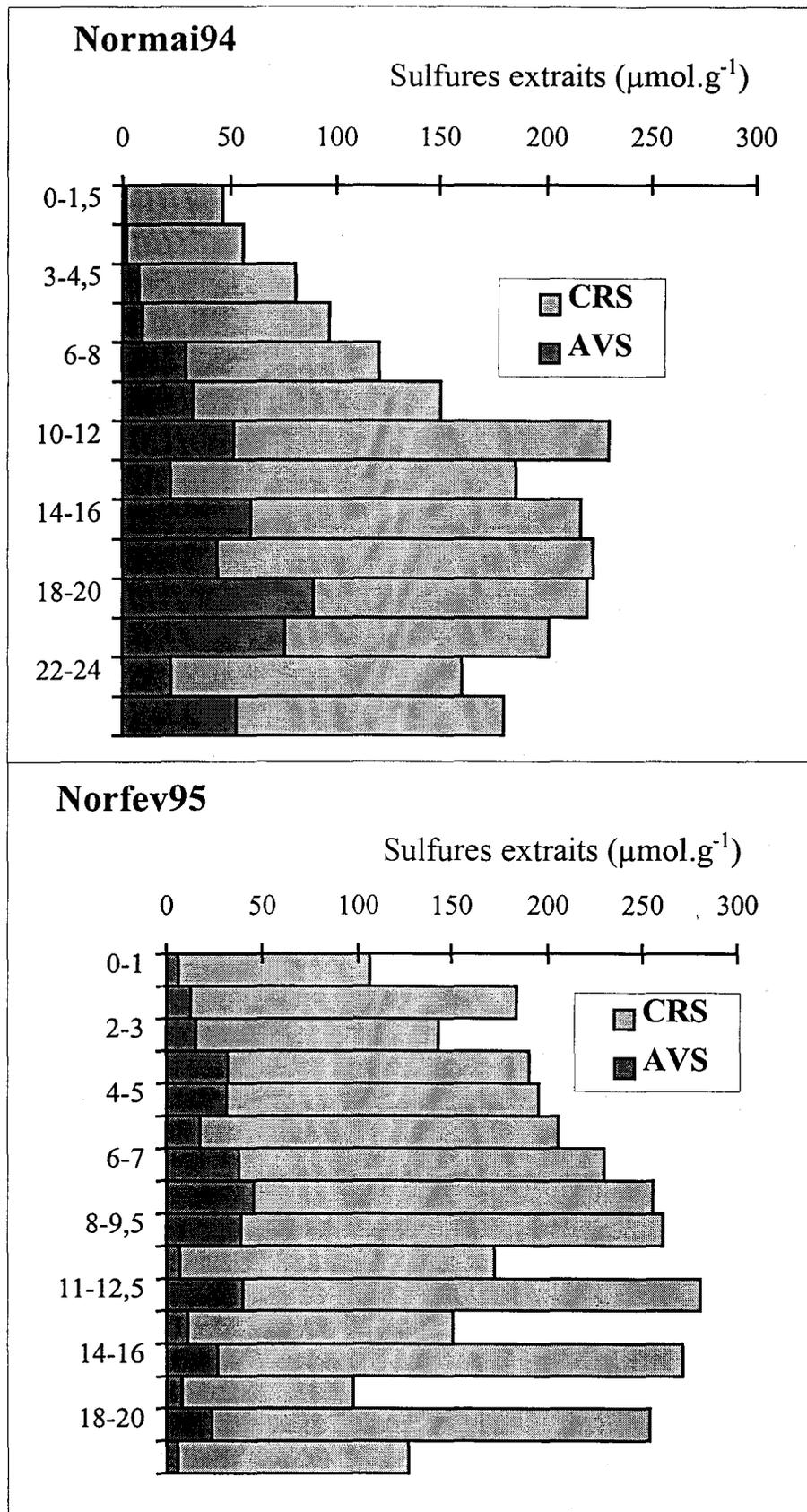


Figure III-6. Evolution des concentrations en sulfures présents dans les carottes Normai94 et Norfev95 en fonction de la profondeur (AVS : sulfures volatils en milieu acide ; CRS : sulfures réductibles au Cr^{2+}).

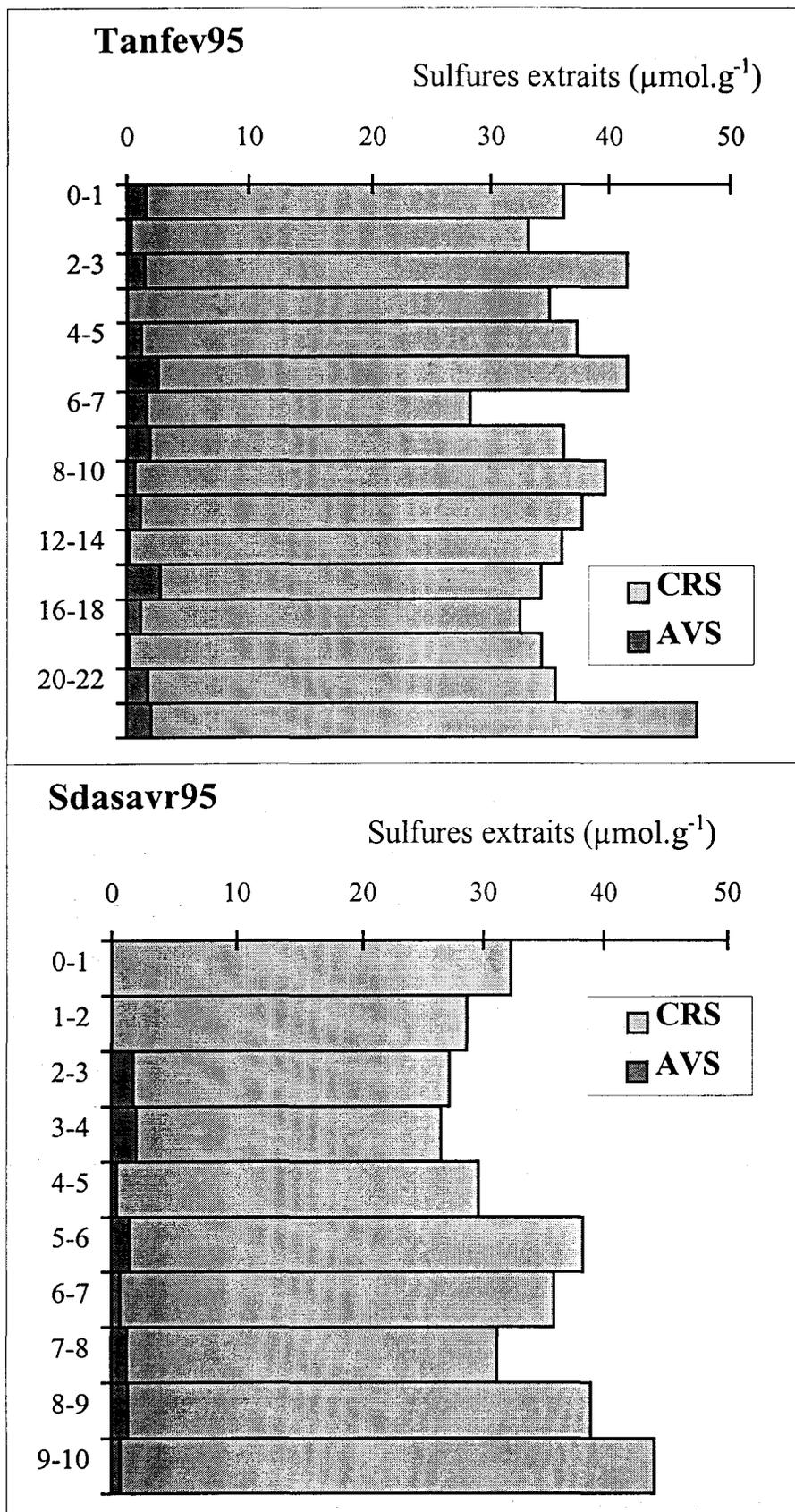


Figure III-7. Evolution des concentrations en sulfures présents dans les carottes Tanfev95 et Sdsavr95 en fonction de la profondeur (AVS : sulfures volatils en milieu acide ; CRS : sulfures réductibles au Cr^{2+}).

L'observation des figures III-6 et III-7 permet de remarquer d'importantes différences de concentration entre les carottes Normai94 et Norfev95 d'une part, et les carottes Tanfev95 et Sdsavr95 d'autre part. Dans les premières, les concentrations maximales peuvent atteindre près de $300 \mu\text{mol.g}^{-1}$ alors que dans les secondes elles ne dépassent que rarement $40 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ces chiffres sont à rapprocher des valeurs de sulfures rencontrées dans la littérature qui sont fortement variables d'un site à l'autre (Morse *et al.*, 1987). Si des maxima de 200 à $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$ sont couramment rencontrés au Danemark (Howarth and Jorgensen, 1984), en Californie (Goldhaber and Kaplan, 1980), dans le détroit de Long Island (Goldhaber *et al.*, 1977) ou au Canada (Gagnon *et al.*, 1996), les auteurs observent souvent dans d'autres échantillons, pourtant prélevés dans des zones voisines, des teneurs assez basses n'excédant pas $50 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Les différences de teneurs rencontrées dans les différentes carottes sont à rapprocher des mesures de potentiels qui révélaient la présence de conditions moins réductrices dans les sédiments composant les carottes Tanfev95 et Sdsavr95.

2.1.2 Evolutions en fonction de la profondeur

Les profils de concentration observés font aussi apparaître des comportements distincts. Si la carotte Tanfev95 ne montre aucune tendance évolutive en fonction de la profondeur, la carotte Normai94 révèle un gradient de concentration particulièrement affirmé. Après un maximum vers 15 cm, les concentrations finissent par diminuer ensuite avec la profondeur. La figure III-7 permet de constater une légère augmentation des valeurs de sulfures mesurées dans la carotte Sdsavr95, bien que ce phénomène reste, somme toute, très modeste. La carotte Norfev95 marque un gradient de concentration important jusqu'à une profondeur de 10 cm puis présente de fortes variations d'un niveau à l'autre qui sont à rapprocher des variations observées lors de la mesure des teneurs totales en éléments métalliques.

2.1.3 Importance relative de chaque fraction

Dans tous nos échantillons, les sulfures sont essentiellement mis en évidence par la seconde attaque. Rappelons pour mémoire que cette fraction (CRS) contient majoritairement le soufre engagé dans la formation de pyrite (FeS_2) et le soufre présent à l'état élémentaire $\text{S}(0)$. La fraction AVS apparaît minoritaire voire quasi inexistante suivant les échantillons. Cette situation, semble constituer un cas général que l'on retrouve à de nombreuses reprises

(Chambers *et al.*, 1994 ; Holmer *et al.*, 1994), même si parfois (en de rares occasions) les quantités d'AVS rencontrées sont suffisamment élevées pour que cette fraction devienne majoritaire (Bertolin *et al.*, 1995a). Dans les carottes Tanfev95 et Sdsavr95, les teneurs sont proches de la limite de détection et ne présentent pas d'évolution avec la profondeur. Dans la carotte Norfev95, la fraction AVS apparaît également minoritaire, mais les teneurs sont cette fois-ci plus conséquentes, puisqu'elles peuvent atteindre environ $50 \mu\text{mol.g}^{-1}$ par endroit. Les faibles niveaux de concentration rencontrés en surface passent par un maximum vers approximativement 8 cm, pour décroître ensuite avec la profondeur. La carotte Normai94 présente, quant à elle, la plus forte proportion d'AVS, qui représentent par endroit jusqu'à 40 % de la quantité de sulfures.

Nous pouvons donc, à travers l'étude de la répartition des sulfures, remarquer dans certains cas des différences notables entre la partie supérieure des carottes et les niveaux inférieurs. Ces tendances évolutives, alors que rappelons-le, les teneurs totales en métaux ne révélaient pas de changements particuliers, montrent la sensibilité de ce paramètre vis-à-vis de modifications diagénétiques. Nous allons maintenant tenter de comprendre les raisons qui justifient l'observation de situations si différentes au sein de l'estuaire.

2.2 Discussion

2.2.1 Formation des sulfures de fer

Dans le milieu naturel, les sulfures présents en milieu anoxiques proviennent de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices. Les quantités de sulfures formés sont donc dépendants de nombreux phénomènes, qui peuvent suivant les cas avoir une importance variable. Parmi ceux-ci, citons la quantité et la qualité de la matière organique qui sédimente, la vitesse de dépôt, la quantité de sulfates disponibles ainsi que la température (Berner and Westrich, 1985 ; Goldhaber and Kaplan, 1980 ; Berner, 1984). La quantité de sulfure qui précipite pouvant être quant à elle, fortement dépendante des quantités de fer mobilisable.

La production de sulfures dissous conduit, lorsqu'elle se fait dans une zone contenant du fer (II), à la précipitation de sulfure de fer amorphe (FeS). La nature exacte de ce composé reste méconnue, mais il est possible que ce soit un mélange de mackinawite et de greigite

(Berner, 1967 ; Rickard, 1974), ou un solide finement divisé de stoechiométrie variable (Sweeney and Kaplan, 1973). Quoiqu'il en soit, cette réaction semble rapide, puisqu'elle apparaît comme le mécanisme prédominant de formation de sulfures particuliers lors d'expériences d'incubation de courte durée (Thode Andersen and Jørgensen, 1989).

La fraction CRS met en évidence des composés plus variés mais dont les plus abondants sont sans aucun doute le soufre élémentaire et la pyrite. Il semble d'ailleurs que les quantités de soufre élémentaire soient souvent bien inférieures à celle de la pyrite (Thamdrup *et al.*, 1994a), sauf éventuellement lorsque les conditions sont plus oxydantes comme à proximité de l'interface eau-sédiment (Thode Andersen and Jørgensen, 1989). Les mécanismes de formation de la pyrite sont encore plus complexes que ceux donnant naissance aux sulfures de fer mis en évidence dans la première fraction, toutefois la nature de la pyrite formée est relativement bien connue. En effet, sa structure particulière (tendance à donner des empilements de cristaux appelés « framboïd » du fait de leur ressemblance avec la framboise), rend sa mise en évidence relativement facile lorsque les concentrations sont importantes (par diffraction X ou microscopie électronique, par exemple). Il semble que le mécanisme de formation de la pyrite résulte de la réaction du monosulfure de fer et de soufre élémentaire (Berner, 1972 ; Sweeney and Kaplan, 1973). Toutefois dans certaines conditions particulières (marais salés), il a été mis en évidence la formation directe de pyrite sans intervention du précurseur FeS (Howarth, 1978 ; Howarth and Teal, 1979 ; Luther *et al.*, 1982 ; Giblin and Howarth, 1984). Dans ce cas, la morphologie apparente de la pyrite est différente, et ne présente pas cette structure « framboïd » caractéristique. Une étude récente montre que la structure de la pyrite formée est en grande partie dépendante du degré de saturation de la solution dans laquelle elle précipite (Wang and Morse, 1996). Les vitesses de formation dépendent évidemment des réactifs initiaux, mais semblent beaucoup plus faibles que dans le cas des AVS.

2.2.2 Conséquences sur la répartition AVS-CRS observée

Nous venons de voir que la formation des composés mis en évidence dans la fraction AVS est plutôt rapide en regard de celle de la pyrite. Dans nos sédiments estuariens, nous devrions donc observer une prédominance de monosulfure de fer, étant donné l'importance probable des vitesses de dépôt. Or visiblement il n'en est rien, la fraction CRS est le pôle principal de fixation du soufre solide. Comment expliquer qu'un composé dont la formation

est visiblement si rapide ne soit présent qu'en de si faibles proportions? Pourquoi le composé se formant le plus lentement est-il si abondant dans des sédiments si récents?

Si l'on suppose que les monosulfures de fer servent de précurseurs à la synthèse de la pyrite, il peut sembler finalement logique qu'ils soient minoritaires dans le milieu par rapport à la pyrite, puisqu'ils disparaissent pour lui donner naissance. Le problème réside dans le fait que FeS se forme visiblement beaucoup plus vite que FeS₂. Il ne représente donc pas le facteur limitant de la conversion (FeS→FeS₂) et, se formant plus vite qu'il ne réagit, il devrait rapidement s'accumuler dans le solide. Ceci nous conduirait donc à observer des teneurs en FeS bien plus conséquentes que celles que l'on constate.

Pour expliquer une distribution de ces composés telle que celle que l'on a mise en évidence lors de nos analyses (peu de FeS devant FeS₂), il est nécessaire de considérer que cette situation résulte de la conjonction de deux phénomènes.

Le premier est que si la vitesse de formation de FeS est rapide, alors la distribution observée signifie que sa disparition ne résulte pas seulement de sa conversion en FeS₂, mais fait intervenir d'autres processus. D'ailleurs, l'extrême réactivité de ce composé est connu puisqu'il est souvent qualifié de métastable (Rickard, 1975). Il semble que le principal vecteur de disparition supplémentaire que l'on puisse invoquer soit représenté par un processus d'oxydation, faisant intervenir sans doute des phases oxydées du fer.

Le deuxième phénomène conduisant à la répartition observée pour les sulfures, implique forcément une plus grande stabilité de la pyrite. En effet, si malgré sa faible vitesse de formation, ce composé apparaît prédominant, c'est qu'il doit être plus stable au cours du temps. Il semble de toute façon raisonnable de penser que, la pyrite présentant un degré d'oxydation apparent du soufre supérieur, soit plus stable que FeS dans un environnement moins réducteur. De plus, sa tendance à former une structure organisée doit sans aucun doute accentuer sa stabilité par rapport à un composé comme FeS qui donne souvent lieu à la formation d'un solide finement divisé donc plus réactif. Cette plus grande inertie réactionnelle vis-à-vis de processus d'oxydation pourrait expliquer les concentrations assez importantes parfois rencontrées dans des sédiments de surface (Norfev95). Toutefois, il existe peu de données relatives aux vitesses d'oxydation de tels composés dans le milieu naturel, et ceci demande à être vérifié.

Il semble donc, que les mécanismes réactionnels donnant lieu à la formation ou à la disparition de ces composés que nous venons d'évoquer puissent dans les grandes lignes expliquer la répartition AVS-CRS du soufre que l'on observe. Toutefois, le mystère demeure quant aux différences de concentrations observées suivant les échantillons. Etant donné que les sulfures sont formés à partir des sulfates, il est concevable que les concentrations de sulfates disponibles aient une forte influence sur les quantités de sulfures formés. De plus, comme ce processus est exclusivement d'origine bactérienne, il est logique de penser qu'il sera dépendant du type et de la quantité de matière organique dégradable disponible. Pour tenter d'en savoir plus sur l'origine des variations de concentration observées suivant les sédiments, nous allons dans ce qui va suivre, étudier l'influence de la proportion de matière organique que contient le sédiment sur la quantité de sulfure formée.

2.2.3 Relation carbone-soufre

2.2.3.1 Principe

L'existence d'une relation entre les pourcentages de soufre et de carbone est souvent reportée dans les sédiments marins (Goldhaber and Kaplan, 1974 ; Berner, 1982 ; Leventhal, 1983). La relation linéaire qui lie ces deux paramètres peut, de plus, être fortement indicatrice des conditions régnant dans l'eau du fond lorsque le sédiment s'est déposé. La généralisation du tracé de ces diagrammes à différents environnements a montré que la relation linéaire était fortement dépendante du milieu considéré (figure III-8).

La compilation d'un grand nombre de données a permis d'en déduire un comportement que l'on peut qualifier de typiquement marin contrastant fortement avec celui rencontré dans les sédiments d'eau douce. Notre étude se situant dans un estuaire, et donc à mi-chemin entre ces deux extrêmes, il nous a semblé intéressant d'observer l'évolution de cette relation pour les différentes salinités rencontrées dans nos échantillons.

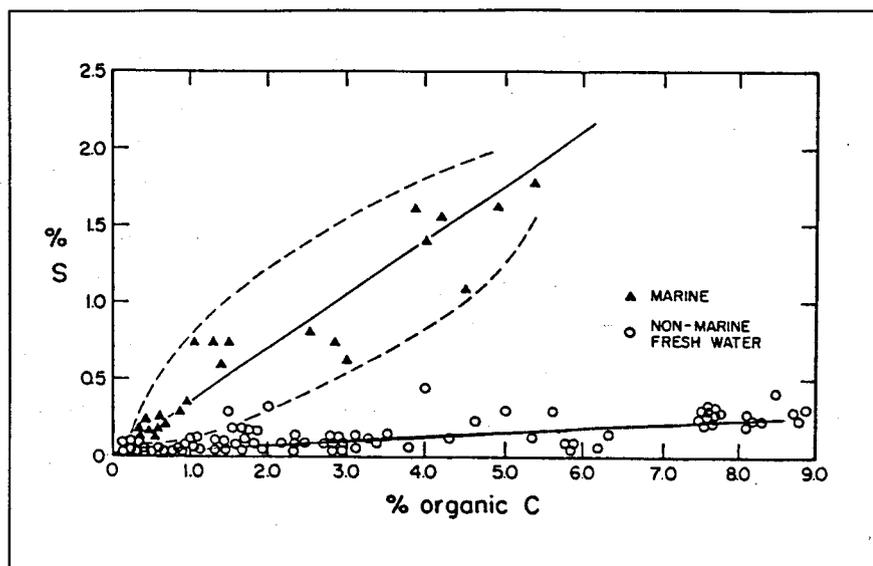


Figure III-8. Relations entre sulfures et carbone organique pour des sédiments d'eau douce et des sédiments marins (Berner, 1984).

2.2.3.2 Application aux sédiments de l'estuaire

Nous avons donc porté sur la figure III-9 la quantité de sulfures formée (AVS+CRS) en fonction de la quantité de carbone organique mesuré dans nos sédiments.

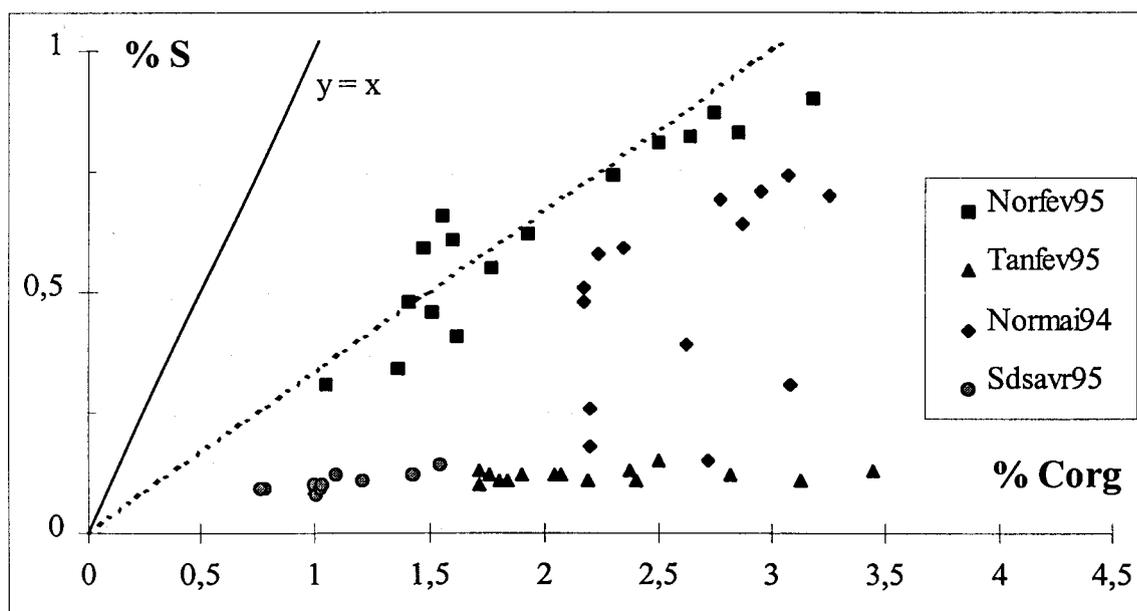


Figure III-9. Pourcentage de sulfures formés en fonction du pourcentage de carbone organique.

A travers ce diagramme, nous voyons que les carottes s'individualisent nettement, mettant par là-même en évidence des comportements différents. La carotte Norfev95 montre

une forte corrélation entre les deux paramètres ($r = 0,92$). Le tracé en pointillé de la droite représentative d'un sédiment marin permet de se rendre compte de la similitude existant entre ces deux tendances. Les carottes Tanfev95 et Sdsavr95 présentent également des signes de forte corrélation, toutefois la pente de la droite est, dans leur cas, proche de celle fréquemment rencontrée dans des sédiments d'eau douce. Ce fait est d'ailleurs particulièrement troublant dans le cas de la carotte Sdsavr95 puisque celle-ci, prélevée dans la Baie de Seine, présente la plus forte salinité (environ 30 PSU) de notre ensemble d'échantillons. La carotte Normai94 est, quant à elle, tout à fait singulière, puisqu'elle est la seule à présenter une répartition diffuse de ses points. Il est en effet difficile pour cet échantillon de définir une ressemblance de comportement entre l'une ou l'autre des catégories précédemment définies.

D'après les variations de comportement observées pour les différentes carottes, il semble tout de même assez délicat de tirer des conclusions cohérentes. Hormis le fait que la carotte Tanfev95 présente un comportement plutôt fluvial et que dans la carotte Norfev95 le caractère marin de la relation carbone-soufre soit particulièrement affirmé, nous nous trouvons, dans les deux autres cas, devant une situation dont la justification pose quelques problèmes. Nous avons donc décidé de tracer, pour les carottes dont le comportement est si mystérieux, les évolutions du rapport massique carbone sur soufre en fonction de la profondeur (figure III-10). Nous avons de plus ajouté sur ce graphe les variations observées pour la carotte Norfev95 qui vont nous permettre d'illustrer le raisonnement.

Vue sous cet angle, la situation commence à s'éclaircir. Nous pouvons voir tout d'abord que la carotte Norfev95 représente visiblement une situation d'équilibre vers laquelle semble tendre la carotte Normai94. Le rapport C/S de la carotte Norfev95 est en effet très proche de la valeur observée pour un sédiment marin. La droite figurant la référence marine reportée en pointillé dans la figure III-9 correspond en fait à un rapport C/S dont la valeur oscille autour de $2,8 \pm 0,8$ (Berner, 1982). La carotte Normai94 présente en surface des valeurs de sulfures qui sont faibles par rapport aux concentrations de carbone organique. Cette situation initiale explique que le rapport C/S soit si important en surface. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de sulfato-réduction, la formation de sulfures va provoquer la diminution progressive de la valeur du rapport C/S. Il est d'ailleurs intéressant de remarquer que le profil de sulfate dissous confirme cette interprétation. A partir d'une profondeur

d'environ 10 cm, la réduction des sulfates se fait moins rapidement (n'oublions pas que la vitesse de réaction est dépendante de la concentration en sulfates), et le rapport se stabilise.

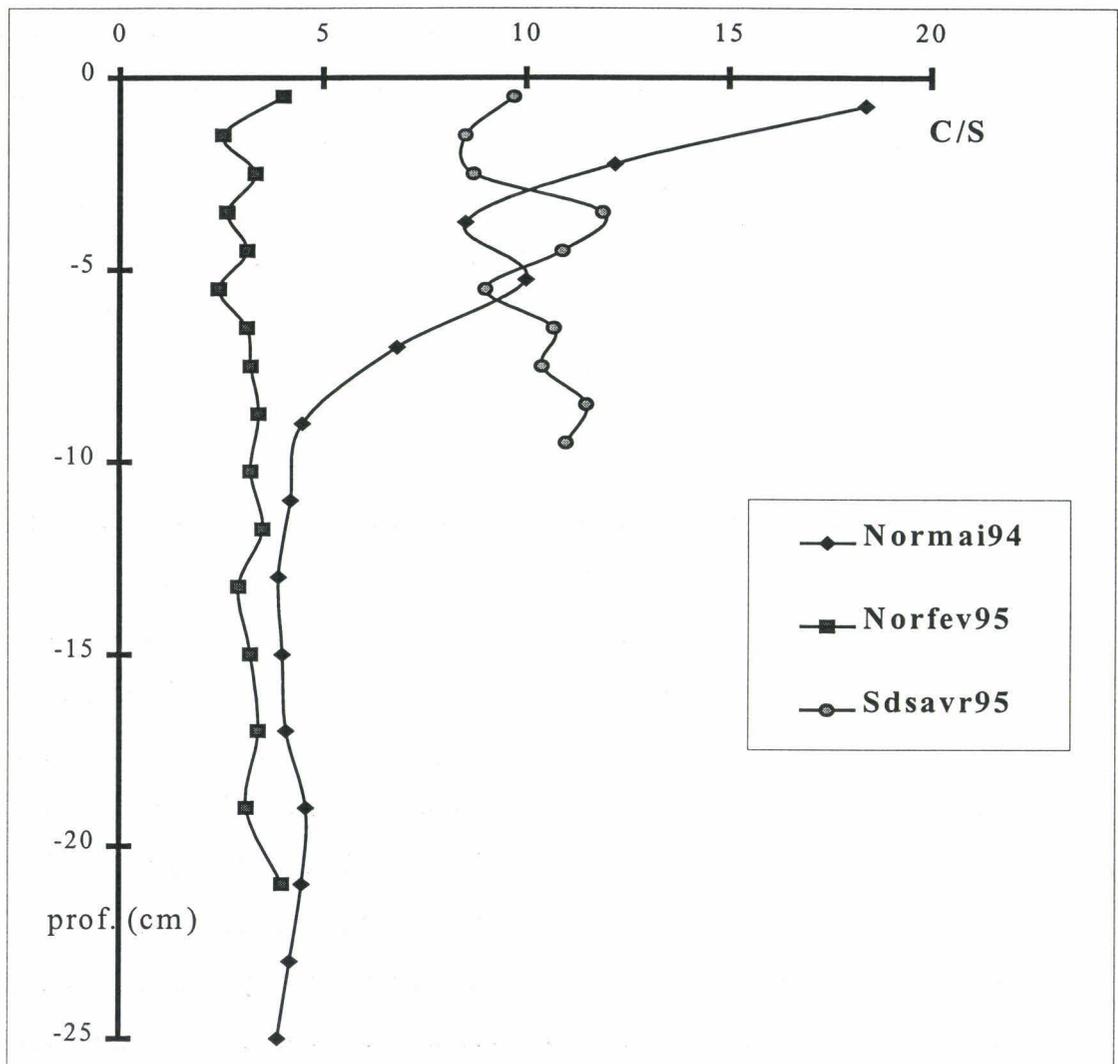


Figure III-10. Evolution du rapport massique C/S en fonction de la profondeur.

Pour terminer, nous remarquons qu'en profondeur, le rapport C/S se maintient à une valeur supérieure à 2,8 traduisant un déficit en sulfures. Celui-ci provient en fait de la disparition des sulfates de l'eau interstitielle qui se traduit par un arrêt du processus de sulfato-réduction. Cette remarque permet donc de mettre en évidence que la formation de sulfures au sein de cette carotte, se trouve limité par les quantités de sulfates disponibles. Nous reviendrons par la suite, lors d'une étude plus détaillée des mécanismes réactionnels de cette carotte, sur cette notion de facteur limitant.

2.2.3.3 Mise en évidence de comportements particuliers

Finalement, en se basant sur ces constatations, il apparaît que contrairement à ce que nous pensions, c'est la carotte Norfev95 qui présente un comportement particulier. En effet, le fait qu'elle présente un rapport quasiment constant sur toute sa hauteur est difficile à justifier. Ce phénomène est d'autant plus étrange que les concentrations en sulfates observées dans les eaux interstitielles de cette carotte ne montrent pas de tendance à diminuer avec la profondeur. De plus, celles-ci s'avèrent en moyenne plus faibles que dans le cas de la carotte Normai94 et devraient donc conduire, en toute rigueur, à l'obtention d'une vitesse de réduction des sulfates beaucoup plus faible, donc à un rapport C/S sensiblement plus fort que dans le cas de la carotte Normai94.

L'interprétation des résultats d'analyses de radioéléments effectués sur cette carotte permet d'apporter des éléments de réflexion nouveaux de grand intérêt. Les mesures effectuées par D. Boust au Laboratoire de Radiécologie Marine ont en effet permis de mettre en évidence que les valeurs du rapport ($^{137}\text{Cs}/^{60}\text{Co}$) mesurées sur les sédiments des carottes Norfev95 et Tanfev95 sont beaucoup plus élevées que celles mesurées actuellement sur les particules en suspension transitant dans l'estuaire (Boust, 1996a). Une carotte prélevée par J.P. Auffret (Laboratoire de Géologie Marine de l'Université de Caen) dans l'estuaire révélait d'ailleurs une évolution régulière des valeurs de ce rapport au cours du temps. Ainsi, alors que les valeurs trouvées en 1980 tournaient autour de 10, elles ne dépassaient plus 2 en 1992 (Boust, 1996b). Les valeurs de ce rapport mesurées dans les sédiments des carottes Norfev95 permettent d'estimer qu'ils sont composés de particules issues d'un stock sédimentaire ancien (de 6 à 8 ans jusqu'à 4 cm, et plus encore pour des profondeurs supérieures). La même démarche permet à l'auteur de conclure que dans la carotte Tanfev95, les 4 premiers cm sont constitués de particules beaucoup plus âgées (4 à 5 ans environ) que les couches inférieures (Boust, 1996a).

La prise en compte de ces conclusions et du profil particulier du rapport C/S laisse à penser que la carotte Norfev95 telle que nous l'avons prélevée correspond en fait à une colonne sédimentaire ayant subi un processus d'érosion avant le prélèvement. La comparaison des rapports C/S pour les carottes Normai94 et Norfev95 conduit, si l'on suppose que leurs mécanismes sont voisins (n'oublions pas qu'elles ont été prélevées dans la même zone géographique), à supposer que la carotte Norfev95 a subi l'ablation récente d'une

couche dont l'épaisseur représente au moins 10 cm. Les profils de fer dissous nous amènent d'ailleurs à une conclusion semblable. L'ensemble de ces observations, constituant d'ailleurs un faisceau de présomptions particulièrement cohérent, est du reste tout à fait compatible avec la situation hydrodynamique de fleuve à cette période. En effet, les débits mesurés à la date de prélèvement (de l'ordre de $2200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), ont peut-être conduit à une érosion partielle des dépôts situés à cet endroit.

2.2.4 Conséquences sur les niveaux de concentration observés

Nous venons donc de voir à travers les relations liant le carbone au soufre que l'on pouvait mettre en évidence des différences de comportements liées aux conditions physico-chimiques particulières de chaque site (nous faisons ici abstraction des conséquences de la situation particulière de la carotte Norfev95 évoquée précédemment). Il semble toutefois intéressant d'essayer de comprendre les raisons de l'existence d'une relation si étroite entre le carbone et le soufre.

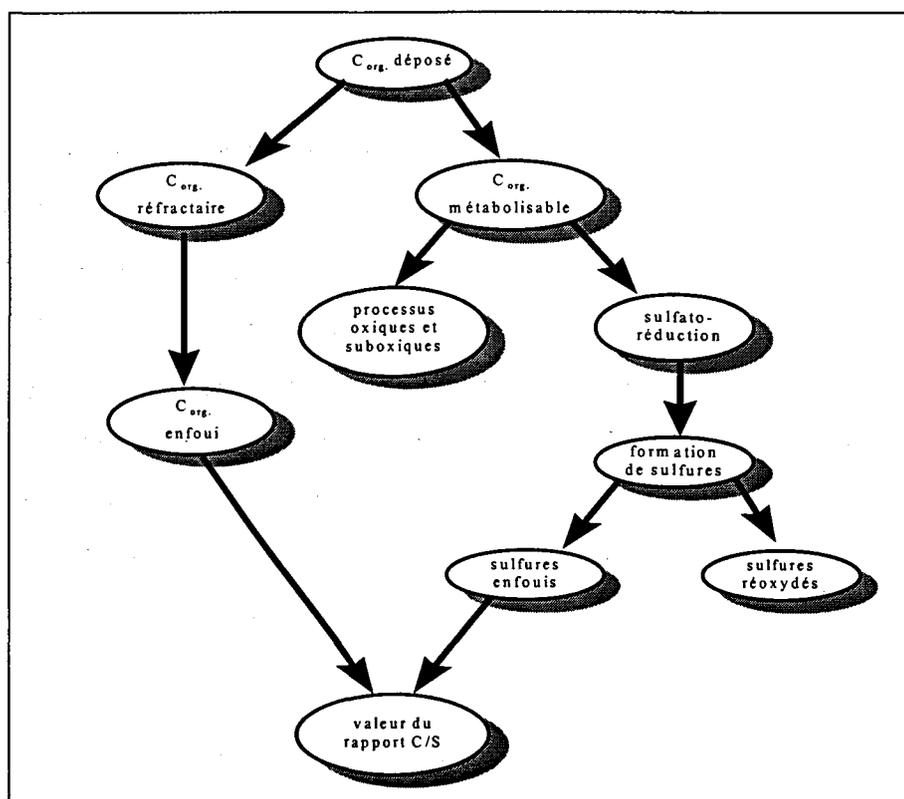


Figure III-11. Représentation schématique des différents facteurs influençant la valeur du rapport C/S (d'après Morse and Berner, 1995).

L'ensemble des processus pouvant intervenir dans la modification du rapport C/S est regroupé sur le schéma représenté sur la figure III-11. Comme nous l'observons sur cette figure, le rapport C/S mesuré dans les sédiments représente le rapport de la quantité de carbone organique réfractaire (non dégradé) sur la quantité de soufre enfoui sous forme de pyrite.

Il semble donc à première vue bien étrange qu'à partir de paramètres visiblement si peu liés on puisse obtenir un rapport entre les deux qui soit si constant pour des sédiments parfois très différents. Une formulation mathématique de ce problème développée récemment (Morse and Berner, 1995) a permis de s'apercevoir qu'en fait, cette relation est un peu fortuite et découle de la dépendance des deux paramètres à une variable commune à savoir le taux de sédimentation.

Sans entrer dans les détails, nous allons tenter d'expliquer de façon qualitative cet état de fait en prenant pour exemple les deux cas extrêmes, c'est-à-dire un taux de sédimentation très faible et très élevé.

Lorsque le taux de sédimentation est extrêmement faible, la quantité de carbone organique non dégradé tend à diminuer. Ceci est dû au fait que lorsque la sédimentation est lente, les processus de dégradation sont plus efficaces, puisque le sédiment séjourne plus longtemps en présence des différents oxydants. En conséquence, les processus de dégradation oxydants sont prépondérants, la quantité de carbone organique dégradée par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices est faible et conduit à la formation d'une quantité plus faible de sulfures. Il y a donc moins de pyrite formée, et ceci d'autant plus que la quantité de sulfure réoxydé tend à augmenter du fait de la proximité des zones oxydantes et anoxiques. En résumé, si la sédimentation est lente, il y a peu de pyrite formée, mais il reste peu de carbone non dégradé.

Inversement, si la vitesse de dépôt est grande, la quantité de matière organique non dégradée augmente (seules les fractions les plus labiles sont consommées par les micro-organismes), on assiste alors au phénomène de préservation du carbone organique (Canfield, 1994). Comme le flux de matière organique est important, les processus de dégradation de la matière organique par des voies oxydantes et suboxydantes deviennent

minoritaires et le phénomène de sulfato-réduction est alors le principal mécanisme de dégradation de la matière organique. Ceci entraîne la formation d'une quantité de pyrite plus importante, qui n'est de plus, pas réoxydée puisqu'elle s'éloigne rapidement de la zone oxygène. Nous avons donc finalement formé plus de pyrite, mais il reste aussi plus de carbone organique non dégradé, ce qui peut conduire à un rapport des deux qui soit peu différent du premier cas.

Il est intéressant de remarquer que les conditions qu'ils imposent à leur modèle pour pouvoir rendre compte de la situation sont que les concentrations en fer et en sulfates ne constituent pas des facteurs limitant la formation de la pyrite. Ces auteurs ont observé la validité de cette relation pour des taux de sédimentation compris entre $0,0001$ et $1 \text{ g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Nous pouvons donc constater qu'elle se vérifie également dans notre cas (pour les carottes Normai94 et Norfev95) alors que les taux de sédimentation sont vraisemblablement beaucoup plus importants. Par contre, nous avons vu que les carottes Tanfev95 et Sdsavr95 présentaient des rapports C/S nettement plus élevés que 2,8.

Dans le cas de la carotte Tanfev95, les faibles valeurs observées pour le rapport C/S proviennent d'un déficit de sulfures, engendré par un manque de sulfate. Cette carotte, prélevée en milieu fluvial, présente en effet des concentrations en sulfate bien inférieures à celles que l'on rencontre en milieu marin. Il est donc vraisemblable de penser que dans le cas de cette carotte, le processus de sulfato-réduction soit arrêté très tôt par une limitation des concentrations en sulfate. Cette hypothèse trouve d'ailleurs une confirmation dans l'observation des variations de concentration en sulfate dans les eaux interstitielles, qui montrent une diminution très rapide des valeurs avec la profondeur.

Le cas de la carotte Sdsavr95 est, quant à lui, plus délicat à élucider. Cette colonne sédimentaire représente en fait le pôle le plus marin de notre série de prélèvements, et devrait donc présenter les valeurs du rapport C/S les plus proches de 2,8. La valeur trouvée suggère donc que la sulfato-réduction n'est pas encore terminée. L'absence de gradient de concentration en sulfate dans les eaux interstitielles confirme d'ailleurs cette constatation. Dans ces conditions, un des facteurs qui puisse expliquer l'absence de sulfato-réduction constatée, et ce bien que toutes les conditions adéquates soient réunies, se situe au niveau du manque de temps. Il n'est donc pas incongru de penser, au vu de l'ensemble des remarques énoncées, que la colonne sédimentaire prélevée à ce moment là ne se soit formée que depuis

un laps de temps assez court pour expliquer l'absence de réduction de sulfates. Toutefois, une autre hypothèse peut également être envisagée, celle de la composition de la matière organique. En effet, si la carotte Sdsavr95 contient une part importante de carbone organique non assimilable par les bactéries sulfato-réductrices, il serait à priori possible d'observer une situation pour laquelle la sulfato-réduction, même arrivée à son terme, reste quantitativement peu importante. Il peut toutefois sembler relativement curieux que ce phénomène ne soit observable que sur une seule carotte, alors que nous avons vu précédemment (chap. 2 § 1.2.7) qu'il existe peu de disparité spatiale des caractéristiques lithologiques. Une des explications pourrait provenir de la possibilité que cette colonne sédimentaire soit constituée de matériel ancien, qui se soit déposé à cette endroit à la suite d'un épisode de remise en suspension, et qui, ayant déjà subi un cycle de dégradation, contienne moins de carbone organique assimilable. Cette hypothèse, difficilement vérifiable, est toutefois à rapprocher du fait que cette zone géographique, située à l'embouchure du fleuve, est souvent considérée comme une zone de dépôt préférentielle de matériel fin lors d'épisodes de crues (Avoine *et al.*, 1996).

2.2.5 Influence que vont avoir ces phénomènes sur le comportement de métaux traces

L'étude de l'évolution des concentrations en sulfures en fonction de la profondeur à permis de mettre en évidence des caractéristiques différentes pour chaque carotte. Non seulement les concentrations en sulfures sont variables d'un lieu à l'autre, mais la forme sous laquelle on les trouve dans le sédiment peut elle aussi, être fortement changeante. La mise en évidence de la présence de sulfures dans les sédiments nous amène à penser à l'influence que peuvent avoir ces composés dans le devenir de métaux dont les sulfures sont encore moins solubles que ceux du fer (Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ni...).

De nombreux travaux ont montré que les sulfures pouvaient contrôler les concentrations de certains métaux traces dans les eaux interstitielles (Boulègue *et al.*, 1982 ; Davies-Colley *et al.*, 1985 ; Gaillard *et al.*, 1986). Ainsi, Davis *et al.* (1994) ont montré que le remplacement du fer dans FeS est une réaction dont la cinétique est très rapide dans le cas du cuivre (80 % de remplacement en moins de 10 mn) et un peu plus lente dans le cas du zinc et du plomb (50 % en 40 mn). Cette réaction est moins rapide dans le cas du cadmium, puisque le remplacement n'atteint que 20 % au bout de 80 mn. Le potentiel de stockage que

représentent ces phases particulières dans le sédiment peut dans certains cas devenir tout à fait étonnant.

Ainsi, certains auteurs insistent sur l'importance de la détermination des AVS dans l'estimation du potentiel de toxicité que présente un sédiment (Di Toro *et al.*, 1990 ; 1992 ; Allen, 1992). En employant des sédiments contenant plus ou moins d'AVS, ces auteurs mettent en évidence un remplacement progressif du fer contenu dans les AVS par le cadmium qu'ils ajoutent, qui témoigne d'une capacité du sédiment à stocker cette espèce. Cette capacité est telle qu'ils arrivent même à remplacer la totalité du fer par le cadmium.

En outre, la fraction AVS ne constitue visiblement pas le seul pôle réactif des composés sulfurés. De nombreux métaux traces (As, Cu, Hg...) sont en effet coprécipités avec la pyrite ou adsorbés à sa surface au cours des processus diagenétiques (Morse, 1994). Cet auteur montre par ailleurs que l'oxydation de ce composé peut-être très rapide dans les eaux naturelles (de l'ordre de la journée). Ce processus conduisant à la libération d'une proportion parfois importante (de 20 à 90 %) des métaux initialement liés.

Les sulfures constituent donc, dans le milieu naturel, une classe de composés très instables dont les vitesses de transformation sont importantes. Devant les caractéristiques qui sont les leurs vis-à-vis de nombreux métaux traces, une plus grande connaissance des mécanismes menant à leur formation est une avancée certaine. Nous avons pu voir que malgré le caractère extrêmement instable et chaotique de la sédimentation dans l'estuaire, il était possible d'obtenir au sein du sédiment des concentrations en sulfures équivalentes à celle que l'on trouve dans des horizons plus calmes. Dans un système aussi dynamique que l'estuaire de la Seine, il apparaît donc tout à fait indispensable, si l'on veut avoir une estimation de l'impact du sédiment en terme de polluants, d'acquies à terme, une notion des bilans résultant de processus faisant intervenir des cycles d'oxydation et de réduction successifs.

Conclusion

Au cours de cette partie, nous nous sommes attachés à mettre en évidence l'éventualité de précipitation de minéraux authigènes. Le calcul de la proportion de métal libre présent dans les eaux interstitielles nous a permis de déterminer quelques produits d'activité ioniques et de les comparer avec les constantes de solubilité des principaux minéraux susceptibles de précipiter en milieu réducteur.

L'application de ces calculs d'équilibres thermodynamiques permet de suspecter que dans toutes les carottes la solubilité du manganèse dans les eaux interstitielles est contrôlée par une phase solide faisant intervenir les carbonates. La nature précise de cette phase demeure inconnue. Il apparaît, de plus, que la précipitation de phosphate de manganèse est hautement improbable dans la totalité des cas considérés.

La même démarche permet de mettre en évidence une sursaturation des eaux interstitielles vis-à-vis du carbonate de fer (sidérite) pour la partie supérieure des carottes Normai94 et Tanfev95. La carotte Sdsavr95 est largement sursaturée vis à vis de ce minéral sur toute sa hauteur. Les calculs de saturation relatif au phosphate de fer (vivianite) sont moins affirmatifs en partie du fait de l'importante incertitude sur la valeur de la constante de solubilité, mais permettent de supposer une précipitation de ce minéral dans la partie supérieure des carottes Normai94 et Tanfev95. La carotte Norfev95 est sous saturée vis-à-vis de la vivianite et de la sidérite sur toute sa hauteur du fait de la faible concentration en fer de ces eaux interstitielles.

L'utilisation d'un protocole de spéciation du soufre solide permet de constater la présence prédominante du soufre sous forme de pyrite. Seules les carottes Normai94 et dans une moindre mesure Norfev95 contiennent une part non négligeable de monosulfure de fer

amorphe. Les concentrations totales en sulfures sont beaucoup plus importantes dans ces deux carottes que dans les carottes Tanfev95 et Sdsavr95.

La synthèse de l'ensemble des données disponibles permet d'envisager les mécanismes principaux responsables de la variété de comportements observés:

Pour la carotte Tanfev95, située en milieu fluvial, les faibles quantités de sulfate disponibles sont rapidement consommées et ne permettent pas la précipitation d'une quantité importante de sulfures. Du reste, la faible quantité de sulfures dissous explique les concentrations importantes en fer mesurées dans l'eau interstitielle jusqu'à une profondeur de 15 cm.

L'évolution des concentrations en sulfures montrent dans la carotte Normai94, un gradient important et continu des concentrations en AVS et en CRS de la surface jusqu'à une profondeur de 10 à 12 cm. Les concentrations marquent par la suite une légère décroissance avec la profondeur. C'est dans cet échantillon que l'on retrouve les plus fortes proportions d'AVS (jusqu'à environ 40 %). Il est à noter que les concentrations en AVS deviennent vraiment importantes à la profondeur approximative à laquelle les concentrations en fer dissous diminuent de façon notable. Cette relation semble souligner le rôle capital joué par les sulfures dans le contrôle de la solubilité du fer. L'évolution du rapport C/S en fonction de la profondeur permet finalement de mettre en évidence que la formation de sulfure est, comme dans le cas de la carotte Tanfev95, limitée par la quantité de sulfate.

La carotte Norfev95 présente des concentrations en sulfures importantes dès la surface. Les monosulfures de fer, qui sont minoritaires par rapport à la pyrite, sont néanmoins présents sur l'ensemble de la colonne sédimentaire. Les concentrations en sulfures mesurées sont sensiblement les mêmes que dans le cas de la carotte Normai94. L'évolution du rapport C/S permet de suspecter que cette colonne sédimentaire a subi un processus d'érosion avant le prélèvement, qui expliquerait que les niveaux de surface de la carotte Norfev95 soient si semblables à ceux plus profonds de la carotte Normai94.

La carotte Sdsavr95 présente, quant à elle, toutes les caractéristiques d'une carotte dont la concentration en sulfures est faible. Malgré des concentrations en sulfate très importantes, cette carotte ne montre aucun signe de sulfato-réduction. C'est sans doute cette situation particulière qui est à l'origine des concentrations en fer dissous beaucoup plus

importantes que dans les autres carottes. La seule explication logique que nous puissions proposer est que cette colonne sédimentaire s'est constituée de façon brutale peu de temps avant le prélèvement.

Nous avons donc pu mettre en évidence à travers nos observations que les mécanismes de la diagenèse semblent fortement marqués par les conditions très perturbées de la sédimentation dans l'estuaire, mais qu'il sont aussi sensiblement affectés par les différences d'environnement chimiques résultant du gradient de salinité.

Le caractère intermédiaire de la carotte Normai94 ainsi que son apparente homogénéité d'évolution nous ont incité à en savoir plus sur les relations liant certains paramètres. Nous allons dans ce but examiner plus en détail quelques unes de ses caractéristiques dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4

MECANISMES REACTIONNELS ET

FORMATION DE MINERAUX

AUTHIGENES

Introduction

La mise en évidence, au chapitre précédent, de profondes différences entre les carottes a montré clairement l'importance du caractère très irrégulier de la dynamique sédimentaire sur les observations. Nos calculs et nos observations nous ont conduits à émettre des hypothèses concernant la situation dans laquelle se trouvait chaque carotte au moment où nous l'avons prélevée.

Nous nous sommes ainsi rendu compte de l'état particulier dans lequel se trouve la carotte Normai94 vis-à-vis de toutes les autres. Prenant pour hypothèse que les variations observées sur cette carotte sont, à la différence des autres, la conséquence des seules modifications d'ordre diagénétique, nous avons voulu en profiter pour caractériser de plus près l'importance de quelques mécanismes.

Nous allons donc, dans le cas de cet échantillon, montrer de quelle manière la simple étude des variations de concentration en sulfates peut permettre de rendre compte de phénomènes aussi variés que le taux de sédimentation, ou la concentration en carbonate. Nous mettrons en évidence, l'existence d'une relation très forte entre les teneurs en sulfates et en carbonates. Celle-ci nous amènera d'ailleurs à suspecter fortement la précipitation de carbonate de fer. Nous utiliserons finalement un ensemble de techniques chimiques et spectroscopiques pour confirmer la formation d'espèces réduites dont nous avons supposé l'existence.

La compréhension plus fine des phénomènes mis en évidence dans cet échantillon pourra enfin nous amener à mieux cerner la nature des équilibres régissant la formation et le devenir de certaines phases dans le compartiment sédimentaire.

1. Mécanismes réactionnels

Il nous a semblé intéressant, compte tenu de la situation particulière de la carotte Normai94, de saisir cette opportunité pour pouvoir cerner de façon plus précise l'ampleur que prennent les mécanismes de réduction des sulfates lors de la diagenèse précoce. Comme nous avons pu le constater précédemment, cet échantillon étant le seul à montrer des signes actifs de l'avancement de cette réaction, la possibilité de suivre les modifications qu'engendre la réduction des sulfates sur la chimie des eaux interstitielles se limite forcément à cette carotte. Néanmoins nous allons voir, à travers la mise en évidence de quelques particularités, que la sulfato-réduction représente pour cette carotte, une voie prépondérante de dégradation de la matière organique.

1.1 Réduction des sulfates et taux de sédimentation

1.1.1 Constatations

Pour illustrer le propos, nous avons de nouveau représenté sur la figure IV-1 le profil des évolutions des concentrations en sulfate en fonction de la profondeur pour la carotte Normai94. Etant donné que les variations de salinité mesurées restent faibles dans cette carotte, nous présentons les valeurs réelles sans appliquer de procédure de normalisation.

Nous constatons qu'il est possible de le décomposer en trois parties distinctes. Une première zone de la surface jusqu'à environ 4 cm, présente des teneurs en sulfate stables à légèrement croissantes. Sur la deuxième partie (entre 4 et 20 cm), nous observons une diminution très importante des concentrations selon un gradient quasi constant. La courbe n'évolue plus ensuite et se stabilise autour de valeurs asymptotiques très faibles. Un tel profil est couramment observé dans les eaux interstitielles (El Ghobary, 1983; Westrich, 1983; Gaillard *et al.*, 1989).

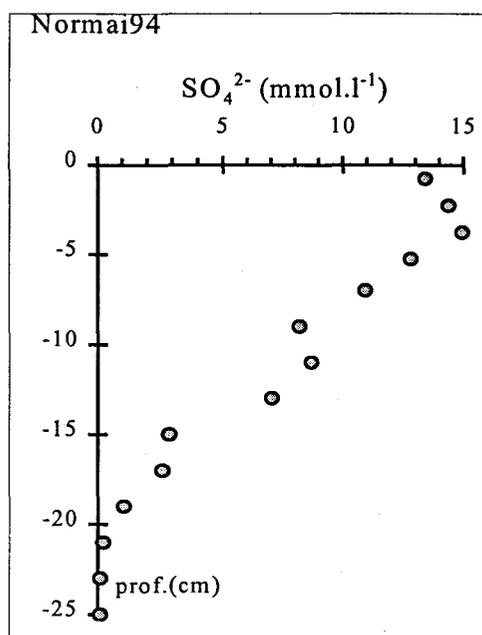


Figure IV-1. Evolution des concentrations en sulfates (non normalisées) en fonction de la profondeur.

Le profil de la première partie définit une zone pour laquelle les concentrations en sulfates sont indépendantes de la profondeur. Il est souvent considéré que cette partie met en évidence une zone de mélange que l'on attribue à un phénomène de bioturbation (Berner, 1978). La légère augmentation des sulfates en subsurface (que l'on retrouve sur beaucoup de carottes) est un phénomène qui a déjà été constaté par El Ghobary (1983). Il attribue ce fait à une réoxydation partielle des sulfures dissous migrant vers une zone de surface visiblement moins réductrice qu'en profondeur. Le fait que nous ayons, pour notre part, montré que les AVS étaient des composés instables, très sensibles à l'oxydation (chap.3 § 2.2.2), laisse à penser qu'il soit possible d'observer, dans cette zone, une réoxydation partielle des sulfures particuliers. Ce phénomène, conduisant à une augmentation des teneurs en sulfates dans les eaux interstitielles, permettrait d'expliquer l'enrichissement en sulfate constaté.

La deuxième partie de la courbe (la plus intéressante) reflète un état correspondant à la superposition de deux phénomènes opposés. D'un côté la consommation des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices tend à provoquer la diminution des concentrations dans les eaux interstitielles. De l'autre côté le gradient de concentration qui se crée ainsi entre l'interface eau-sédiment et une profondeur donnée a tendance à accroître l'intensité du phénomène de diffusion. Suivant les vitesses relatives de chaque phénomène, il est possible d'observer une

variété de forme de profil de concentration en fonction de la profondeur, allant de la droite plus ou moins pentue à l'exponentielle la plus abrupte.

L'allure de la troisième partie est facile à comprendre, après consommation de la majeure partie des sulfates, la réaction de réduction devient de plus en plus lente, puisque sa vitesse est fonction de la concentration en sulfate.

Là où les choses deviennent vraiment intéressantes, c'est lorsque l'on découvre que Goldhaber and Kaplan (1975), à l'aide d'un modèle diagenétique, mettent en évidence l'existence de liens étroits entre la vitesse de réduction des sulfates et la vitesse de dépôt des particules à l'interface eau-sédiment.

Ces relations, qui peuvent sembler surprenantes, trouvent finalement une explication très logique. En effet, la vitesse d'une réaction chimique est généralement dépendante des concentrations des réactifs. La réaction de sulfato-réduction consommant des sulfates et du carbone organique, sa vitesse risque fort d'être influencée par ces deux facteurs. Or la quantité de carbone organique qui réagit (que nous avons appelé dans le chapitre précédent carbone organique métabolisable) est elle-même fortement dépendante de la vitesse de dépôt. Il s'ensuit donc que la vitesse de disparition des sulfates observée risque d'être indicatrice du taux de sédimentation. Nous allons donc mettre à profit cette caractéristique pour essayer d'estimer (de façon très grossière) la vitesse à laquelle les particules se sont déposées à l'interface.

1.1.2 Principe de la méthode et application à la carotte Normai94

L'ensemble de ces constatations a conduit Berner (1978) à regrouper un grand nombre de données couvrant une gamme de taux de sédimentation assez large (de 10^{-4} à 10 cm.an⁻¹). La mesure simultanée du taux de sédimentation et du gradient de concentration correspondant à la diminution des concentrations en sulfate a permis le tracé d'un diagramme log-log que nous avons représenté figure IV-2.

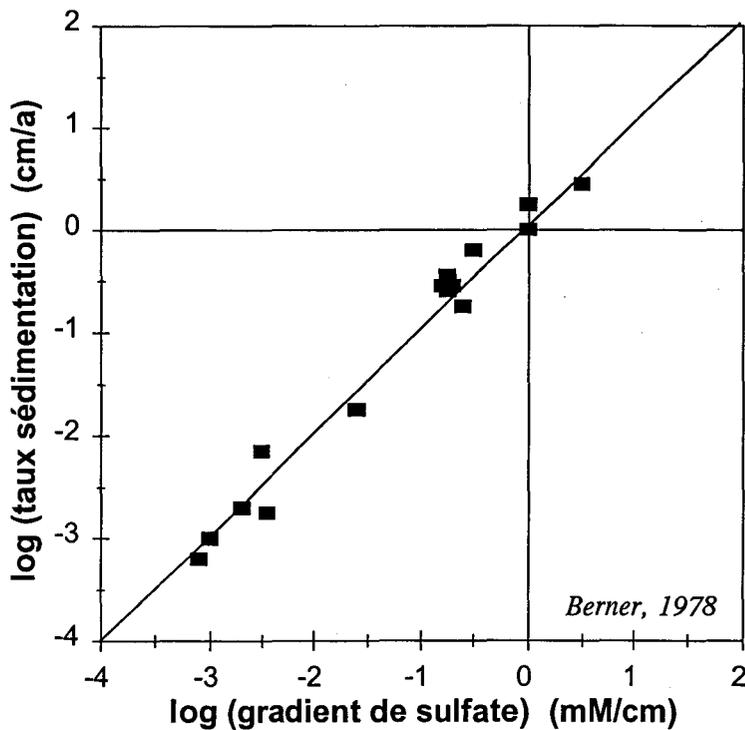


Figure IV-2. Relation log-log entre le taux de sédimentation et le gradient de concentration en sulfate dans les eaux interstitielles (d'après Berner, 1978).

Il est donc possible à partir de la figure IV-2 d'écrire une relation du type:

$$\omega = -B \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0$$

dans laquelle ω représente le taux de sédimentation (exprimé en $\text{cm} \cdot \text{an}^{-1}$), $\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_0$ représente le gradient de concentration en sulfate mesuré sous la zone de bioturbation (exprimé en $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-1}$) et B est un facteur de proportionnalité dont la valeur est quasiment toujours égale à 1 (Berner, 1978). Nous avons donc appliqué cette technique au cas particulier de la carotte Normai94. De plus, afin d'estimer le crédit que l'on pouvait accorder à la validité approximative de ce calcul, nous l'avons étendu à d'autres sites pour lesquels nous disposons de données relatives au taux de sédimentation et au gradient de concentration en sulfate. Nous avons regroupé l'ensemble des résultats obtenus dans le tableau IV-1. La détermination des gradients de concentration en sulfates se fait par estimation graphique de la tendance observée.

Hormis le résultat de la vasière ouest Gironde, il existe un accord que l'on peut qualifier d'acceptable entre les résultats calculés par cette méthode et les mesures effectuées au moyen de techniques variables. N'oublions pas que Berner estime la précision de la méthode à un facteur 2. En ce qui concerne la vasière ouest Gironde, El Ghobary (1983) souligne que la valeur donnée représente sans doute une sous-estimation du taux de sédimentation à proximité de l'interface.

<i>lieu</i>	ω calculé	ω mesuré	référence
Gironde (vasière ouest)	0.7	0.03 ^{a)}	El Ghobary (1983)
Baie de Villefranche sur Mer	0.4	0.1 ^{b)}	Gaillard <i>et al.</i> (1989)
Adriatique	2.1	3 ^{c)}	Barbanti <i>et al.</i> (1995)
Seine (Pont de Normandie)	1.3	-	ce travail

Tableau IV-1. Comparaison entre les taux de sédimentations mesurés et calculés (valeurs en cm.an^{-1}).

^{a)} Latouche (1971), ^{b)} Rapin (1980), ^{c)} Guerzonni *et al.* (1984); Frignani and Langone (1991).

Même si elle reste bien entendu éminemment grossière, cette méthode est pour l'instant la seule qui puisse nous donner, a posteriori, une idée des ordres de grandeur relatifs à la vitesse de dépôt dans cette zone. La valeur trouvée peut sembler faible en regard de l'estimation de la quantité de sédiments fins se déposant sur l'ensemble de la vasière (P. Lesueur, com. pers.), toutefois il faut garder à l'esprit que les variabilités spatiales, sûrement très importantes dans un système comme celui-ci, peuvent localement occasionner de telles situations.

Ce calcul permet en outre de mettre en évidence que cette carotte se trouve visiblement dans une situation proche de l'équilibre vis-à-vis des processus de sulfato-réduction. Nous pouvons donc mettre à profit cette situation exceptionnelle pour estimer l'impact que peut avoir le phénomène de réduction des sulfates sur les équilibres géochimiques contrôlant l'évolution de quelques éléments dans les eaux interstitielles.

1.2 Relation sulfate carbonate

Nous avons vu au cours du chapitre 2 (§ 2.4.2.) que les sulfates et les carbonates semblaient varier de concert. Il existe en fait entre ces paramètres une anti-corrélation

marquée ($r = -0.93$; $n = 14$) qui suggère qu'un processus responsable de l'apparition de l'un, entraîne par la même occasion la disparition de l'autre.

Pour tester cette assertion, nous avons décidé de calculer, pour chaque profondeur, les différences de concentrations en carbonates ($\Delta C_t = C_t(x) - C_t(\text{surf})$) et en sulfates ($-\Delta \text{SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-}(\text{surf}) - \text{SO}_4^{2-}(x)$) entre la surface et la profondeur considérée(x). Nous avons ensuite tracé les variations de ΔC_t en fonction de $(-\Delta \text{SO}_4^{2-})$.

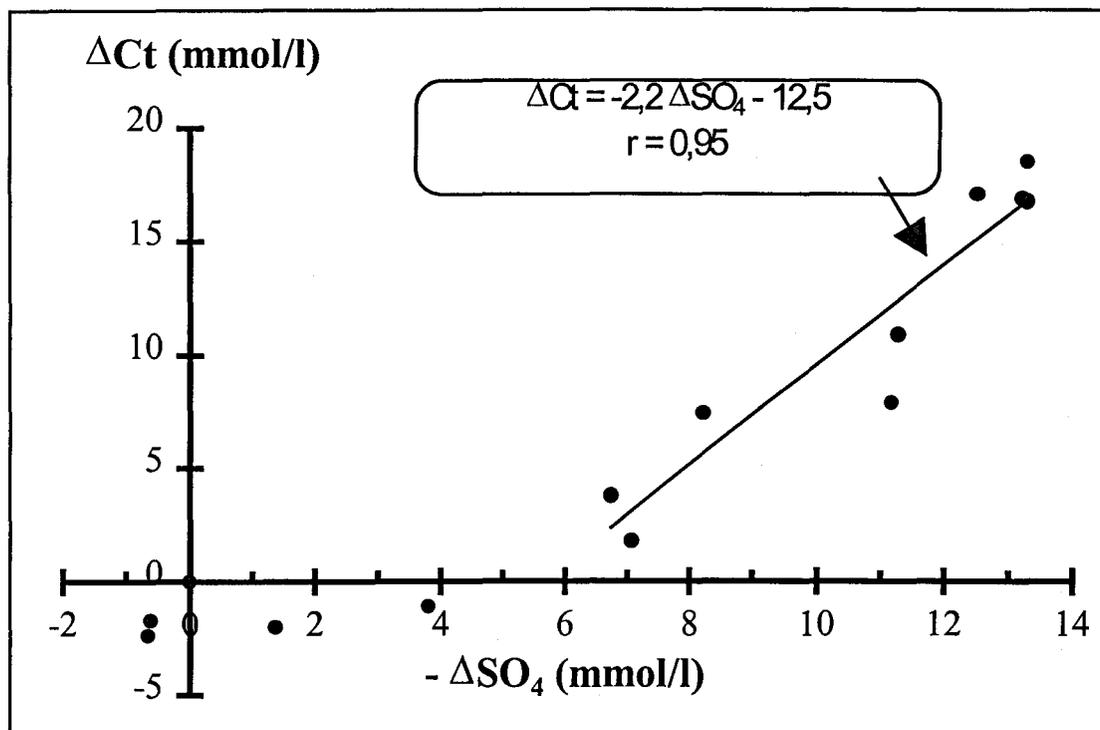


Figure IV-3. Evolution de ΔC_t en fonction de $-\Delta \text{SO}_4^{2-}$.

Nous pouvons voir (figure IV-3), que la relation obtenue est tout à fait intéressante. Il est possible de diviser la courbe en deux zones bien distinctes. La première correspond à un ensemble de points (du 1^{er} au 5^{ème} niveau de la carotte) pour lesquelles les variations de carbone inorganique total semblent indépendantes des variations enregistrées pour les sulfates (jusqu'à $-\Delta \text{SO}_4^{2-} = 5$). Le deuxième ensemble de points (du 6^{ème} au dernier niveau de la carotte) fait apparaître une très forte corrélation entre les deux paramètres et met en évidence une relation du type $\Delta C_t = -2.2 \times \Delta \text{SO}_4^{2-} - 12,5$.

Or il est souvent reporté que le bilan de la réaction de la réduction des sulfates réalisée par les bactéries sulfato-réductrices peut schématiquement se résumer à l'écriture de la

relation suivante : $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}$ dans laquelle CH_2O représente la molécule de carbone organique que les bactéries sulfato-réductrices sont capables d'assimiler et HCO_3^- représente le carbone inorganique total (C_i). La figure IV-3 constitue donc une preuve éclatante de la réalité de cette stoechiométrie. Berner signalait d'ailleurs en 1984 que cette relation (qui a longtemps été admise) venait d'être mise en évidence par Westrich (1983). S'il est généralement très rare de retrouver des traces si évidentes d'un mécanisme réactionnel dans le milieu naturel, il est d'autant plus surprenant que ce fait survienne dans des sédiments prélevés dans un milieu aussi tourmenté que l'estuaire de la Seine. Cela va dans le même sens que l'ensemble des observations relevées jusqu'à maintenant à propos de cette carotte, à savoir qu'il témoigne de son extraordinaire homogénéité et laisse à penser qu'elle doit se situer, au moins dans une certaine mesure, dans un état qui est proche de l'équilibre.

Toutefois, la mise en évidence de cette stoechiométrie ne constitue pas le seul attrait de la figure IV-3. En effet, nous sommes amenés à nous interroger sur le fait que puisque une telle relation lie ces deux paramètres à partir d'une certaine profondeur, pourquoi la diminution des sulfates ne provoque-t-elle pas l'augmentation correspondante des carbonates dans les 5 premiers niveaux? Il faut donc admettre que si l'augmentation n'est pas observable, c'est que les carbonates ont disparu de la solution. Un bref retour au chapitre précédent (chap 3 § 1.3.3.1) nous montre que les cinq premiers points (de l'interface à environ 7 cm) correspondent en fait à des niveaux pour lesquelles nous avons calculé une sursaturation très importante de l'eau interstitielle vis à vis de la sidérite (carbonate de fer). Il semble donc tout à fait probable que cette précipitation s'avère effective et soit responsable en partie de ce déficit en carbonate.

Finalement nous pouvons remarquer sur la figure IV-3 le fait qu'avant que la sulfato-réduction ne devienne quantitativement vraiment importante, il n'existe pas de variation de la concentration en carbonate. Ceci permet d'émettre l'hypothèse que:

- soit les autres étapes d'oxydation de la matière organique (réduction de l'oxygène, des oxydes de manganèse et de fer...) peuvent être considérées comme négligeables, du point de vue quantitatif, par rapport à la sulfato-réduction. Ceci constitue d'ailleurs l'hypothèse de départ de nombreux modèles de diagenèse précoce développés en milieu côtier (Gaillard *et al.*, 1989),

- soit ces phénomènes ne sont pas négligeables, et dans ce cas on est contraint d'admettre que l'on assiste à la précipitation, dans les premiers niveaux de la colonne sédimentaire, de la majeure partie du carbone inorganique produit au cours de ces réactions.

Il nous est malheureusement impossible d'évaluer le degré de validité de chacune de ces hypothèses. Il est de toute façon probable que chacune d'elles possède une part de vérité. Il ne faut pas oublier que la simplicité apparente de la relation stoechiométrique ainsi mise en évidence, cache en fait un ensemble de mécanismes réactionnels dont les imbrications sont, à coup sûr, bien plus complexes. En effet, l'ensemble des produits formés au cours de ces réactions diagénétiques est susceptible de réagir plus ou moins rapidement, selon des réactions parfois opposées. Le cliché que nous réalisons à un instant donné rend donc compte de la résultante de la superposition de tous ces cycles.

1.3 Conclusion

Nous venons donc de mettre en évidence dans cette partie, que la carotte Normai94 se trouve dans un état que nous pouvons qualifier de relativement proche de l'équilibre. Nous pouvons supposer que cette caractéristique semble liée au fait que la colonne sédimentaire s'est constituée suite à un phénomène de sédimentation relativement lent par rapport à l'échelle des modifications intervenant habituellement dans l'estuaire.

Nous avons pu mettre ceci à profit pour identifier un des mécanismes réactionnels les plus importants de la diagenèse précoce en milieu côtier. La mise en évidence d'une relation stoechiométrique entre l'un des réactifs et l'un des produits de la sulfato-réduction, suggère fortement l'existence d'un déficit initial en carbonate que l'on peut assimiler comme étant consécutif à la précipitation d'une phase solide. Le rapprochement avec les conclusions obtenues dans le chapitre précédent suggère fortement la précipitation d'un carbonate de fer.

Nous allons donc, au cours de la partie qui va suivre, avoir recours à la conjonction d'un ensemble de techniques chimiques et spectroscopiques, dans le but de tenter d'obtenir des preuves tangibles de la formation de phases réduites, susceptibles d'étayer les hypothèses que nous avons émises jusqu'alors.

2. Mise en évidence de la précipitation de phases réduites

2.1 Technique des extractions séquentielles

Nous allons au cours de cette partie, employer une technique d'analyse chimique par étape, qui permet, par l'utilisation de réactifs de plus en plus agressifs, de solubiliser une fraction du métal de plus en plus liée à la matrice. Sans entrer dans un débat qui suscite encore à l'heure actuelle de nombreuses polémiques (Martin *et al.*, 1987 ; Nirel and Morel, 1990 ; Tessier and Campbell, 1991), mais en ayant conscience des possibilités et des limites de ce genre de démarche, nous verrons qu'il est possible de mettre en évidence une évolution de la répartition du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce.

2.1.1 Problèmes conceptuels propre à l'étude de sédiments réducteurs

2.1.1.1 Choix d'un protocole

Les particules composant le sédiment peuvent être considérées comme un assemblage de matériaux divers (argiles, carbonates, particules organiques, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse...) qui ne sont pas simplement juxtaposés, mais peuvent s'imbriquer profondément pour former des structures particulières comme des films de surface par exemple. Des procédures combinant, de façon séquentielle ou parallèle, des séries d'attaques plus ou moins sélectives ont donc été développées dans le but de séparer les différentes formes sous lesquelles se trouvent un élément dans le milieu (c'est ce que l'on appelle la spéciation ou partition solide). En ce qui concerne les métaux, la volonté d'estimer la biodisponibilité de certaines espèces a conduit de nombreux auteurs à mettre au point des schémas plus ou moins poussés (Tessier *et al.*, 1979 ; Meguelatti, 1982 ; Span, 1984 ; Chester *et al.* 1988).

Toutefois, le nombre de phases mises en évidence ne dépend que du nombre de réactifs choisis. Ce côté forcément arbitraire de la technique, exige donc, pour avoir une quelconque représentativité, d'avoir au préalable défini la nature des particules composant le sédiment. Le caractère singulier des particules composant les sédiments de la Seine (fort taux de carbonates) a orienté notre choix vers un protocole développé dans Tessier *et al.* (1979).

Le schéma choisi représente un compromis entre l'augmentation du nombre de phases mises en évidence qui accroît l'information, et la diminution du nombre de ces phases qui permet la minimisation des risques d'évolution de l'échantillon, particulièrement sensibles lorsque celui-ci contient des phases instables. Notre objectif étant d'identifier la précipitation éventuelle de carbonates, nous avons décidé de supprimer l'étape de mise en évidence des métaux échangeables, qui dans le cas du manganèse et surtout du fer, ne représentent qu'une très faible proportion du métal total. Le protocole de spéciation appliqué aux sédiments de la Seine permet donc de séparer le métal total en 4 fractions (figure IV-4).

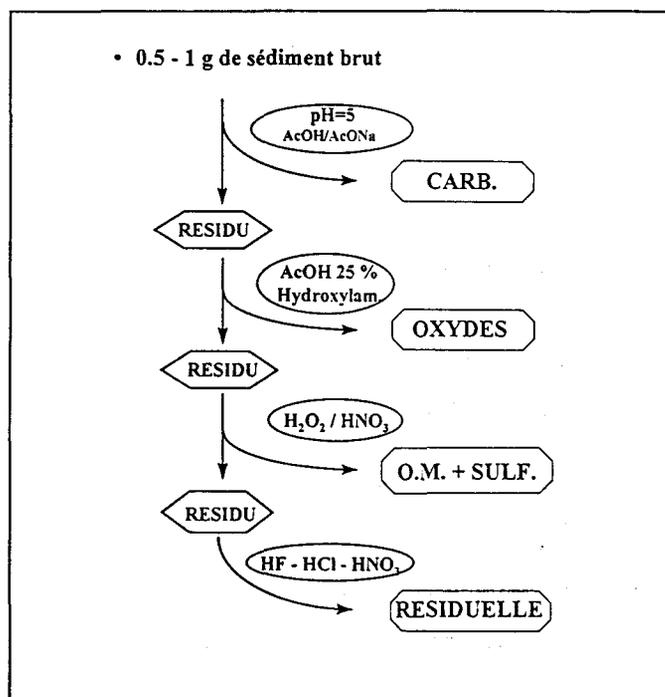


Figure IV-4. Représentation schématique du protocole d'extractions séquentielles appliqué aux sédiments de la Seine (adapté de Tessier *et al.*, 1979).

Une attaque en milieu tamponné à pH5 permet de solubiliser les carbonates. L'emploi d'un réducteur en milieu acide provoque la dissolution des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. L'utilisation de l'eau oxygénée détruit les composés organiques et provoque

l'oxydation des sulfures (s'ils sont encore là). Lors de la dernière étape, un mélange d'acides permet la minéralisation totale de l'échantillon. La somme de l'ensemble des fractions est généralement en bon accord avec les résultats d'analyses de l'attaque totale (< 20%). Les concentrations des métaux libérés en solution lors de chaque attaque sont déterminées par la spectrométrie d'émission atomique (torche à plasma).

2.1.1.2 Problèmes liés à l'oxydation

La détermination de la spéciation d'un métal dans des échantillons très réducteurs suppose évidemment d'éviter l'oxydation de l'échantillon au cours du traitement. Kersten and Förstner (1987) ont montré que la détermination de la répartition du fer dans des sédiments anoxiques est notablement différente lorsque la technique de spéciation est réalisée à l'air ou sous atmosphère inerte. L'altération affectant surtout la proportion de fer liée au carbonate (ce qui représente ne l'oublions pas notre principal objectif), il nous a semblé indispensable de procéder à un contrôle de cette situation. Pour cela, nous avons donc réalisé sur le même échantillon, la procédure de spéciation décrite figure IV-4, à l'air à partir de l'échantillon sec et sous atmosphère inerte à partir de l'échantillon brut. Les résultats concernant le fer et le manganèse sont représentés figure IV-5.

Il est tout à fait visible que l'oxygène de l'air entraîne une modification de la répartition initiale de chaque métal. Le résultat est surtout sensible dans le cas du fer, puisque nous constatons sur la figure IV-5a que la fraction carbonatée est largement sous estimée lors de l'attaque réalisée à l'air. Il est donc clair que si l'on veut avoir une chance d'observer l'influence de la diagenèse sur la proportion de métal lié au carbonate, il est absolument impératif de travailler sur l'échantillon brut et sous atmosphère inerte. Nous avons donc été contraint de réaliser un montage permettant de procéder à la spéciation du fer et du manganèse en boîte à gant et en maintenant la solution sous un flux d'azote.

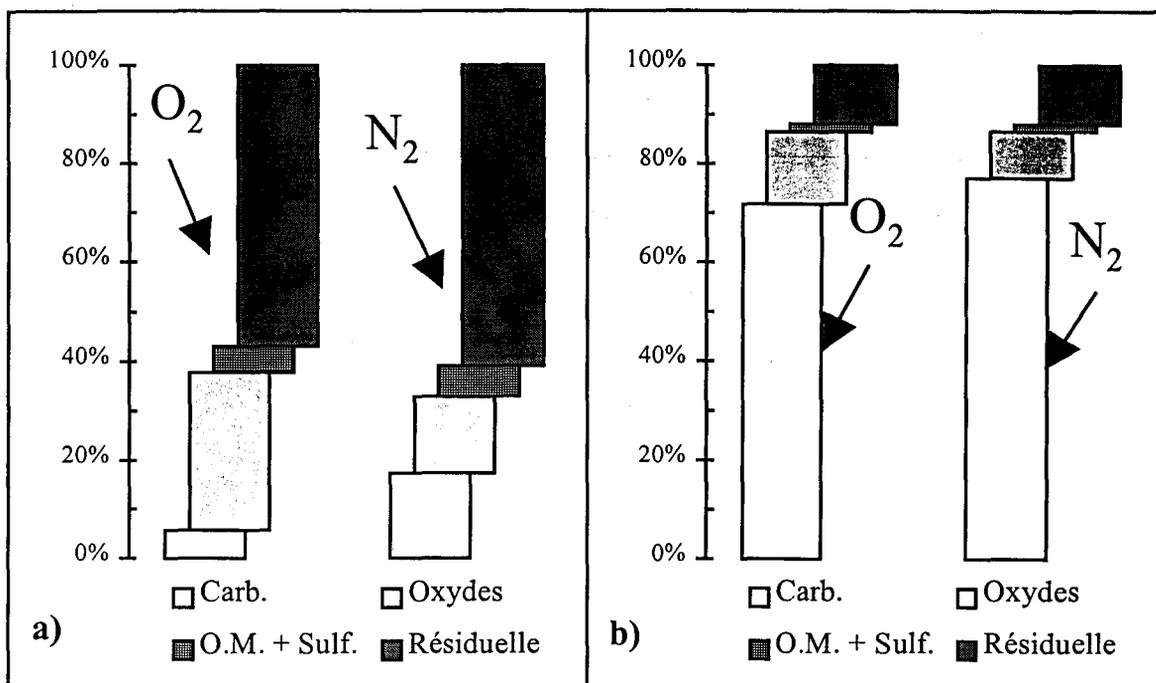


Figure IV-5. Comparaison des résultats d'extractions séquentielles (en % de métal total) effectuées à l'air libre et sous azote. a) cas du fer b) cas du manganèse

Nous pouvons remarquer sur la figure IV-5 que la proportion que représente la troisième fraction (mise en évidence du fer lié aux sulfures et à la matière organique) est approximativement la même. Ce résultat est pour le moins déconcertant lorsque l'on connaît l'extrême sensibilité des sulfures de fer vis-à-vis de processus d'oxydation. Cette remarque nous amène donc à penser que le fer que l'on met en évidence lors de cette attaque ne se trouve pas sous forme de sulfure.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons décidé de réaliser le protocole d'extractions séquentielles des métaux avec le montage (cf. annexe) qui nous a permis de procéder à la spéciation des sulfures (chapitre 3). Nous avons donc pu par ce biais analyser les sulfures libérés lors de chaque étape de la spéciation des métaux. L'attaque d'un sédiment réduit ($AVS = 34 \mu\text{molS.g}^{-1}$; $CRS = 207 \mu\text{molS.g}^{-1}$) libère une quantité de sulfures correspondant à 15 % des AVS lors de l'attaque des carbonates et 60 % des AVS lors de l'attaque des oxydes.

Ce résultat confirme les soupçons de certains auteurs (Presley *et al.*, 1972 ; El Ghobary and Latouche, 1986) quant à la possibilité d'extraire les monosulfures de fer par l'attaque à l'acide acétique. Nous n'avons de résultats que pour les deux premières fractions, car l'attaque

à l'eau oxygénée provoque l'oxydation des sulfures en sulfates qui ne sont pas quantifiables par la technique utilisée (analyse gravimétrique du H₂S libéré).

Les quantités de sulfures perdus lors des deux premières attaques restent donc assez faibles, mais ces chiffres ne prennent en compte que les sulfures qui se dégagent et que l'on peut récupérer. Ils représentent donc des résultats par défaut de la quantité de sulfures perdus.

Dans l'application de ce schéma de spéciation, nous nous intéresserons donc surtout aux résultats de la fraction carbonatée, dans le but de mettre en évidence la précipitation d'une partie du fer et du manganèse sous forme de carbonates.

2.1.2 Application à la carotte Normai94

Nous avons appliqué le protocole de spéciation à quelques niveaux de la carotte Normai94 en respectant les précautions qui viennent d'être énoncées. Nous avons représenté (figure IV-6) le pourcentage de manganèse et de fer total libéré lors de chaque attaque. A titre de comparaison, nous avons porté sur la même figure la valeur moyenne des résultats obtenus sur des matières en suspension (MES) prélevées au long de l'estuaire (Ouddane, 1990). La figure IV-7 représente les évolutions des mêmes paramètres mais exprimées non plus par rapport au métal total, mais par rapport au métal non résiduel. Cette représentation présente en fait l'avantage de s'affranchir de la prise en compte des variations de proportion du métal résiduel.

2.1.2.1 Evolution de la répartition du fer

Dans le cas du fer, nous pouvons nous apercevoir que la fraction carbonatée montre un gradient très net de la surface à 8 cm (figures IV-6 et IV-7). La différence avec les MES est bien marquée, ce qui permet d'observer sans ambiguïté les changements de répartition occasionnée par la diagenèse précoce. Les pourcentages de fer solubilisé par l'attaque à pH 5 se stabilisent ensuite avec la profondeur autour d'une valeur moyenne correspondant à environ 15 à 20 % du métal total (soit environ 40 % du métal non résiduel).

Nous constatons également une réduction assez nette de la fraction oxyde entre les MES et 6 cm. Ceci est particulièrement visible sur la figure IV-7 où l'on peut remarquer que la fraction oxyde passe de 70 à 45 % du métal non résiduel. Cette diminution est à mettre en

rapport avec l'augmentation des concentrations en fer dissous dans les eaux interstitielles. Les valeurs sont ensuite remarquablement constantes jusqu'à la base de la carotte.

Il est important de signaler enfin, le peu de rapport visible entre les évolutions de la proportion de fer mis en évidence dans la fraction oxydable (OM+ sulfures) et la spéciation des sulfures réalisées sur cette même carotte au chapitre 3. Si l'on suppose que la totalité du sulfures AVS est du FeS et que la totalité du CRS est de la pyrite, la proportion de fer oxydable ne représente que 30 % de la quantité de fer lié au soufre attendu par la spéciation du soufre. Même si l'on suppose qu'une partie du sulfure n'est pas du sulfure de fer, il faut bien reconnaître que le schéma de spéciation utilisé sous-estime sévèrement la quantité de fer lié aux sulfures.

2.1.2.2 *Evolution de la répartition du manganèse*

Contrairement au cas du fer, ici les figures IV-6 et IV-7 ont des allures très proches, puisque la quantité de manganèse résiduel est faible et quasiment constante. Nous constatons comme dans le cas du fer, la présence d'un gradient de concentration du manganèse lié à la fraction carbonatée. Les valeurs sont importantes et ce, même en surface. Ceci confirme la grande affinité du manganèse pour la fraction carbonatée qui a déjà été mise en évidence dans la Seine (Boughriet *et al.*, 1992a et 1992b ; Ouddane *et al.*, sous presse), et dans le détroit du Pas de Calais (Boughriet *et al.*, 1994). Cette tendance s'amplifie nettement avec la profondeur puisque l'on passe de 50 à plus de 75 % du métal total entre la répartition observée dans les MES et celle observée dans les derniers niveaux. Cette augmentation a lieu toutefois sur un intervalle de profondeur plus important que dans le cas du fer.

Nous observons également une diminution de l'importance de la fraction oxyde avec un gradient très net en fonction de la profondeur. Cette tendance représente d'ailleurs le comportement inverse de la fraction précédente puisque ces fractions sont les seules à évoluer et que le résultat est exprimé en pourcentage. La fraction oxydable représente une contribution très minoritaire au manganèse total et ne marque pas d'évolution suivant la profondeur.

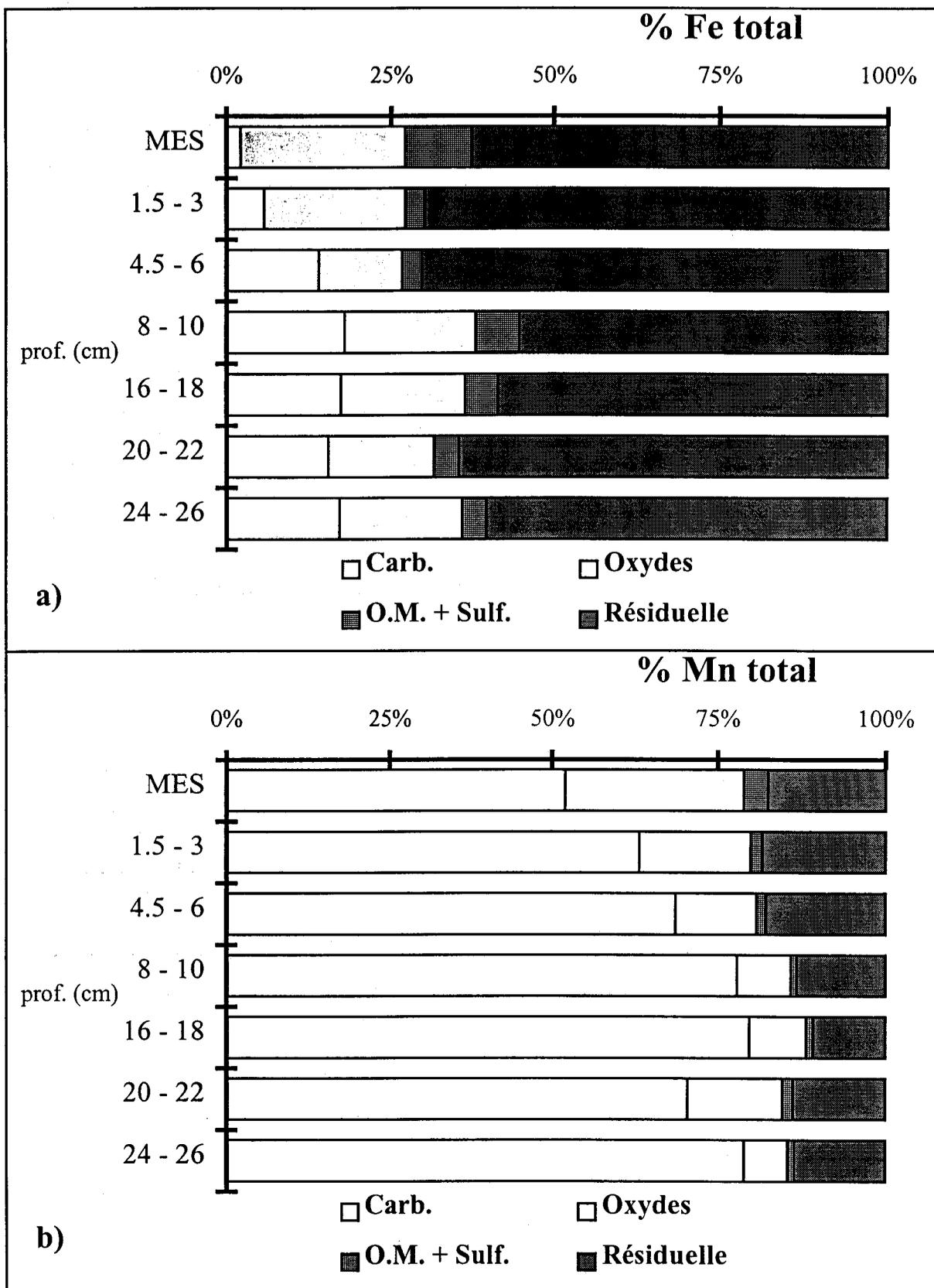


Figure IV-6. Spéciation du fer (a) et du manganèse (b) dans les sédiments de la carotte Normai94 (Pourcentage de métal total extrait lors de chaque attaque en fonction de la profondeur et rappel de la valeur moyenne obtenue sur les MES prélevée dans l'estuaire).

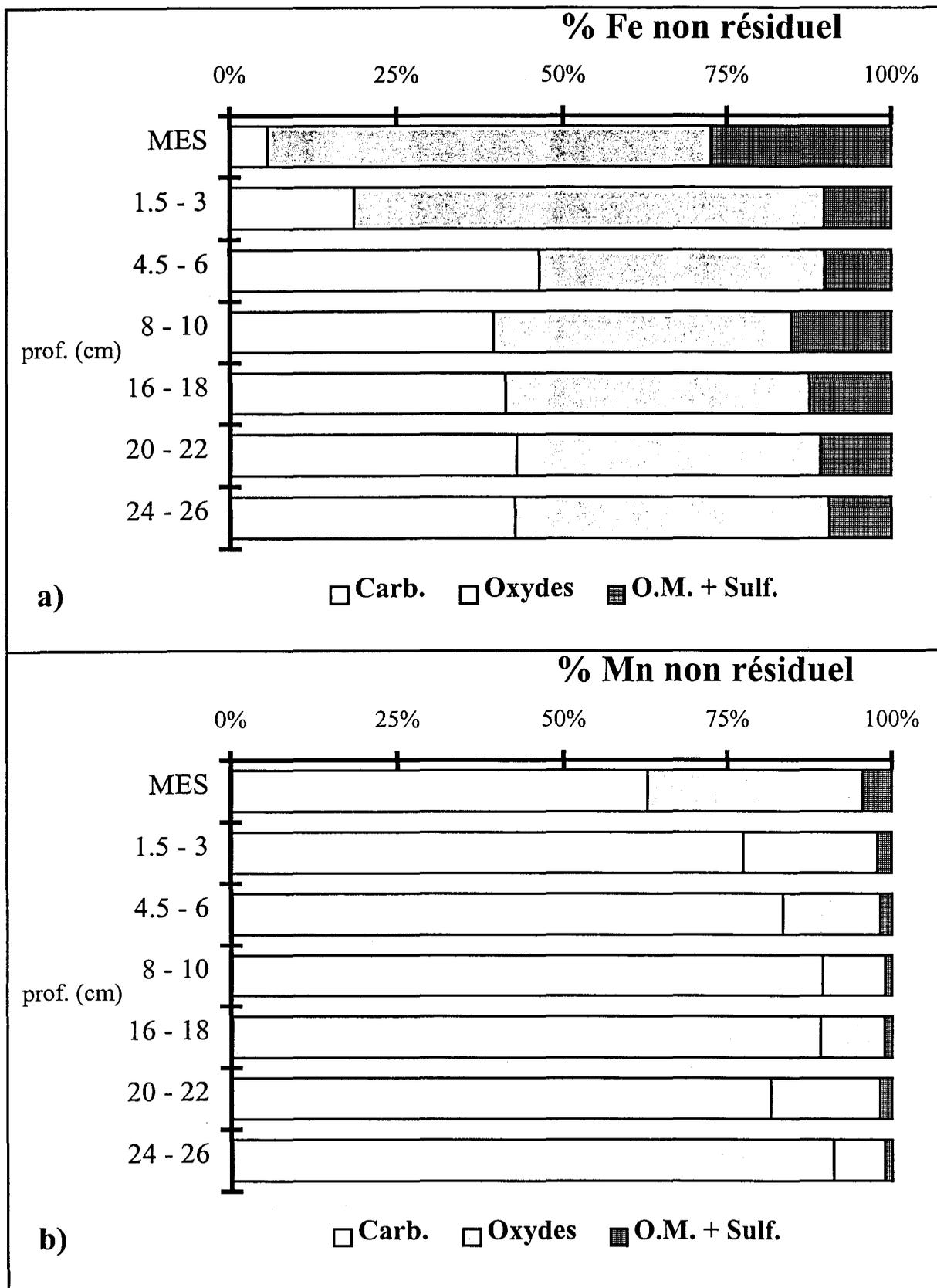


Figure IV-7. Spéciation du fer (a) et du manganèse (b) dans les sédiments de la carotte Normai94 (Pourcentage de métal non résiduel extrait lors de chaque attaque en fonction de la profondeur et rappel de la valeur moyenne obtenue sur les MES prélevée dans l'estuaire).

2.1.3 Conclusion

Les différences de répartition observées pour le fer et le manganèse au sein de la phase solide montrent des évolutions tout à fait cohérentes avec l'ensemble des interprétations proposées précédemment. La réduction de la part de métal solubilisé lors de l'attaque des oxydes est à mettre en relation directe avec l'augmentation des concentrations en fer et en manganèse dissous mesurée dans les eaux interstitielles.

Les variations concernant la fraction carbonatée de ces deux métaux confirment très nettement les hypothèses formulées au cours des chapitres précédents. La solubilité du fer semble bel et bien régulée par un équilibre avec les carbonates dans la partie supérieure de la carotte. Cette région constituait, rappelons-le, la zone où les eaux interstitielles présentaient l'état de sursaturation vis à vis du carbonate de fer le plus important (chap. 3 § 1.3.3.1.). Ce sont également pour ces niveaux particuliers que nous avons mis en évidence (chap 4 § 1.2) un déficit probable de l'eau interstitielle en carbone inorganique. Cette fraction ne présente plus, par la suite, d'évolution en fonction de la profondeur, ce qui est compatible avec l'augmentation importante des teneurs en sulfures dans cette zone. Il apparaît donc que le contrôle de la solubilité du fer résulte d'une compétition entre sulfures et carbonates. Il est d'ailleurs souvent reporté à ce propos, que la formation de la sidérite est conditionnée par l'absence de formation de sulfures de fer (Berner 1964 et 1971 ; Postma, 1982). La démonstration de l'existence d'une relation fer-carbonate (sous quelque forme que ce soit) prend donc un intérêt déterminant en milieu estuarien, où les concentrations en sulfates disponibles influenceront directement l'abondance de carbonate de fer.

La spéciation du manganèse révèle, quant à elle, une évolution plus progressive de la fraction carbonatée avec la profondeur. Ce comportement plus graduel est à mettre en relation avec le calcul de saturation relatif à la rhodochrosite montrant peu de discontinuité avec la profondeur. Cette situation explique en grande partie l'aspect très semblable des tendances asymptotiques observées pour le manganèse dissous dans les eaux interstitielles de tous les échantillons.

Il est donc intéressant de noter que pour ces deux métaux, les évolutions présentent des gradients en fonction de la profondeur du même ordre de grandeur dans le solide et dans la phase dissoute (en amplitude de variation). Ainsi, on constate que les changements sont

brutaux et localisés plutôt en surface dans le cas du fer, alors que pour le manganèse ces phénomènes montrent des gradients verticaux moins prononcés.

Les informations recueillies, suite à l'application de cette technique de spéciation, sont donc dans les deux cas tout à fait cohérentes avec l'ensemble des observations et des calculs réalisés jusqu'alors. Toutefois, nous tenons à souligner que la technique de spéciation utilisée présente visiblement quelques difficultés à mettre en évidence l'association métal-sulfure. Ce fait est particulièrement regrettable dans le cas du fer, puisque nous pouvons constater l'absence de relation entre les deux techniques utilisées (spéciation des métaux et spéciation des sulfures).

Néanmoins, n'en déplaise aux fervents détracteurs, la technique des extractions séquentielles représente donc un outil d'investigation très puissant permettant la mise en évidence des modifications affectant la phase solide lors de la diagenèse précoce. Il est cependant nécessaire de l'utiliser avec discernement, en gardant à l'esprit le peu de sélectivité qu'elle présente quelquefois vis à vis de certaines phases. C'est pourquoi il apparaît absolument indispensable de confronter ces résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques plus spécifiques. Nous allons donc, au cours des parties qui vont suivre, mettre à profit les caractéristiques particulières du fer et du manganèse pour confirmer la formation de minéraux authigènes.

2.2 Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

2.2.1 Principe

Bien qu'il soit inutile de s'attarder sur des considérations très théoriques, il est cependant nécessaire pour appréhender quelque peu les principales particularités propres à chaque technique, de rappeler succinctement quelques uns de leurs aspects fondamentaux.

Le fait de placer un échantillon contenant des espèces paramagnétiques (c'est à dire possédant des électrons célibataires), dans un champ magnétique statique H^0 , peut entraîner un phénomène de résonance qui va provoquer une levée de dégénérescence de certains niveaux d'énergie. Dès lors, l'application d'un champ magnétique oscillant (H) peut induire le

passage d'un électron célibataire du niveau fondamental à un niveau supérieur, si la fréquence(ν) du champ appliqué vérifie la relation:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

h est la constante de Planck et ΔE est la différence d'énergie entre les niveaux considérés. Cette différence d'énergie, dépend du champ magnétique statique appliqué selon la relation:

$$\Delta E = g\beta H^{\circ} \quad g \text{ est le facteur de Landé et } \beta \text{ est le magnéton de Bohr.}$$

Seules certaines transitions sont permises et il est possible de les déterminer grâce à des règles de sélection. Sans entrer dans les détails, le nombre de raies obtenues et la distance qui les sépare les unes des autres, est dépendant du nombre d'électrons célibataires (donc du degré d'oxydation de l'espèce), mais aussi de l'environnement chimique dans lequel elles se trouvent.

2.2.2 Cas du manganèse

Le manganèse présente des caractéristiques tout à fait propices à l'étude par technique RPE, puisque dans les cas les plus favorables (constitution de complexes à champs forts), la présence de 5 électrons célibataires produit un signal particulièrement intense. Suivant l'environnement chimique dans lequel se trouve l'atome et l'électron célibataire, il est possible d'observer des évolutions remarquables dans l'allure des spectres enregistrés.

Ainsi, si les espèces paramagnétiques sont suffisamment éloignées les unes des autres (cas de l'ion Mn^{2+} en solution diluée, ou de Mn^{2+} inséré dans un cristal), il est possible d'observer les conséquences d'une interaction spin-spin entre l'électron célibataire et le noyau. Ce couplage conduit à l'apparition de transitions supplémentaires qui se traduisent par l'obtention de raies dites hyperfines (dans le cas du manganèse ces raies sont au nombre de 6). Si, au contraire, les espèces sont proches les unes des autres (cas d'un sel cristallisé), et si le solide est pulvérulent, le spectre résultant ne présentera qu'une enveloppe large correspondant à la sommation statistique de toutes les orientations cristallines rencontrées dans le solide.

Le fait que cette technique donne des renseignements sur l'environnement local de l'échantillon va nous permettre, par la suite, d'identifier la forme sous laquelle est présent le manganèse dans le sédiment.

2.2.3 Application aux sédiments

2.2.3.1 Observation

L'analyse se fait sur le sédiment brut (non séché) à la température de l'azote liquide. Les spectres obtenus sur les différents niveaux de la carotte Normai94 sont représentés sur la figure IV-8. Nous avons également ajouté sur cette figure un spectre obtenu sur des matières en suspension (MES) lors d'études précédentes (Ouddane, 1990). Les spectres sont réalisés avec un champ fixe appliqué de 3400 Gauss, une puissance de 10 mW et une fréquence de 9,3 GHz. La position du champ appliqué est repérée sur le spectre par le signal d'un composé de référence, ici la diphenyl picryl hydrazyl (DPPH), dont la raie très fine se situe à une position $g = 2,0028$. Les paramètres déterminables expérimentalement sont les mesures de largeur de raie et le calcul de la position de la raie (valeur de g).

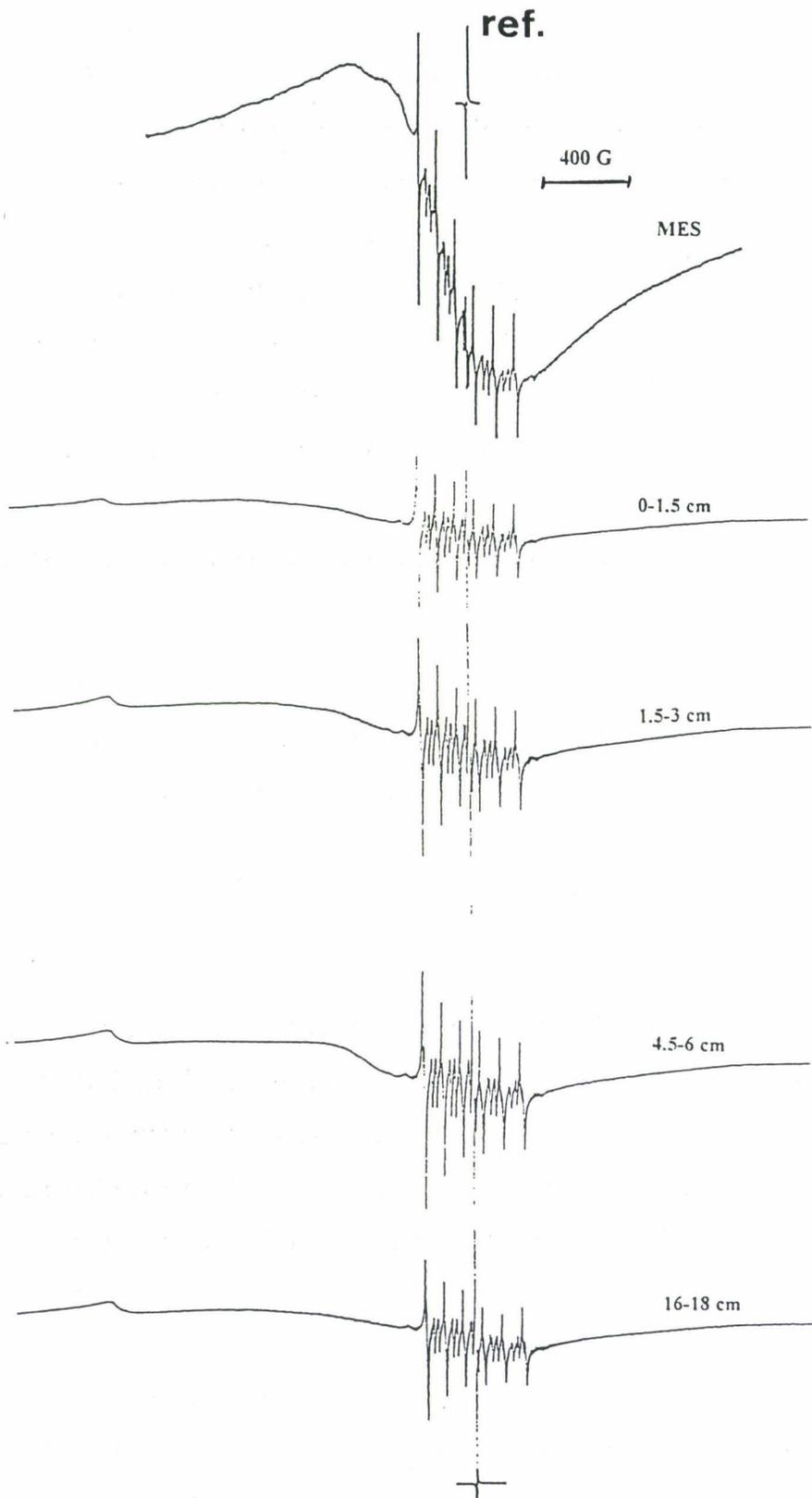


Figure IV-8. Spectres RPE obtenus pour des MES et les différents niveaux de la carotte Normai94.

Nous constatons sur l'ensemble des spectres, la présence d'un signal complexe formé de 6 raies fines et intenses caractéristiques du manganèse (II) inséré dans un cristal (McBride, 1979 ; Pingitore *et al.*, 1988). La mesure de la largeur de ces raies (appelé facteur de structure hyperfine) permet de déterminer la nature du cristal dans lequel est inséré le manganèse. Les dix raies plus faibles intercalées entre les raies précédentes sont le résultat de transitions interdites (Bleaney and Rubins, 1961), et ne sont observables que lorsque la symétrie du cristal est imparfaite. Les valeurs du facteur de structure hyperfine, mesurées dans les sédiments (96 ± 2 Gauss), sont du même ordre de grandeur que celles trouvées sur les MES (95 ± 1). Ceci nous permet de montrer que le manganèse se trouve, dans le sédiment, inséré dans un carbonate sous la forme d'une solution solide (Skiker, 1989 ; Ouddane, 1990 ; Wartel *et al.*, 1991).

Il est important de noter que le spectre observé pour les MES est le seul à présenter un signal large (environ 700 Gauss) attribuable à la présence d'un oxyde de manganèse. La mesure de la largeur de la raie permet de montrer qu'il s'agit probablement de γMnOOH (Ouddane, 1990).

2.2.3.2 Conclusion

Les résultats obtenus lors de la comparaison des spectres RPE permet de conclure que le manganèse se trouve dans les sédiments sous forme de solution solide dans le réseau d'un carbonate. Notons que l'absence de signal large dans les spectres enregistrés pour les sédiments montre que si une partie du manganèse précipite éventuellement sous forme de carbonate, la formation d'une solution solide semble quantitativement le phénomène prépondérant. Le spectre des MES montre la présence d'une raie attribuable aux oxyhydroxydes de manganèse dans la phase solide, que l'on ne retrouve pas dans le sédiment, même dans le cas du premier niveau. Ceci constitue donc une confirmation de la réduction rapide de la plus grande partie des phases oxydées du manganèse. Ces résultats sont à mettre en rapport avec les profils d'eaux interstitielles, les calculs de saturation de carbonate de manganèse et les résultats de spéciation. L'extrême cohérence de l'ensemble des données recueillies jusqu'à maintenant nous permettent de mettre en évidence, sans ambiguïté, le comportement du manganèse lors de la diagenèse précoce.

Nous pouvons donc nous rendre compte, par cet exemple, de la richesse des informations qu'apporte cette technique à l'étude des propriétés du manganèse dans le milieu naturel. Outre sa sensibilité, son caractère non destructif permet de l'utiliser dans des applications particulières. Son emploi sur des culots d'extractions séquentielles a ainsi permis de mettre en évidence l'efficacité du traitement à pH 5 sur l'extraction du manganèse lié au carbonate. Toutefois, l'application de cette technique de manière quantitative, si elle donne de bons résultats en phase dissoute (Carpenter, 1983), se révèle difficile à mettre en oeuvre dans le solide. De plus, le peu d'élément présentant des propriétés paramagnétiques restreint notablement son champ d'application.

2.3 Spectrométrie Mössbauer (SM)

2.3.1 Notions théoriques

L'effet Mössbauer provient du fait qu'une partie des noyaux présents dans un cristal a la faculté d'absorber ou d'émettre des photons γ sans être affectée d'un phénomène de recul. Dans ces conditions, les raies d'émission ou d'absorption ont des largeurs très proches de la largeur naturelle, et sont situées à l'énergie exacte de la transition nucléaire. La résolution exceptionnelle de ces raies permet de distinguer, dans un noyau, l'influence de l'environnement électronique sur la distribution des niveaux d'énergie du noyau. Il est ainsi possible d'exciter sélectivement des niveaux d'énergie très voisins ce qui conduit à l'obtention de composantes hyperfines. L'effet Mössbauer a été mis en évidence sur une cinquantaine d'isotopes stables, mais parmi ceux-ci, le ^{57}Fe a fait l'objet de plus d'études que tous les autres réunis.

Un montage de spectrométrie Mössbauer appliqué au cas du ^{57}Fe comprend donc :

- Une source permettant l'obtention de noyaux de ^{57}Fe , qui dans un état excité, vont émettre des rayons γ . Celle-ci est constituée de ^{57}Co qui par capture électronique donne ^{57}Fe dans un état excité.
- une lamelle sur laquelle on dépose les échantillons contenant le ^{57}Fe dans son état fondamental. L'abondance naturelle du ^{57}Fe est suffisante pour permettre

l'enregistrement de spectres de bonne qualité à partir d'échantillons ne contenant qu'une dizaine de milligrammes de fer naturel par cm².

- un détecteur de rayons γ
- un dispositif de déplacement de la source, qui permet de modifier l'énergie

monochromatique du rayonnement incident par effet Doppler. C'est pour cette raison que les spectres Mössbauer sont généralement représentés en fonction de la vitesse de la source, qui est proportionnelle à l'énergie du rayonnement émis.

- un micro ordinateur permettant d'effectuer le dépouillement des spectres.

En effet, le spectre Mössbauer, s'il est complexe, ne dépend que de peu de paramètres. Il est donc possible de les déterminer par un ajustement statistique entre les résultats calculés et les données expérimentales.

A partir des positions des raies Mössbauer, il est possible d'atteindre les valeurs de l'effet quadrupolaire (EQ) et du déplacement isomérique (δ) tous deux exprimés en mm.s⁻¹. Le déplacement isomérique dépend du degré d'oxydation du fer dans l'échantillon. Les données de (EQ) et (δ) relatives à de nombreux composés sont disponibles dans la bibliographie (Goldanskii et Herber, 1968 ; Greenwood et Gibb, 1971), mais il faut toutefois noter que ces grandeurs sont fortement dépendantes de la pureté des phases formées, de leur état de cristallisation et de la température à laquelle est enregistré le spectre.

2.3.2 Applications à l'étude de sédiments

2.3.2.1 Analyses à température ambiante

Les enregistrements des spectres Mössbauer ont été effectués par R.S. de Figueiredo au Laboratoire de Mössbauer (L3M) de l'Université de Fortaleza (Brésil). Les échantillons ont été expédiés dans plusieurs sacs plastiques scellés sous gaz inerte. A l'arrivée, ils ont été placés au congélateur jusqu'à analyse.

Les spectres ont été enregistrés selon les cas à température ambiante, à la température de l'azote liquide ou à celle de l'hélium liquide. Sur la figure IV-9 sont représentés les spectres correspondant à l'analyse de MES et de différents niveaux de la carotte Normai94, ainsi que les valeurs des différents paramètres. Ces enregistrements ont été effectués à température ambiante.

Les spectres sont généralement composés de 4 doublets dont les intensités relatives sont variables d'un échantillon à l'autre. Les proportions relatives de Fe^{2+} et Fe^{3+} évoluent avec la profondeur et passent de 85 % de Fe^{3+} pour les MES à environ 70 % dans le sédiment. Ce phénomène témoigne de la disparition d'une partie du fer (III) solide consécutivement aux processus de réduction, ainsi que de la formation d'une phase réduite (puisque globalement les concentrations en fer particulaire total ne montrent pas d'évolution en fonction de la profondeur).

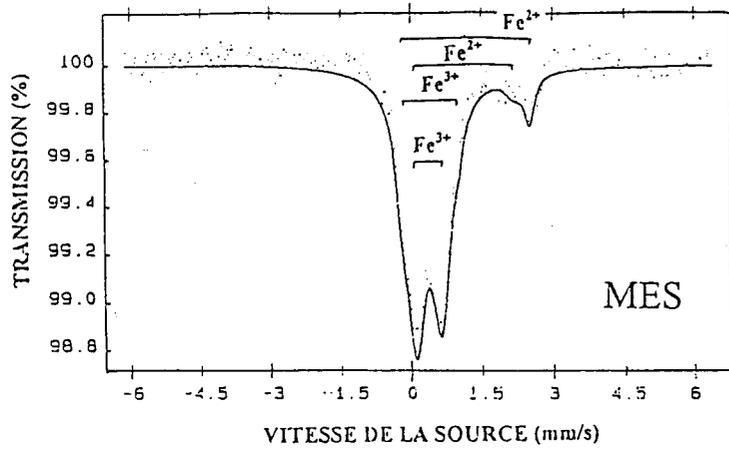
L'attribution des raies MS est particulièrement délicate dans des échantillons provenant du milieu naturel, car en dépit de la nature extrêmement variée des phases qui les composent, les spectres obtenus sont toujours désespérément simples (Hilton *et al.*, 1986).

Composante Fe^{3+}

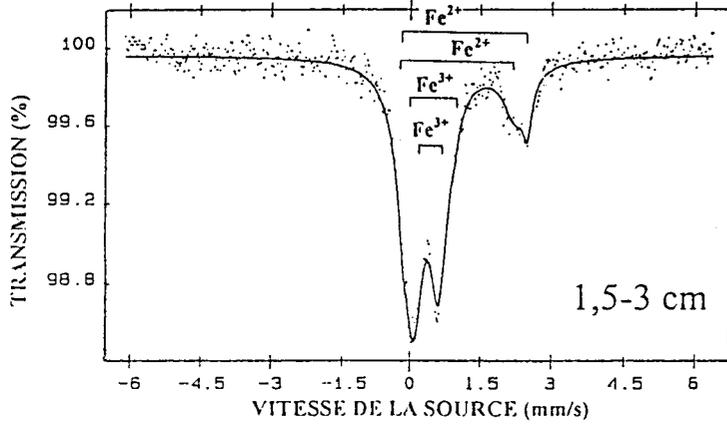
Sur les deux doublets rencontrés dans nos échantillons, seul le plus intense est vraiment significatif. Les paramètres MS évoluent peu en fonction de la profondeur et sont compris entre 0,53 et 0,60 mm.s^{-1} pour EQ et passent de 0,34 à 0,37 mm.s^{-1} pour δ . Ces valeurs sont assez voisines de celles que l'on rencontre dans les argiles aquatiques (Coey, 1975; Coey, 1980; Blaauw *et al.*, 1980; Johnston et Glasby, 1982; Suttill *et al.*, 1982; Kodama *et al.*, 1982; Manning *et al.*, 1983; Torrance *et al.*, 1986), ou dans les hydroxydes de fer (Greenwood and Gibb, 1971). Signalons toutefois, que la plus faible composante a des caractéristiques que l'on peut rapprocher de celles reportées récemment pour un fer (III) présent sous forme d'oxyde ou d'oxyhydroxyde (Goodman *et al.*, 1988; Swami *et al.*, 1990; Boughriet *et al.*, 1994 et 1996).

Composante Fe^{2+}

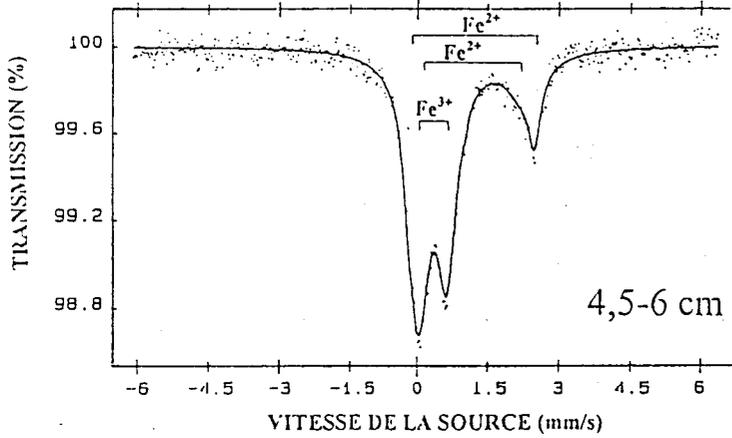
Le cas du fer (II) est plus complexe puisque les paramètres SM sont assez variables avec la profondeur. La composante dont l'intensité augmente avec la profondeur (EQ 2,09-2,54 mm.s^{-1} et δ 1,03-1,18 mm.s^{-1}) est assez semblable à la valeur obtenue dans les eaux côtières du littoral calaisien (Courcot-Deram, 1995). Il est à noter que cette composante disparaît lors d'un traitement similaire à celui utilisé pour la mise en évidence de la fraction carbonatée. Il est donc probable que ce signal soit produit par un fer (II) lié aux carbonates.



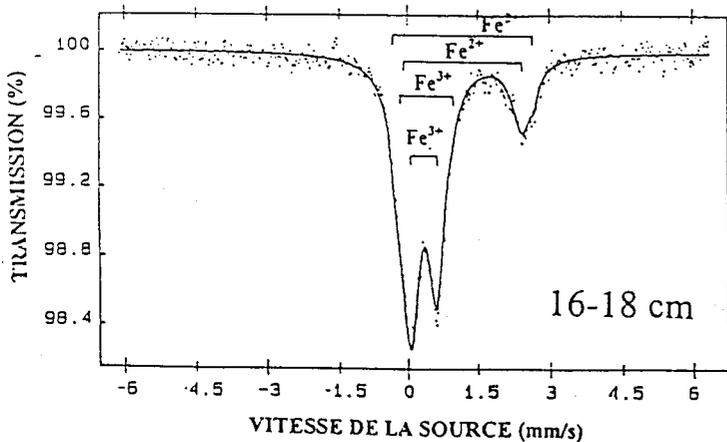
	E.Q. (mm/s)		δ (mm/s)		Aire (%)	
Fe ²⁺	2,74	± 0,09	1,11	± 0,05	8	± 2
Fe ²⁺	2,10	± 0,60	1,10	± 0,30	8	± 2
Fe ³⁺	1,17	± 0,18	0,43	± 0,09	3	± 2
Fe ³⁺	0,56	± 0,04	0,36	± 0,02	81	± 2



	E.Q. (mm/s)		δ (mm/s)		Aire (%)	
Fe ²⁺	2,63	± 0,10	1,16	± 0,05	7	± 2
Fe ²⁺	2,40	± 0,16	1,03	± 0,08	24	± 2
Fe ³⁺	0,99	± 0,22	0,49	± 0,02	2	± 2
Fe ³⁺	0,53	± 0,03	0,37	± 0,02	67	± 2



	E.Q. (mm/s)		δ (mm/s)		Aire (%)	
Fe ²⁺	2,67	± 0,06	1,14	± 0,03	13	± 2
Fe ²⁺	2,09	± 0,27	1,18	± 0,13	24	± 2
Fe ³⁺	0,60	± 0,04	0,34	± 0,02	63	± 2



	E.Q. (mm/s)		δ (mm/s)		Aire (%)	
Fe ²⁺	2,97	± 0,12	1,19	± 0,06	2	± 2
Fe ²⁺	2,54	± 0,10	1,16	± 0,05	27	± 2
Fe ³⁺	1,19	± 0,34	0,39	± 0,17	3	± 3
Fe ³⁺	0,56	± 0,03	0,35	± 0,02	68	± 2

Figure IV-9. Spectres Mössbauer de MES et de sédiments correspondant à différents niveaux de la carotte Normai94 (enregistrement à température ambiante).

Cette composante, qui représente 8 % dans les MES passe à environ 25 % dans les zones plus profondes du sédiment. Ce résultat apporte un argument supplémentaire en faveur de la précipitation d'un minéral carbonaté dans les premiers niveaux de la colonne sédimentaire.

Il est toutefois utile de préciser qu'il s'avère difficile de mettre en évidence la précipitation de composés sulfurés par spectrométrie Mössbauer. En effet, la plupart des sulfures de fer donnent un signal MS typique d'un Fe^{2+} bas spin (bs) dont les paramètres sont proches de ceux du Fe^{3+} (Vaughan and Ridout, 1971). En conséquence, si notre sédiment contient des sulfures, il y a de fortes chances que les atomes de fer engagés dans ces liaisons, soient assimilés lors du dépouillement du spectre, à des atomes de fer (III).

2.3.2.2 Analyses à basse température

Il faut tout de même noter que les résultats quantitatifs obtenus sur des spectres enregistrés à température ambiante peuvent conduire à la sous estimation des teneurs en fer(II). En effet, les vitesses de relaxation du fer(II) et du fer(III) sont différentes. En conséquence, lorsque la température augmente, les niveaux d'énergie de l'état excité du fer(II) se dépeuplent plus rapidement que ceux du fer(III), ce qui conduit à la diminution de la surface du pic. Il s'ensuit que l'augmentation de la température conduit à la sous estimation de la proportion du fer(II) par rapport au fer(III). La minimisation de ce phénomène requiert donc l'enregistrement de spectres à une température inférieure à 100°K. Les spectres MS obtenus dans l'hélium liquide sont représentés sur la figure IV-10 et les paramètres sont regroupés dans le tableau IV-2. La proportion de fer(II) est fortement différente de celle calculée à partir de l'enregistrement de spectres à la température ambiante puisque l'on passe maintenant de 8 % à environ 45 %. De plus, La forme des spectres évolue sensiblement puisqu'on constate l'apparition d'un sextuplet ($E_Q \approx -0.20$; $\delta \approx 0,40$) dont l'origine peut être attribuée au fer(III) contenu dans un mélange d'hydroxydes de fer plus ou moins amorphes (limonites). Le signal le plus intense observé pour le fer(II) présentent des raies très larges et s'avère difficile à attribuer.

Profondeur (cm)	EQ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	aire (%)	attribution
1,5-3	0,627	0,283	58,8	Fe ³⁺
	3,778	0,638	7,4	Fe ²⁺
	-0,267	0,395	33,8	Fe ³⁺
4,5-6	0,679	0,217	35,6	Fe ³⁺
	4,541	0,356	4,3	Fe ²⁺
	3,806	1,407	30,8	Fe ²⁺
	-0,33	0,385	29,3	Fe ³⁺
16-18	0,679	0,217	32,4	Fe ³⁺
	4,541	0,356	4,6	Fe ²⁺
	3,806	1,407	39,8	Fe ²⁺
	-0,148	0,441	23,2	Fe ³⁺

Tableau IV-2. Valeurs correspondant au paramètres SM des spectres de différents niveaux de la carotte Normai94 (spectres enregistrés à 4°K).

Nous avons donc décidé de procéder à l'extraction de la fraction carbonatée (selon le protocole défini précédemment) sous gaz inerte, en procédant à l'analyse Mössbauer de l'échantillon brut, et après traitement. Les deux échantillons sont ensuite, bien entendu, conditionnés et expédiés sous gaz inerte. L'analyse par spectrométrie Mössbauer a été faite à 15°K. Sur le spectre représenté figure IV-11, nous remarquons la présence de deux composantes, l'une correspondant à un fer(III), l'autre à un fer(II). Le spectre de l'échantillon après attaque à pH 5 présente la même allure que précédemment, mais l'abondance du fer(II) est passée de $(49 \pm 8) \%$ à $(23 \pm 4) \%$. Nous pouvons donc confirmer que l'attaque à pH 5 extrait le fer présent initialement au degré (II). Ceci avait d'ailleurs été mis en évidence par la mesure de la susceptibilité magnétique lors d'une étude précédente (Martin, 1992).

Si nous calculons le pourcentage en fer(II) que devrait avoir l'échantillon après l'attaque à pH 5 (à partir de la concentration en fer dissous mesuré dans le surnageant de l'attaque), nous trouvons un pourcentage compris entre 30 et 50 %. La valeur mesurée dans l'échantillon après attaque semble donc un peu faible, et ne peut être expliquée par une oxydation, puisque l'ensemble des opérations ont été effectuées sous gaz inerte.

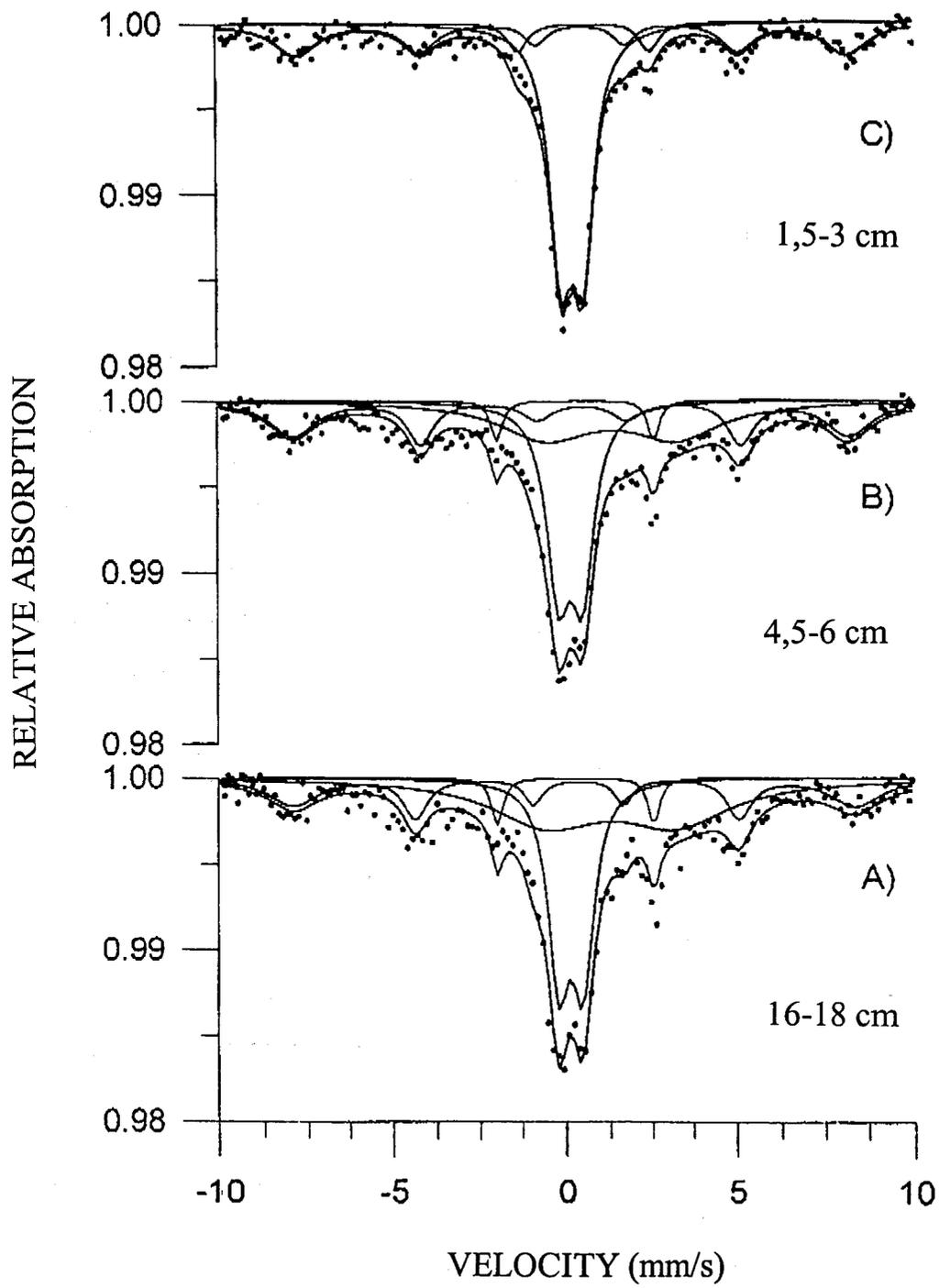


Figure IV-10. Spectres Mössbauer de sédiments correspondant à différents niveaux de la carotte Normai94 (enregistrement à 4°K).

L'une des explications envisageables serait de supposer qu'une partie du fer(II) initialement présent à un état « haut spin » (et donc donnant en SM un signal dans la zone du fer(II)), et qui n'est pas extrait par l'attaque à pH 5, se retrouve après dans un état « bas spin » (assimilable par la SM à un fer(III)). Les paramètres SM que nous avons dans l'échantillon initial sont tout à fait compatibles avec la présence d'un composé mixte du type hydroxycarbonate de fer(II) et de fer(III) (Murad and Taylor, 1984). Ces composés (appelés « green rusts ») sont d'ailleurs susceptibles de se former dans des conditions de pH et de potentiel que l'on rencontre dans les sédiments (Taylor, 1980 ; Taylor and McKenzie, 1980). Il est donc possible de penser qu'une partie du fer(II) soit engagé dans la formation de ce composé à l'état « haut spin ». L'attaque à pH 5 provoque l'élimination du carbonate et contribue à former un hydroxyde mixte Fe(II)Fe(III)OOH dont le signal SM devrait être peu différent de celui de Fe₃O₄. Il semble d'ailleurs que Fe₃O₄ constitue un des produits d'oxydation des « green rusts » dans le milieu naturel (Hansen *et al.*, 1996). Dans ces conditions, la distinction par SM du fer(II) et du fer(III) devient très difficile et peut conduire à une surestimation des teneurs en fer(III). La vérification de ces hypothèses fait l'objet d'un travail en cours.

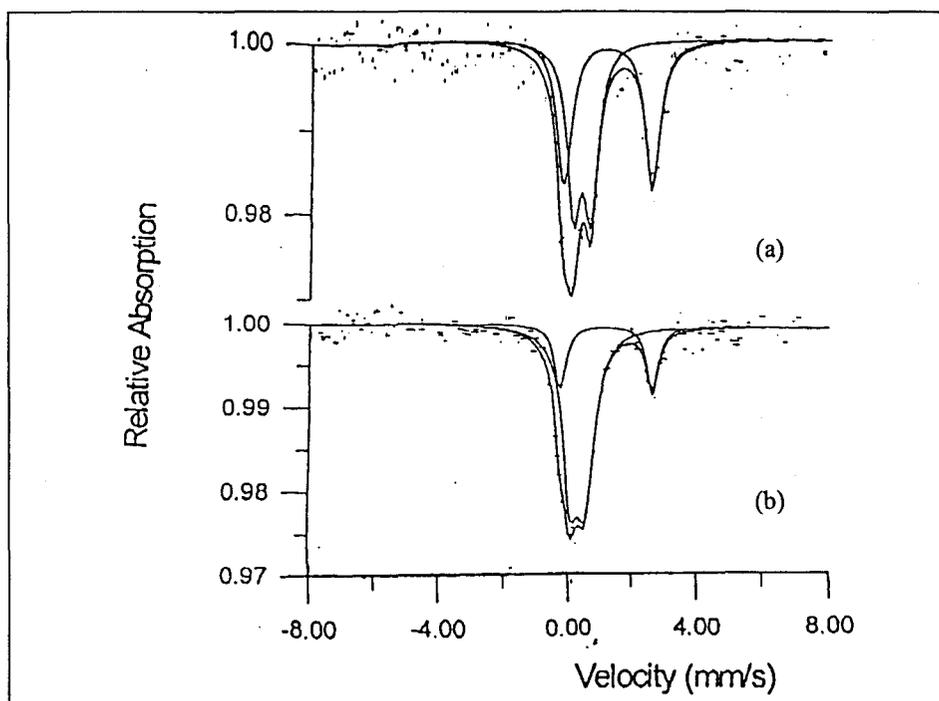


Figure IV-11. Spectres Mössbauer d'un échantillon de la carotte Normai94 (profondeur 20-22 cm) avant (a) et après traitement à pH 5 (b) (enregistrement à 15°K).

2.3.3 Conclusions

L'étude par spectrométrie Mössbauer a permis de mettre en évidence la présence d'une partie du fer sous forme de carbonate. La nature exacte de l'association reste méconnue, mais nos résultats semblent indiquer, qu'en plus de la formation de cette phase, il est possible d'avoir une partie du fer(II) présent sous forme d'hydroxycarbonate de fer(II) et de fer(III). La grande instabilité de ce type de composé rend toutefois son identification délicate.

Il faut néanmoins remarquer que l'utilisation de cette technique dans le milieu naturel est extrêmement ardue. En effet, dès que le nombre de composé dépasse 4 ou 5, la déconvolution des spectres devient vraiment délicate. Lorsqu'on imagine le mélange de phases que l'on peut avoir dans le sédiment, il est facile de se rendre compte de la complexité du problème. Il n'empêche que cette technique possède de sérieux atouts pour l'étude des composés du fer. Insensible à la taille des particules et à l'état de cristallisation du solide, elle permet en outre d'avoir accès (dans la plupart des cas) au degré d'oxydation du fer. Des études de suivis d'extractions devraient, à terme, permettre de mieux définir les principales phases responsables des signaux SM que l'on enregistre sur des échantillons provenant du milieu naturel.

L'ensemble des techniques utilisées jusqu'alors a permis de mettre en évidence le rôle particulier joué par le carbonate vis à vis du fer et du manganèse. Nous avons vu lors de l'étude de la spéciation du soufre solide, qu'il était probable que l'on ait dans le sédiment des monosulfures de fer amorphes et de la pyrite. Toutefois, les faibles teneurs rencontrées ont souvent constitué des obstacles incontournables à la mise en évidence de ces espèces. Si la technique de diffraction des rayons X a rendu possible la caractérisation de la pyrite dans un échantillon de la carotte Normai94, le caractère amorphe de FeS nous a contraint à rechercher d'autres solutions. Les concentrations rencontrées étant souvent très faibles, nous nous sommes donc naturellement tournés vers des techniques de microanalyse.

2.4 Microanalyse élémentaire

2.4.1 Principe de fonctionnement

L'appareil est un microscope électronique à balayage équipé d'un système de collecte et de détection des rayons X par dispersion d'énergie (EDX-MEB). Le principe même du microscope électronique (bombardement de l'échantillon par des électrons) est à l'origine du phénomène d'identification. En effet, sous l'action du bombardement électronique, l'échantillon va émettre des rayons X caractéristiques des atomes composant la cible. Le faisceau d'électrons incidents peut être focalisé sur l'objet de manière à constituer une sonde très fine (microsonde, voire nanosonde). La taille de la sonde résulte d'un compromis visant à minimiser les perturbations engendrées par le flux d'électrons sur la cible tout en maintenant un flux permettant d'assurer un taux de comptage suffisant. Cette technique peut être considérée comme élémentaire, car le rayonnement émis n'est pas affecté par les liaisons chimiques dans lesquelles est engagé l'atome émetteur.

2.4.2 Application

Les essais de microanalyses élémentaires ont été effectués au *Centre de Recherche de l'Université d'Artois à Lens* (CRUAL). Les échantillons de sédiments ont pu être analysés sans étape de préparation de l'échantillon, puisque l'appareil utilisé est capable de travailler à pression variable. Si l'obtention d'image n'a bien sûr pas posé trop de problèmes, les tentatives de quantification se sont heurtées à de nombreuses difficultés. De nombreux problèmes inhérents à l'analyse d'échantillons naturels se sont révélés difficilement surmontables. Les difficultés rencontrées (relief de l'échantillon, quantification des éléments légers...) ont constitué autant d'obstacles à la mise en évidence de phases instables présentes dans le sédiment à l'état de trace. De plus, la faible profondeur analysée (environ 1 μm) a rendu impossible l'intercalibration de cette technique avec des outils macroscopiques.

2.5 Microanalyse moléculaire

2.5.1 Principe de la microspectrométrie Raman confocale

La détection qualitative des espèces utilise le principe de la diffusion Raman. Celle-ci permet d'obtenir des informations caractéristiques des états vibrationnels propre à l'édifice chimique considéré. Cette analyse sans contact, non destructive, peut même se faire à travers un milieu transparent. Ces points forts, ajoutés aux progrès énormes réalisés dans le domaines des détecteurs multicanaux, ont contribué à son essort entraînant son utilisation dans de nombreux domaines (identification de minéraux, détermination d'inclusions dans les diamants).

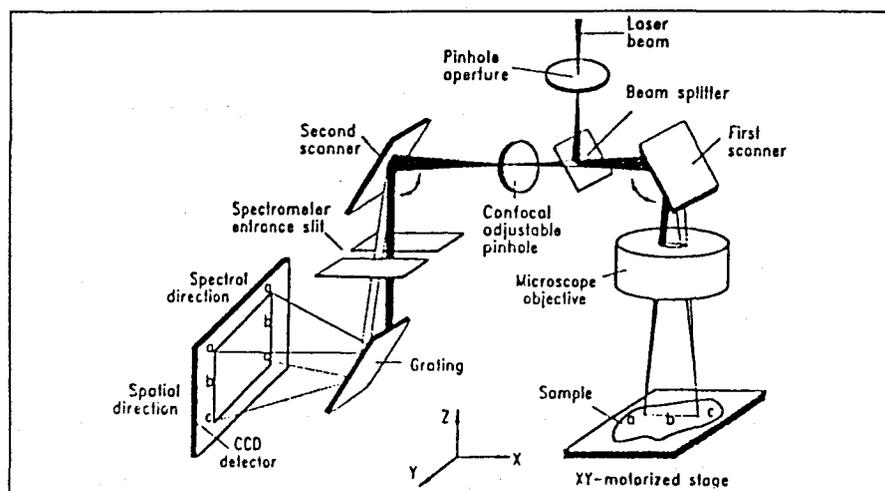


Figure IV-12. Représentation schématique d'un système optique confocal utilisé en imagerie Raman (Sharonov *et al.*, 1994).

L'adjonction d'un objectif de microscope, de grande ouverture numérique, à un spectromètre Raman conventionnel, permet, en focalisant le faisceau sur une surface réduite, de procéder à une microanalyse de l'échantillon. La lumière diffusée, collectée à 180° du faisceau incident (configuration de rétro-diffusion), est ensuite envoyée sur un détecteur CCD (figure IV-12). Une platine motorisée permet un balayage XY d'une zone de l'échantillon préalablement sélectionnée. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur relié à une station de travail permettant le stockage et le traitement des données.

2.5.2 Application aux sédiments

2.5.2.1 Analyse ponctuelle

Les études réalisées en microspectrométrie Raman ont été effectuées en collaboration avec J. Laureyns du Laboratoire d'Analyses Spectroscopique Infra-Rouge et Raman de l'Université de Lille. L'appareil utilisé étant constitué du couplage d'un spectromètre Raman et d'un microscope optique, le passage de la visualisation à l'analyse ne requiert pas de manipulations fastidieuses. Il s'ensuit qu'il est relativement aisé de sélectionner la zone la plus intéressante avant de procéder à l'analyse (ce qui n'est pas le cas de la technique précédente). Il s'ensuit un gain de temps et d'effort particulièrement appréciable. De plus, l'imagerie optique respectant approximativement les couleurs naturelles, la localisation des zones les plus riches en sulfures s'est avérée extrêmement simple.

La volonté de travailler à l'abri de l'oxygène nous avait poussé, au départ, à enfermer l'échantillon dans un tube transparent et à procéder à l'analyse à travers celui-ci. Toutefois, la faible épaisseur de l'échantillon ajouté à la courbure du tube compliquait grandement la focalisation du faisceau sur la surface à analyser. Nous avons donc par la suite décidé de procéder aux analyses à l'air libre.

Sur la figure IV-13, sont représentées deux photos d'échantillon de sédiment prises avec des grossissements différents. Le sédiment nous apparaît sous la forme d'une juxtaposition de grains de formes, de couleurs et de textures différentes. La présence de grains noirs, très localisés semble de bon augure à la détermination qualitative de la présence de sulfures. L'agrandissement de l'un d'entre eux (figure IV-13b) permet d'estimer sa taille à environ 30 μm . La répartition de ces grains semble aléatoire et se fait de façon uniforme sur la surface des particules composant le sédiment. L'identification des différents composés s'est faite par comparaison des spectres obtenus avec des spectres de références réalisés dans les mêmes conditions sur des composés synthétiques.

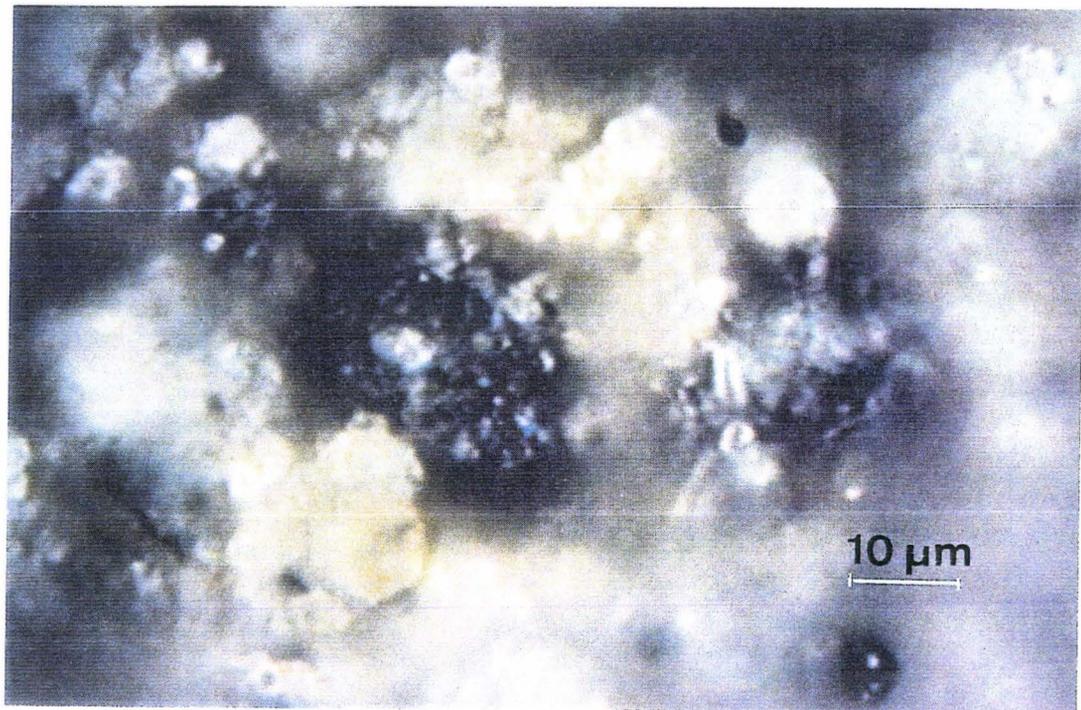
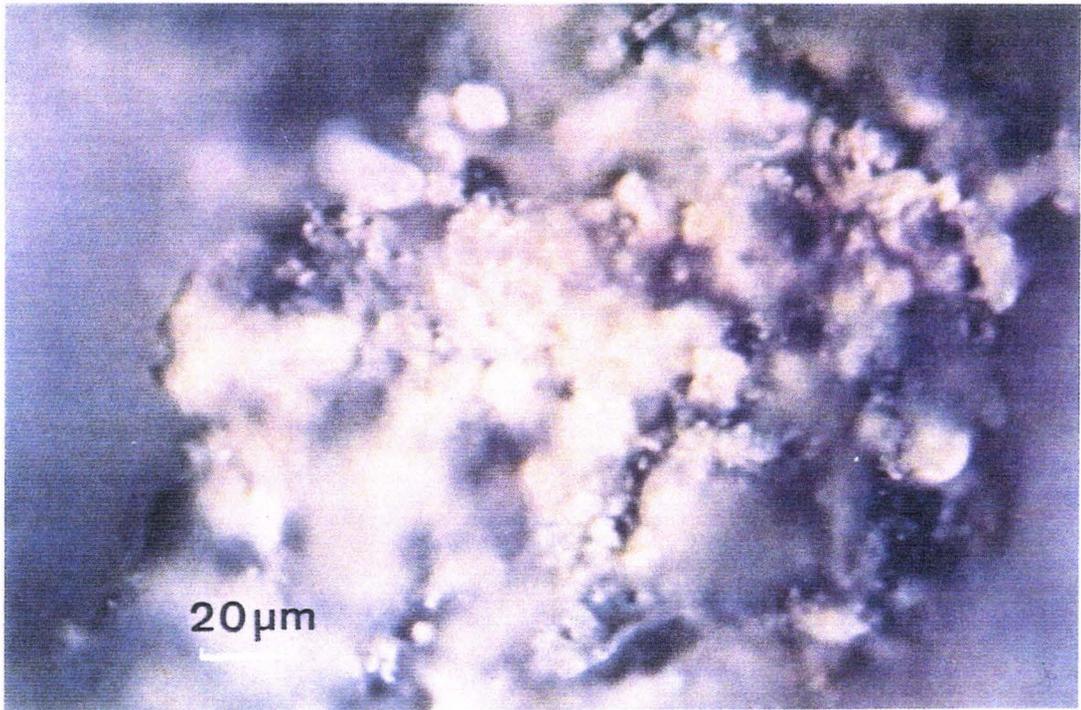


Figure IV-13. Image optique d'un échantillon de la carotte Normai94, avec a) l'objectif UTK 50 (Leitz) et b) l'objectif x 80 (Olympus).

L'obtention de spectres Raman s'est avérée beaucoup plus complexe que prévue. En effet, la focalisation du faisceau laser sur une zone restreinte provoque facilement, même lorsque la puissance du rayonnement incident est faible, des effets irrémédiables sur la nature de l'échantillon (échauffement, oxydation, découpage, éclatement). Cette caractéristique (particulièrement exacerbée dans le cas d'espèces de couleur noire, donc fortement absorbante) nous a contraint à enregistrer les spectres avec une puissance laser réduite au minimum, ceci se faisant bien entendu au détriment de la résolution.

La figure IV-14 représente d'ailleurs un très bon exemple de cette situation. Initialement, le grain visé (fig. IV-14A) à un aspect classique ressemblant à celui de la figure précédente. Le spectre obtenu montre la présence de deux raies identiques à celles obtenues sur un échantillon résultant de la précipitation de sulfure de fer réalisée au laboratoire. Après l'exposition très brève de l'échantillon au faisceau laser consécutive à l'enregistrement du spectre (de l'ordre de 30s), nous constatons une évolution notable de la couleur de cette particule (fig. IV-14B). L'enregistrement d'un nouveau spectre sur celle-ci met en évidence la transformation qui l'affecte sous le faisceau. Nous constatons en effet, outre la persistance des raies du sulfure de fer (215 et 278 cm^{-1}), l'apparition de raies nouvelles (388 et 603 cm^{-1}) semblables à celles de l'oxyhydroxyde de fer. Si l'on poursuit l'expérience, le faisceau finit par traverser la particule (fig. IV-14C) et le spectre obtenu correspond à celui du quartz.

Cette expérience a ainsi permis de mettre en évidence la présence de sulfure de fer amorphe dans les échantillons de cette carotte. Ceci constitue à notre connaissance, une des premières mises en évidence spectroscopique de la présence de ce composé dans des échantillons issus de sédiments réducteurs.

Nous ne pouvons clore ce chapitre sans évoquer les formidables propriétés de cet appareil en terme d'imagerie. C'est ce que nous nous proposons de faire dans ce qui suit.

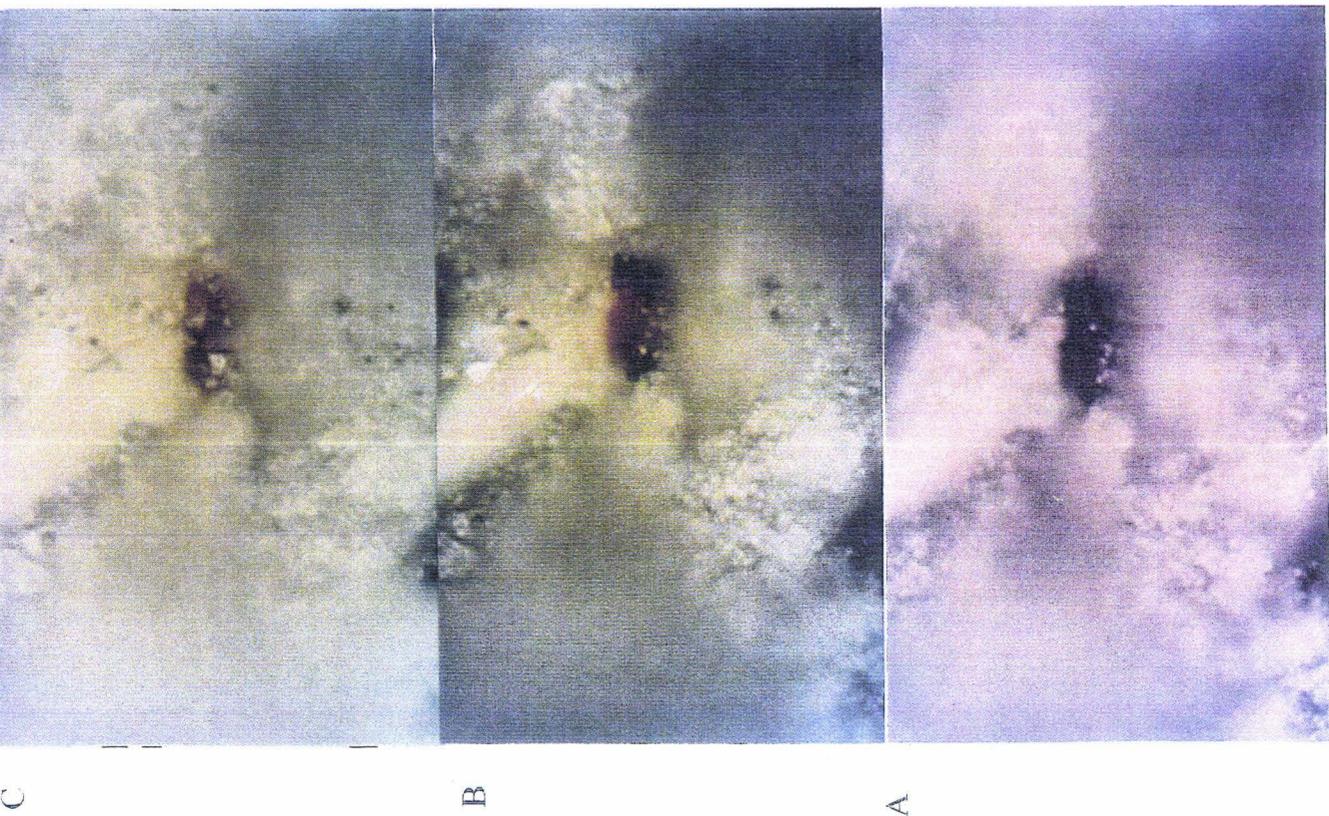
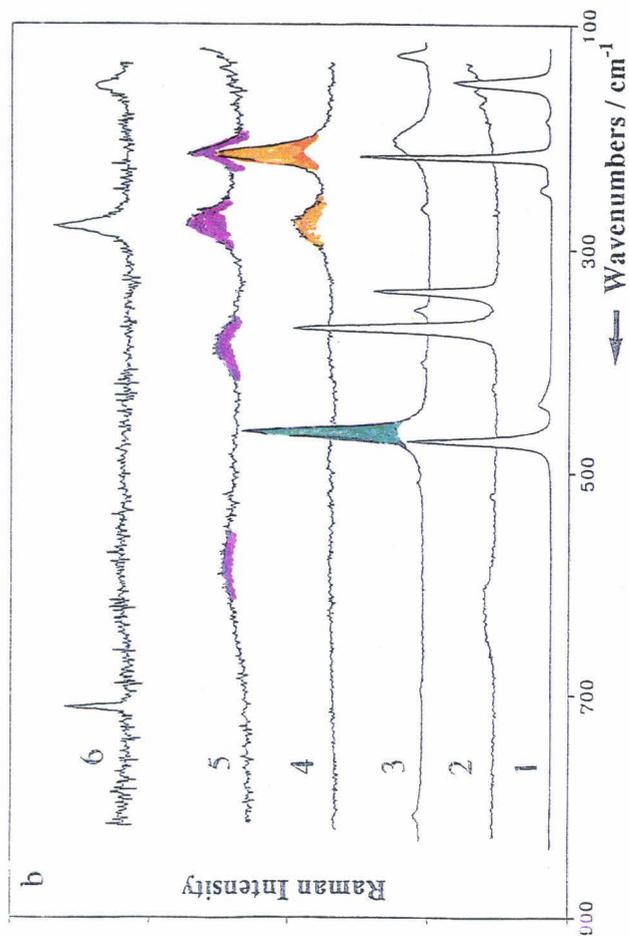
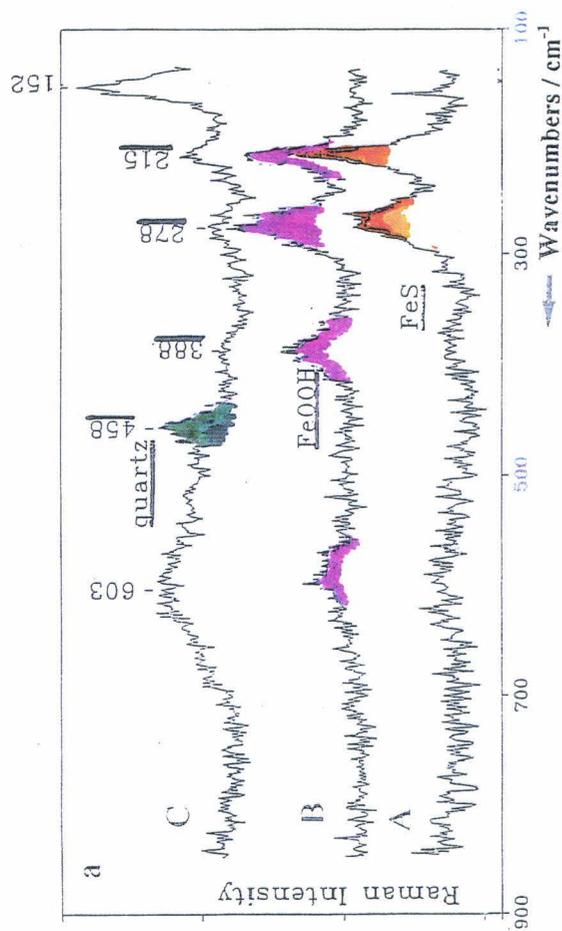


Figure IV-14. Mise en évidence de la présence de sulfure de fer dans un échantillon de la carotte Normai94. A) Grain de sulfure dans son état initial B) après 30 s d'exposition au faisceau laser C) une exposition prolongée conduit à la dégradation de la particule. a) évolution des spectres correspondant aux trois états précédents. b) spectres d'échantillons de référence 1. Soufre ; 2. Pyrite ; 3. quartz ; 4. FeS amorphe ; 5. FeOOH synthétique ; 6. Calcite naturelle.



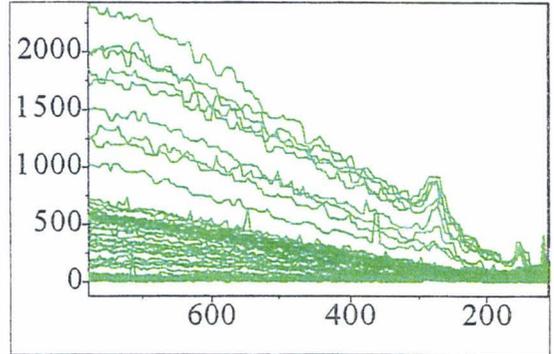
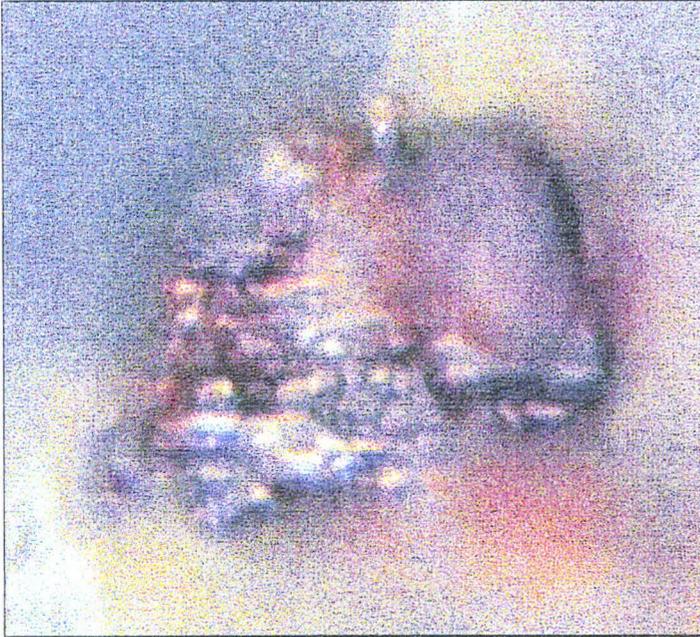
2.5.2.2 *Imagerie Raman*

Du fait de la focalisation importante du faisceau sur une surface très faible, il est possible, moyennant l'utilisation d'une platine motorisée, de procéder à un balayage de la surface de l'échantillon conduisant à l'obtention d'une matrice de spectres. Un traitement informatique permet ensuite de représenter l'ensemble de ces résultats sous forme de cartes de répartition. Les conditions opératoires utilisées tiennent évidemment compte des restrictions propres à nos composés, afin d'éviter les dégradations de l'échantillon.

L'observation de l'échantillon en lumière classique permet le choix d'une zone d'intérêt particulier. Le choix de la taille de la zone et de la résolution spatiale détermine le nombre de spectres nécessaires à l'acquisition de l'image. L'exemple présenté sur les figures IV-15 et IV-16 correspond à une surface réelle de l'échantillon de 40 x 40 μm . L'image produite est constituée de 400 pixels, chacun d'eux ayant une résolution spatiale de 2 x 2 μm . L'acquisition se fait ligne par ligne, l'enregistrement de tous les spectres de la ligne se faisant simultanément par utilisation d'un détecteur multicanal. Nous avons fixé la durée d'acquisition à 270 secondes par ligne. Chaque ligne étant constituée de 20 points, ceci implique que chaque spectre constituant les points d'une même ligne, résulte d'un temps d'exposition moyen de 13,5 secondes.

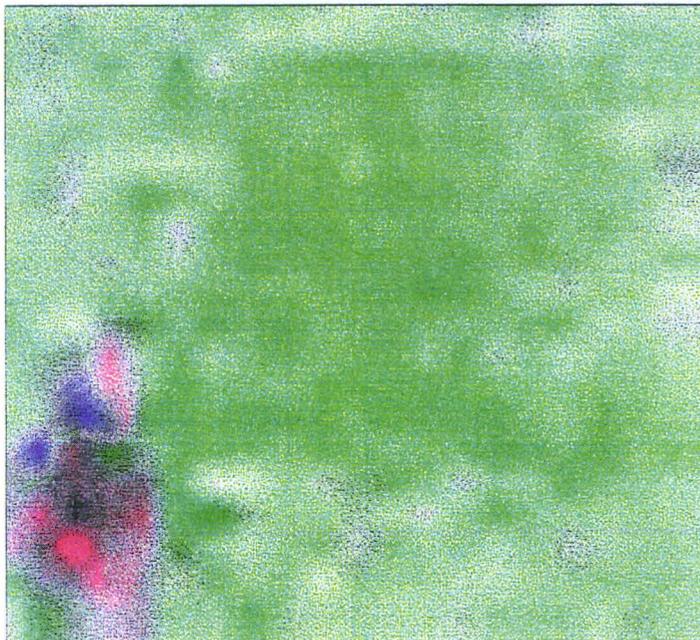
Les figures IV-15 et IV-16 représentent deux modes différents de constitution d'une image Raman obtenue à partir des mêmes résultats expérimentaux. Dans les deux cas, la photo du haut représente l'image vidéo et celle du bas l'image Raman reconstituée. Dans le premier cas (figure IV-15) nous choisissons de fractionner l'ensemble des points en trois catégories (représentée par trois couleurs) suivant les raies les plus fréquemment rencontrées. Le logiciel va calculer, pour chaque couleur, la valeur de la surface que représente ce pic dans le spectre de chaque pixel. Il module ensuite l'intensité de la couleur en fonction de la surface mesurée et trace l'image correspondante.

Nous voyons que dans notre cas, la reconstitution présentée est médiocre, puisque le grain obtenu est mal défini. Nous pouvons nous apercevoir que l'ensemble des grains présente une faible proportion de FeS. Seul le grain en bas à gauche à une composition plus contrastée que l'on peut assimiler à du carbonate de calcium.



All spectra window

Video image
brut sediment
40 um x 40 um



Smoothed RAMAN IMAGE
40 um x 40 um
20 pix X 20 pix
1 spectr. = 1 pix
270 s/ligne
x 80, 10 mw, 514.5 nm

LOCATIONS of SPECIES
with Raman bands at
(1) 190 cm⁻¹ < f < 225 cm⁻¹
(2) 252 cm⁻¹ < f < 296 cm⁻¹
(3) 360 cm⁻¹ < f < 390 cm⁻¹

(1) : green zone, sed. FeS
(2) : red zone, calcitic area
(3) : blue zone, pyrite area ?

Figure IV-15. Image vidéo (en haut) et image Raman (photo du bas) d'une zone reconstituée à partir de 3 raies principales (voir texte).

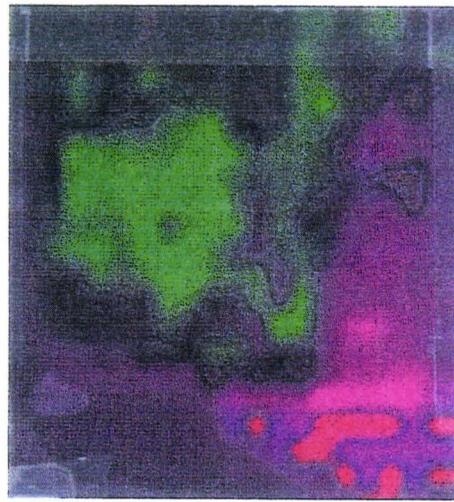
Le résultat obtenu était de toute façon prévisible. En effet, cette méthode de construction de l'image ne donne de bon résultats que lorsque la répartition spatiale des composés est bien délimitée, et que de plus, ceux-ci possèdent des raies Raman bien résolues dans des domaines spectraux si possible très éloignés. Il est donc tout à fait concevable, compte tenu des limites énoncées, que cette méthode donne de piètres résultats sur des échantillons aussi hétérogènes que ceux-ci.

Toutefois, le logiciel présentant d'autres procédures d'imagerie, nous nous sommes tournés vers l'une d'entre elles, dont le résultat est représenté sur la figure IV-16. Nous avons recensé, sur l'ensemble des spectres constituant la zone étudiée, ceux dont l'apparition semblait la plus fréquente. Nous avons affecté une couleur à chacun de ces spectres de base, (dont nous voyons d'ailleurs qu'ils sont constitués de mélanges). Pour chaque point constituant l'image, le logiciel décompose le spectre obtenu en une combinaison linéaire de ces 5 spectres choisis comme référence. Ceci permet d'affecter à chaque pixel une couleur correspondant au résultat du calcul de décomposition. Le calcul de l'erreur relative à chaque spectre, qui dans l'image présentée reste inférieure à 10 %, permet d'estimer la qualité de la reconstitution.

Nous pouvons constater que cette technique génère une image très ressemblante, et ce, malgré la mauvaise qualité des spectres choisis en référence. Nous pouvons constater que globalement, cette méthode confirme les résultats obtenus précédemment, mais avec une reconstitution plus contrastée. La zone échantillonnée se compose essentiellement d'un grain central de FeS plus ou moins oxydé. Il est possible de mettre en évidence la présence locale de trace de pyrite, mais le signal est de mauvaise qualité. Autour de ce grain, nous retrouvons une partie de la matrice du sédiment (calcite et quartz) apparaissant de façon plus ou moins nette, qui témoigne du fait que le sulfure de fer tend à se former à la surface des grains.



a)



b)

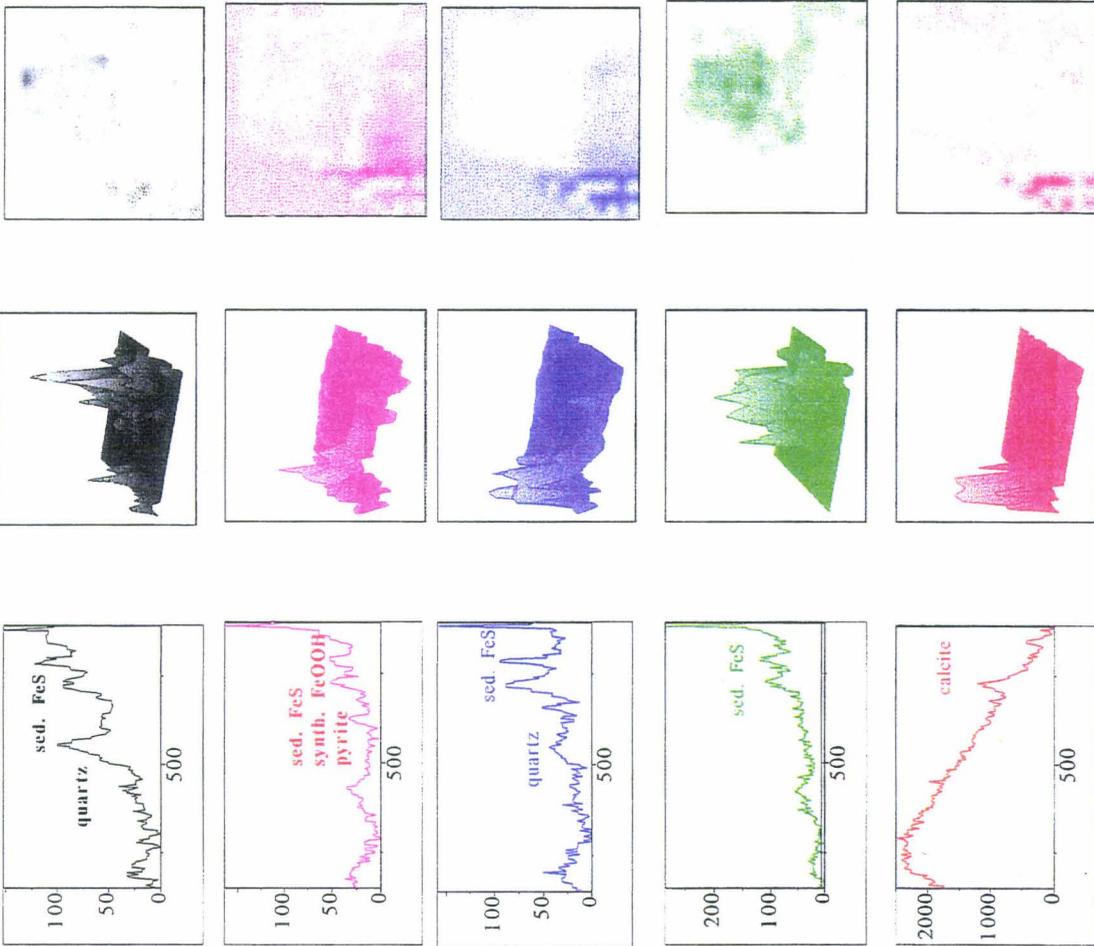


Figure IV-16. Image vidéo a) et image Raman reconstituée b) d'une zone d'un échantillon de sédiment de la carotte Normai94 (voir texte)

2.5.3 Conclusion

Nous venons de montrer, dans cette partie, que la microspectrométrie Raman confocale peut être utilisée avec succès dans la détermination de composés instables présents dans le milieu naturel à de faibles teneurs. Elle constitue donc un outil très puissant d'investigation d'éléments peu abondants, sous réserve que ceux-ci se forment de manière localisée. En dépit de nombreux problèmes expérimentaux (instabilité des composés, présence d'un fond de fluorescence important) il a été possible de caractériser sans ambiguïté la présence de sulfure de fer amorphe dans certains échantillons de la carotte Normai94. De plus, la possibilité de procéder à l'analyse cartographique de l'échantillon (et ce même lorsque les composés sont mal séparés) permet d'envisager des applications intéressantes dans le domaine de l'environnement.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'étude particulière de la carotte Normai94 s'est avérée enrichissante à plus d'un titre. Nous avons pu montrer, à partir de l'observation d'un gradient de concentration en sulfate dissous assez particulier, que cet échantillon présentait des caractéristiques laissant penser qu'il est proche de l'état d'équilibre vis-à-vis de certaines réactions diagénétiques. Il est probable que cette situation soit la conséquence d'un phénomène de sédimentation relativement lent (de l'ordre de quelques centimètres par an).

L'existence d'une relation entre les sulfates et les carbonates a permis d'apporter une preuve éclatante de la stoechiométrie de la réaction de sulfato-réduction. L'absence de corrélation relevée entre ces deux paramètres au sommet de la carotte constituant un nouvel argument en faveur de la formation de carbonate de fer dans cette zone.

L'utilisation d'une technique d'extractions séquentielles conduite sous atmosphère inerte, a d'ailleurs confirmé cette hypothèse de la formation de ce composé dans les premiers niveaux de la colonne sédimentaire. De plus, il apparaît qu'une fois formée, cette phase semble rester stable, même en profondeur lorsque l'environnement devient plus sulfuré. L'application de cette technique au manganèse a révélé la grande affinité que possède ce métal à l'égard des carbonates. La spéciation révèle de plus, pour les deux métaux, la réduction d'une partie de la phase oxyde qui, dans le cas du manganèse est quasiment totale.

L'utilisation de techniques particulièrement adaptées à l'étude de ces métaux, a apporté des renseignements supplémentaires sur la nature des phases réduites engendrées par les processus de diagenèse. La RPE permet ainsi d'affirmer que le manganèse forme une solution solide avec le carbonate de calcium, alors que la rhodochrosite reste indétectable. La spectrométrie Mössbauer confirme la présence d'une partie du fer sous forme de carbonate et permet même d'envisager la précipitation de sels complexes de type hydroxy-carbonate de fer(II) et de fer(III).

La microspectrométrie Raman confocale a finalement permis de réaliser une des premières mises en évidence de la présence de sulfure de fer amorphe dans des échantillons naturels.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le thème chimie des contaminants du programme scientifique pluridisciplinaire SEINE-AVAL. Celui-ci devrait, à terme, être en mesure de fournir un outil d'aide à la gestion de l'environnement. Cette approche prédictive, basée sur l'établissement de modèles numériques nécessite la description la plus fidèle possible du devenir de substances polluantes véhiculées par la Seine. Ainsi, de nombreuses études destinées à comprendre les mécanismes de transfert des polluants entre les différents compartiments du milieu naturel, ont été lancées au cours de ce programme.

Le travail présenté ici, s'intéressant à la réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce, s'intègre parfaitement dans cette optique. En effet, de part leurs grandes capacités d'adsorption à l'égard de nombreux polluants, les oxydes et les hydroxydes de ces deux métaux font partie intégrante du cycle de nombreux toxiques. La connaissance des phénomènes affectant le fer et le manganèse après le dépôt des particules initialement en suspension constitue donc une avancée dans l'estimation du devenir de polluants dans l'estuaire. Pour mener à bien cette entreprise, nous avons été contraint de développer des techniques d'échantillonnages poussées. La nécessité de séparer la phase solide de l'eau interstitielle, et ce, dans des sédiments au caractère réducteur très prononcé, nous a en effet obligé à concevoir un matériel permettant le traitement de l'échantillon sous atmosphère inerte.

Nos résultats mettent en évidence le développement très rapide de conditions réductrices dès l'interface eau-sédiment. Ce phénomène, lié à la consommation de l'oxygène dissous par les bactéries aérobies est général à l'ensemble des sédiments vaseux de l'estuaire. Il entraîne des modifications importantes de la répartition solide-solution du fer et du manganèse, qui ne sont détectables que dans l'eau interstitielle. Ceci conduit, dans la quasi totalité des échantillons à l'apparition de différences de concentration très importantes entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau. Des valeurs supérieures d'un facteur mille voire plus sont systématiquement observées. La persistance de cette situation, déjà mise en évidence lors d'une étude précédente (Marin, 1988), suggère qu'elle relève de mécanismes dont la mise à

l'équilibre est suffisamment rapide pour sembler indépendante des perturbations sédimentologiques propre à l'estuaire.

L'existence de gradients de concentration si importants va évidemment générer des flux conséquents de ces deux métaux à travers l'interface eau-sédiment. L'intégration de ces flux diffusifs à l'ensemble de la couverture vaseuse possédant un caractère suffisamment persistant pour permettre le développement de conditions réductrices, conduit dans le cas du fer et du manganèse, au calcul d'un apport journalier dont l'ordre de grandeur est comparable à celui du fleuve.

De plus, les évolutions de concentration, en fonction de la profondeur, constatées pour ces deux métaux montre l'existence d'un phénomène de précipitation de minéraux réduits. Toutefois, une importante variabilité visiblement provoquée par des perturbations ponctuelles des conditions sédimentologiques (érosion ou dépôt récents) nous a amené à adopter une démarche comparative. Nous avons donc utilisé un échantillon (présentant apparemment les caractéristiques d'un état quasi-stationnaire) comme modèle de mécanismes réactionnels, et cherché à mettre en évidence les facteurs responsables de l'état non stationnaires des autres.

L'utilisation conjointe, de plusieurs schémas d'extractions séquentielles réalisées sous gaz inerte et de techniques spectroscopiques très performantes a permis de confirmer les prédictions de calculs d'équilibres thermodynamiques. Devant l'extrême cohérence des résultats obtenus par l'ensemble des moyens mis en œuvre, il est possible de proposer un modèle simplifié des mécanismes contrôlant le devenir du fer et du manganèse en milieu réducteur.

La réduction des oxydes de manganèse est rapide et importante. A l'état réduit, le manganèse montre une affinité particulière pour la fraction carbonatée. La formation d'une solution solide avec le carbonate semble constituer un cas généralisable à l'ensemble des sédiments de l'estuaire dont les caractéristiques lithologiques sont comparables. La relative continuité observée pour le comportement du manganèse suivant les échantillons suggère une relative stabilité des phases formées au cours du temps.

La réduction des oxydes de fer est visiblement beaucoup moins complète que celle qui affecte les oxydes de manganèse. En environnement réducteur, le fer présente un comportement plus contrasté. En effet, dans la partie supérieure de la carotte étudiée en détail,

il apparaît que le contrôle de la solubilité du fer résulte d'un équilibre avec la phase carbonatée. Par contre, dès que le phénomène de réduction des sulfates devient suffisamment important le fer s'associe préférentiellement avec le soufre pour donner une variété de sulfures parmi lesquels nous avons caractérisé FeS amorphe et vraisemblablement la pyrite. Le rôle de ces sulfures dans le comportement du sédiment vis-à-vis de métaux traces est un facteur essentiel qui mérite d'être approfondi. Parmi les composés soufrés du fer, la pyrite (ou plus précisément les sulfures réductibles au chrome II), constitue le pôle le plus stable à long terme.

Il est toutefois important de souligner que contrairement à ce que l'on pourrait croire, l'association fer-carbonate qui se constitue essentiellement en absence de sulfures, semble suffisamment stable pour perdurer en environnement sulfuré. Il pourrait être intéressant de vérifier ce résultat sur des carottes représentant des intervalles de temps plus importants.

Indiquons enfin que la réduction des sulfates semble constituer, dans ce type de sédiment, la principale voie de dégradation de la matière organique. Les vitesses de dépôt importantes conduisent à la limitation de la formation de sulfures de fer lié à un déficit de sulfates (et non de fer comme il est souvent possible de le remarquer en milieu marin). L'apparente importance de la réaction de sulfato-réduction sur le contrôle de la précipitation du fer en milieu réducteur est une donnée fondamentale dont il convient de tenir compte en milieu estuarien. En effet, les différences de concentrations très importantes en sulfate existant entre le fleuve et la mer peuvent avoir un impact non négligeable sur la réactivité du fer et dans une moindre mesure du manganèse dans le compartiment estuarien.

Les phénomènes mis en évidence au cours de cette étude constituent une base de départ de l'étude de la réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce. De nombreuses questions sont restées sans réponses, et de nombreuses conclusions restent dépendantes de l'acquisition d'autres données. La détermination des vitesses des principales réactions, l'estimation de la durée de vie des phases réduites en milieu oxydant sont autant d'objectifs nécessaires à l'estimation de l'impact du sédiment sur la colonne d'eau. Par ailleurs, l'acquisition de connaissances plus précises sur les conditions hydrosédimentaires responsables des cycles de dépôt ou d'érosion de sédiments fins constitue un complément indispensable à la prédiction de l'influence du compartiment sédimentaire sur les cycles de contaminants dans l'estuaire.

BIBLIOGRAPHIE

Allen H.E. (1992).

Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metal (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **12**, 1441-1453.

Aller R.C. (1980a).

Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. I : Decomposition and nutrient element geochemistry (S,N,P). *Adv. Geophys.*, **22**, 237-350.

Aller R.C. (1980b).

Diagenetic processes near the sediment-water interface of Long Island Sound. II : Fe and Mn. *Adv. Geophys.*, **22**, 351-415.

Aller R.C. (1994).

The sedimentary Mn cycle in Long Island Sound : Its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O₂, and C_{org} flux on diagenetic reaction balances. *Journal of Marine Research*, **52**, 259-295.

Andersen F.O. and Helder W. (1987).

Comparison of oxygen microgradients, oxygen flux rates and electron transport system activity in coastal marine sediments. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **37**, 259-264.

Anderson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., Rutgers van der Loeff M.M., Sundby B. and Westerlund S.F.G. (1986).

Benthic respiration measured by total carbonate production. *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 319-329.

Avoine J. (1981).

L'estuaire de la Seine : Sédiments et dynamique sédimentaire. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Caen, 236 p.

Avoine J., Lesueur P. et Rouault T. (1996).

Evolution morphologique et couverture sédimentaire de l'estuaire de la Seine - actualisation et fluctuations. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème hydrodynamique et transport sédimentaire, 2-20.

Baccini P., Ruchti J., Wanner O. and Grieder E. (1979).

Regulation of trace metal concentrations in limnocoals. Schweiz, Z. Hydrol., 43, 176-199.

Bakker J.F. and Helder W. (1993).

Skagerrak (northeastern North Sea) oxygen microprofiles and porewater chemistry in sediments. *Mar. Geol.*, 111, 299-321.

Balistreri L.S. and Murray J.W. (1986).

The surface chemistry of sediments from the Panama Basin: The influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2235-2243.

Barbanti A., Bergamini M.C., Frascari F., Miserocchi S., Ratta M. and Rosso G. (1995).

Diagenetic processes and nutrient fluxes at the sediment-water interface, northern Adriatic Sea, Italy. *Mar. Freshwater Res.*, 46, 55-67.

Benoit G. and Hemond H.F. (1990).

^{210}Pb and ^{210}Po remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ. Sci. Technol.*

Berner R.A. (1964).

Stability field of iron minerals in anaerobic marine sediments. *Jour. Geology*, 72, 826-834.

Berner R.A. (1967).

Thermodynamic stability of sedimentary sulfides. *Am. J. Sci.*, 265, 773-785.

Berner R.A. (1971).

Principles of Chemical sedimentology. *Mc Graw Hill*, New York, 240 p.

Berner R.A. (1972).

Sulfate reduction, pyrite formation and the oceanic sulfur budget. In: D. Dryssen and D. Jagner (Editors), *Proceedings of the Nobel Symposium 20*. Almquist and Wiskell, Stockholm, 347-361.

Berner R.A. (1978).

Sulfate reduction and the rate of deposition of marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, **37**, 492-498.

Berner R.A. (1980).

Early diagenesis, a theoretical approach. *Princeton series in geochemistry*, Heinrich D. Holland, Editor, 241 p.

Berner R.A. (1982).

Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Am. J. Sci.*, **282**, 451-473.

Berner R.A. (1984).

Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 605-615.

Berner R.A. and Westrich J.T. (1985).

Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *Am. J. Sci.*, **285**, 193-206.

Bertolin A., Frizzo P. and Rampazzo G. (1995a).

Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice : A geochemical and mineralogical study. *Mar. Geol.*, **123**, 73-86.

Bertolin A., Rudello D. and Ugo P. (1995b).

A new device for in-situ pore-water sampling. *Mar. Chem.*, **49**, 233-239.

Blaauw C., Stroink G. and Leiper W. (1980).

Mössbauer analysis of talc and chlorite. *J. Phys. (Paris)*, **41**, 411-412.

Bleaney B. and Rubins R.S. (1961).

Explanation of some forbidden transition in paramagnetic resonance. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **77**, 103-112.

Bothner M.H., Jahnke R.A., Peterson M.L. and Carpenter R. (1980).

Rate of mercury loss from contaminated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 273-285.

Boudreau B.P. and Canfield D.E. (1993).

A comparison of closed and open system models for pore water pH and calcite-saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 317-334.

Boughriet A., Ouddane B. and Wartel M. (1992a).

Electron spin resonance investigations of Mn compounds and free radicals in particles from the Seine River and its estuary. *Mar. Chem.*, **37**, 149-169.

Boughriet A., Ouddane B., Fischer J.C., Wartel M. and Leman G. (1992b).

Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine Estuary and speciation of these metals in suspended matter. *Wat. Res.*, **26**, 1359-1378.

Boughriet A., Ouddane B., Wartel M., Lalou C., Cordier C., Gengembre L. and J.P.

Sanchez. (1996).

On the oxidation states of Mn and Fe in polymetallic oxide/oxyhydroxide crusts from the Atlantic Ocean. *Deep Sea Research*, **43**, 321-343.

Boughriet A., Wartel M., Cordier C., Douez C., Deram L., Martin E., Ouddane B.,

Chamley H. and Recourt P. (1994).

Chemical speciation of some particulate elements in the English Channel, and impact of human activities on the magnetic behaviour of suspended matter. *Mar. Pol. Bull.*, **28**, 541-556.

Boulègue J., Lord C.J. and Church T.M. (1982).

Sulphur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh Delaware. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 453-464.

Boust D. (1981).

Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Caen, 207 p.

Boust D. (1996a).

Caractérisation de carottes sédimentaires prélevées en vue d'étudier le comportement du manganèse et de quelques métaux traces dans les eaux interstitielles. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème chimie des contaminants, 108-116.

Boust D. (1996b).

Utilisation des radionucléides naturels et artificiels pour l'étude et la quantification de processus hydrosédimentaires dans l'estuaire de la Seine. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème hydrodynamique et transport sédimentaire, 65-77.

Boyle.E. A. (1983).

Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **47**, 1815-1818.

Brenon I. et Le Hir P. (1996).

Modélisation de la dynamique des sédiments fins. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème hydrodynamique et transport sédimentaire, 118-126.

Bricker O.P. and Troup B.N. (1975).

Sediment-water exchange in Chesapeake Bay. In: Cronin L.E. (Ed.). *Estuarine Research*, v.1, New York, Academic Press, 3-27.

Buchholtz-ten Brink M.R. (1987).

Radioisotope mobility across the sediment-water interface. *Ph.D. Dissertation*, Columbia University, New York, 451 p.

Bufflap S.E. and Allen H.E. (1995).

Sediment pore water collection methods for trace metal analysis : a review. *Wat. Res.*, Vol. 29, N°1, 165-177.

Burdige D.J. (1993).

The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews*, 35, 249-284.

Burdige D.J. and Homstead J. (1994).

Fluxes of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3407-3424.

Burdige D.J. and Nealson K.H. (1986).

Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiol. J.*, 4, 361-387.

Burdige D.J., Alperin M.J., Homstead J. and Martens C.S. (1992a).

The role of benthic fluxes of dissolved organic carbon in oceanic and sedimentary carbon cycling. *Geophys. Res. Lett.*, 19, 1851-1854.

Burdige D.J., Dhakar S.P. and Nealson K.H. (1992b).

The role of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction. *Geomicrobiol. J.*, 10, 27-48.

Byrne R.H., Kump L.R. and Cantrell K.J. (1988).

The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Mar. Chem.*, 25, 163-181.

Canfield D.E. (1994).

Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.*, **114**, 315-329.

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. *Chem. Geol.*, **54**, 149-155.

Canfield D.E., Thamdrup B. and Hansen J.W. (1993).

The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments : Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **57**, 3867-3883.

Carignan R. (1984).

Interstitial water sampling by dialysis : Methodological notes. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, (3), 667-670.

Carignan R., Rapin F. and Tessier A. (1985).

Sediment porewater sampling for metal analysis : A comparison of techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **49**, 2493-2497.

Carpenter R. (1983).

Quantitative Electron Spin Resonance (ESR) determination of total amounts of Mn in aqueous environmental samples. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **47**, 875-885.

Carpenter R., Peterson M.L. and Jahnke R.A. (1978).

Sources, sinks and cycling of arsenic in the Puget Sound region . *In Estuarine interactions*, Academic Press, New York, 459-480.

Chambers R.M., Hollibaugh J.T. and Vink S.M. (1994).

Sulfate reduction and sediment metabolism in Tomales Bay, California. *Biogeochemistry*, **25**, 1-18.

Charlot G. (1961).

Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale. *Masson* (4^{ème} édition), 1023 p.

Chave K.E. and Schmalz R.F. (1966).

Carbonate seawater reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 1037-1048.

Chen R.F., Bada J.L. and Suzuki Y. (1993).

The relationship between dissolved organic carbon (DOC) and fluorescence in anoxic marine porewaters: Implication for estimating benthic DOC fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **57**, 2149-2153.

Chester R., Thomas A., Lin F.J., Basaham A.S. and Jacinto G. (1988).

The solid state speciation of copper in surface water particulates and oceanic sediments. *Mar. Chem.*, **24**, 261-292.

Cline J.D. (1969).

Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **14**, 454-458.

Cline J.D. and Richards F.A. (1969).

Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater of constant salinity, temperature and pH. *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 838-843.

Coey J.M.D. (1975).

The clay minerals: use of the Mössbauer effect to characterise them and study their transformation. *Proc. Int. Conf. Mössbauer Effect, (Cracow)*, 333-353.

Coey J.M.D. (1980).

Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. *At. Energy Rev.*, **18**, 1-124.

Coleman M.L., Hedrick D.B., Lovley D.R. White D.C. and Pye K. (1993).

Reduction of Fe(III) in sediment by sulphate-reducing bacteria. *Nature*, **361**, 436-438.

Copin-Montégut G. (1996).

Chimie de l'eau de mer. Collection "Synthèses". Institut océanographique, Paris, 319 p.

Cornwell J.C. and Morse J.W. (1987).

The characterisation of iron sulfite minerals in anoxic marine sediments. *Mar. Chem.*, **22**, 193-206.

Courcot-Deram L. (1995).

Impact d'un rejet anthropique dans la zone méridionale de la mer du Nord. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Lille 1, 218 p.

Davies C.W. (1962).

Ion association. *Butterworths*, London, 192 p.

Davies-Colley R.J., Nelson P.O. and Williamson K.J. (1985).

Sulfide control of cadmium and copper concentrations in anaerobic estuarine sediments. *Mar. Chem.*, **16**, 173-186.

Davis A.P., Hao O.J. and Chen J.M. (1994).

Kinetics of heavy metal reactions with ferrous sulfide. *Chemosphere*, **28**, 1147-1164.

Davison W., Grime G.W., Morgan J.A.W. and Clarke K. (1991).

Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature*, **352**, 323.

De Lange G.J. (1986).

Early diagenetic reactions in interbedded pelagic and turbiditic sediments in the Nares Abyssal Plain (Western North Atlantic) : consequences for the composition of sediment and interstitial water. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **50**, 2543-22561.

De Lange G.J., Cranston R.E., Hydes D.H. and Boust D. (1992).

Extraction of pore water from marine sediments : A review of possible artifacts with pertinent examples from the North Atlantic. *Mar. Geol.*, **109**, 53-76.

Dimmock P.W., Warwick P. and Robbins R.A. (1995)

Approaches to predicting stability constants. *Analyst*, **120**, 2159-2170.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R. and Ankley G.T. (1992).

Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, **26**, 96-101.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M. and Redmond M.S. (1990).

Toxicity of cadmium in sediments: The rôle of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 1487-1502.

Diem D. (1983).

Die Oxydation von mangan(II) im See. *Dissertation*, Swiss Institute of Technology (ETH), Zürich.

Dupont J.P., Guézennec L., Lafite R., Dethleff D., Huault M.F., Wang H.Q., Lacroix M. et Meyer R. (1996).

Processus hydrosédimentaires de l'estuaire. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème hydrodynamique et transport sédimentaire, 33-64.

Eary L.E. and Schramke J.A.(1990).

Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen. In *Chemicals Modeling of Aqueous Systems II* (Edited by Melchior D.C. and Basset R.L.), Am. Chem. Society, Washington, D.C. 379-396.

Eaton A. (1979).

The impact of anoxia on the fluxes in the Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 429-432.

Ehrlich H.L. (1981).

Geomicrobiology. *Marcel Dekker*, New York, 393 p.

El Ghobary H. (1983).

Diagénèse précoce en milieu littoral et mobilité des éléments métalliques. *Thèse de Doctorat d'Etat Université de Bordeaux 1*. 271 p.

El Ghobary H. and Latouche C. (1986).

Distribution of certain metals in lithochemical fractions of sediments from the Arcachon Basin, southwest France : Authigenic mineral formation and pollution. *Chem. Geol.*, **54**, 295-309.

Elderfield H., McCaffrey R., J., Luedtke N., Bender M. and Truesdale V., W. (1981).

Chemical diagenesis in Narrangansett bay sediments. *Amer. J. Sci.*, **281**, 1021-1055.

Emerson S. (1976).

Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 925-934.

Emerson S. and Widmer G. (1978).

Early diagenesis in anaerobic lake sediment II. Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of iron phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1307-1316.

Emerson S., Jahnke R., Bender M., Froelich P., Klinkhammer G., Bowser C. and Setlock G. (1980).

Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial pacific.1 Pore water nutrient and carbonates results. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **44**, 57-80.

Emerson S.E. and Dymond J. (1984).

Benthic organic carbon cycles: Toward a balance of fluxes from particle settling and pore water gradients. *In Global Ocean Flux Study; Proc. Workshop. Natl. Acad. Press.*

Enüstün B.V. and Turkevich J. (1960).

Solubility of fine particles of strontium sulfate. *Am. Chem. Soc. Jour.*, **82**, 4502-4509.

Evans D.W., Cutshall H., Cross F.A. and Wolfe D.A. (1977).

Manganese in the Newport river estuary, North Carolina. *Estuar. Coastal Mar. Sci.*, **5**, 71-80.

Filippelli G.M. and Delaney M.L. (1996).

Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1479-1495.

Fischer J.C., Ouddane B., Douez C. and Wartel M. (1990).

Sur la spéciation des métaux lourds dans les eaux naturelles. *Oceanis*, **15**, 4, 305-311.

Fortin D., Leppard G. and Tessier A. (1993).

Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4391-4404.

Franklin M.L. and Morse J.W. (1983).

The interaction of manganese (II) with the surface of calcite in dilute solutions and seawater. *Mar. Chem.*, **12**, 241-254.

Frignani M and Langone L. (1991).

Accumulation rates and ^{137}Cs distribution in sediments of the Po river delta and the Emilia-Romagna coast (northwestern Adriatic Sea, Italy). *Continental Shelf Research*, **11**, 525-567.

Froelich P.N., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R. and Devries T. (1982).

The marine phosphorus cycle. *Amer. J. Sci.*, **282**, 474-511.

Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. and Maynard V. (1979).

Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1075-1090.

Gagnon C., Mucci A. and Pelletier E. (1996).

Vertical distribution of dissolved sulphur species in coastal marine sediments. *Mar. Chem.*, **52**, 195-209.

Gaillard J.F., Jeandel C., Michard G., Nicolas E. and Renard D. (1986).

Interstitial water chemistry of Villefranche bay sediments : Trace metals diagenesis. *Mar. Chem.*, **18**, 233-247.

Gaillard J.F., Pauwels H. and Michard G. (1989).

Chemical diagenesis in coastal marine sediments. *Oceanologica Acta*, **12**, 175-187.

Garrels R.M., Thompson M.E. and Siever R. (1960).

Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.*, **258**, 402-418.

Greenwood N.N. and Gibb T.C. (1971).

Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall Ltd., London.

Giblin A.E. and Howarth R.W. (1984).

Pore water evidence for a dynamic sedimentary iron cycle in salt marshes. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 47-63.

Gieskes J. M., (1981).

Deep-sea drilling interstitial water studies: implications for chemical alteration of the oceanic crust, layers I and II. *SPEM Spec. Publ.*, **32**, 149-167.

Gledhill M. and van den Berg C.M.G. (1994).

Determination of complexation of iron(III) with natural organic complexing ligands in seawater using cathodic stripping voltametry. *Mar. Chem.*, **47**, 41-54.

Gobeil C. and Cossa D. (1993).

Mercury in sediments and sediment pore water in the Laurentian Trough. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **Vol 50**, 1794-1800.

Goldanskii V.I. and Herber R.H. (1968).

Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Edited by Goldanskii V.I. and Herber R.H., Academic Press.

Goldhaber M.B. and Kaplan I.R. (1974).

The sulfur cycle. In: E.D. Goldberg (Editor), *The Sea*. Wiley, New York, **5**, 605-625.

Goldhaber M.B. and Kaplan I.R. (1975).

Controls and consequences of sulfate reduction rates in recent marine sediments, *Soil Sci.*, **119**, 42.

Goldhaber M.B. and Kaplan I.R. (1980).

Mecanism of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Mar. Chem.*, **3**, 83-104.

Goldhaber M.B., Aller R.C., Cochran J.K., Rosenfeld J.K., Martens C.S. and Berner R.A. (1977).

Sulfate reduction, diffusion and bioturbation in Long Island Sound sediments : Report of the FOAM group. *Am. J. Sci.*, **277**, 193-237.

Gomez-Parra A. and Forja J.M. (1994).

An operative definition of alkalinity in interstitial waters. *Marine Chemistry*, **45**, 53-65.

Gonzalez J.L. (1992).

Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiment en zone littorale. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Bordeaux 1.

Goodman B.A., Nadeau P.H. and Chadwick J. (1988).

Evidence for the multiphase nature of bentonites from Mössbauer and EPR spectroscopy. *Clay Minerals*, **23**, 147-159.

Graham W.F., Bender M.L. and Klinkhammer G.P. (1976).

Manganese in Naraganset Bay. *Limnol. Oceanol.*, **21**, 5, 665-673.

Guerzoni S., Ravaioli M., Rovatti G. and Suman O.D. (1984).

Comparison of Pb-210 trace metals (Hg, Pb, Cu, Cr) profiles and river discharge in a core of the Po della Pila river mouth (Italy). VII Journées de l'étude des pollution, Lucerne, CIESM, p. 303-310.

Hansen H.C.B., Koch C.B., Nancke-Krogh H., Borgaard O.K. and Sørensen (1996).

Abiotic nitrate reduction to ammonium : Key rôle of green rust. *Eviron. Sci. Technol.*, **30**, 2053-2056.

Hesslein R.H. (1976).

An in- situ sampler for close interval pore water studies. *Limnol. Oceanogr.*, **21**, 912-914.

Hilton J., Long G.J., Chapman J.S. and Lishman J.P. (1986).

Iron mineralogy in sediments. A Mössbauer study. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **50**, 2147-2151.

Holdren G.R. Jr, Bricker III O.P. and Matisoff G. (1975).

A model for the control of dissolved manganese in the interstitial water of the Chesapeake Bay. In: T.M. Church (Editor), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*. ACS Sym. Ser., **18**, 364-381.

Holmer M., Kristensen E., Banta G., Hansen K., Jensen H. and Bussawarit N. (1994).

Biogeochemical cycling of sulfur and iron in sediments of a south-east Asian mangrove, Phuket Island, Thailand. *Biogeochemistry*, **26**, 145-161.

Holtzapffel T. (1985).

Les minéraux argileux. *Société Géologique du Nord*, Publication N°12.

Hong J., Calmano W. and Förstner U. (1995).

Trace elements in natural waters. Ed. Brit Salbu and Eiliv Steinnes, Boca Raton CRC Press, 117-150.

Howarth R.W. (1978).

A rapid and precise method for determining sulfate in seawater, estuarine waters, and sediment pore waters. *Limnol. Oceanogr.*, **23**, 1066-1069.

Howarth R.W. and Jorgensen B.B. (1984).

Formation of ^{35}S labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **48**, 1807-1818.

Howarth R.W. and Teal J.M. (1979).

Sulfur reduction in a New England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 999-1013.

Huerta-Diaz M.A. and Morse J.W. (1992).

Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **56**, 2681-2702.

Hulth S., Blackburn T.H. and Hall P.O.J. (1994).

Arctic sediments (Svalbard) : consumption and microdistribution of oxygen. *Mar. Chem.*, **46**, 293-316.

Ippen A.T. (1966).

Estuary and coastline hydrodynamics. *A.T. Ippen Ed.*, Mc Graw Hill, New York, 744 p.

Ivanoff A. (1975).

Introduction à l'Océanographie (tome 2). Propriétés physiques et chimiques des eaux de mer. *Edition Vuibert*, 340 p.

Jacobs L. and Emerson S. (1982).

Trace metal solubility in anoxic fjord. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **60**, 237-252.

Jahnke R.A. (1984).

The synthesis and solubility of carbonate fluoroapatite. *Am. J. Sci.*, **284**, 58-78.

Jhonston J.H. and Glasby G.P. (1982).

A Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the iron mineralogy of some sediments of the southwestern Pacific basin. *Mar. Chem.*, **11**, 437-448.

Johansson O. and Wedborg M. (1982).

On the evaluation of potentiometric titrations of seawater with hydrochloric acid. *Oceanol. Acta*, **5**, n°2, 209-218.

Johnson K.S. (1982).

Solubility of rhodochrosite (MnCO_3) in water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1805-1809.

Jørgensen B.B. (1977a).

Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Mar. Biol.*, **41**, 7.

Jørgensen B.B. (1977b).

The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 814-832.

Jørgensen B.B. (1982).

Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulfate reduction. *Nature*, **269**, 643-645.

Jørgensen B.B. and Revsbech N.P. (1985).

Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 11-122.

Kersten M. and Förstner U. (1987).

Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - Implications for the study of early diagenetic processes. *Mar. Chem.*, **22**, 299-312.

Kessick M.A. and Thomson B.M. (1974).

Reactions between manganese dioxide and aqueous sulfide. *Environ. Lett.*, **7**, 163-173.

Klinkhammer G. P. (1980).

Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial pacific. II. Pore water metal results. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **49**, 265-270.

Kodama H., Longworth G. and Townsend M.G. (1982).

A Mössbauer investigation of some chlorites and their oxidation products. *Can. Mineral.*, **20**, 585-592.

Krom M.D., Davison P., Zhang H. and Davison W. (1994).

High-resolution pore-water sampling with a gel sampler. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, (8), 1967-1972.

Lafite R. (1990).

Caractérisation et dynamique des particules en suspension dans un domaine marin macrotidal influencé par un estuaire : L'exemple de la baie de Seine orientale (France). *Thèse de Doctorat de l'Université de Rouen*, 282 p.

Lapp B. and Balzer W. (1993).

Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4639-4652.

Latimer W.M. (1952).

Oxidation potentials. *Prentice Hall*, Englewood Cliffs, N.J., 392 p.

Latouche C. (1971).

Les argiles des bassins alluvionnaires aquitains et des dépendances océaniques. Contribution à l'étude d'un environnement. *Thèse de Doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux 1, N° 344, 2 tomes, 415 p.

Le Floch J.F. (1961).

Propagation de la marée dynamique dans l'estuaire de la Seine et la Seine Maritime. *Thèse de Doctorat*, Paris, 507 p.

Leventhal J.S. (1983).

An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black sea sediments as indicator of environments of deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 133-137.

Li Y. H., Bischoff J. and Mathieu G. (1969).

The migration of manganese in the Arctic basin sediment. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **7**, 265-270.

Li Y.H. and Gregory S. (1974).

Diffusion coefficients of ions in sea water and deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**, 703-714.

Loder T.C., Lyons W.B., Murray S. and Mc Guinness (1978).

Silicate in anoxic pore waters and oxidation effects during sampling. *Nature*, **273**, 373-374.

Lovley D.R. and Phillips E.J.P. (1988).

Novel mode of microbial energy metabolism : organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 1472-1480.

Luther III G.W., Giblin A., Howarth R.W. and Ryans R.A. (1982).

Pyrite and oxidized iron mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2665-2669.

Lyons W.B., Gaudette H.E. and Smith G.M. (1979).

Pore water sampling in anoxic carbonate sediments : oxidation artefacts. *Nature*, **Vol. 277**, 48-49.

Manheim F.T. (1970).

The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **9**, 307-309.

Manning P.G., Lum K.R. and Birchall T. (1983).

Forms of iron phosphorus and trace metal ions in a layered sediment core from Lake Ontario. *Can. Mineral.*, **21**, 121-128.

Mantoura R.F.C., Dickson A. and Riley J.P. (1978).

The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters. *Thalassia Jugosl.*, **14**, 127-145.

Marin P. (1988).

Le fer et le manganèse dans le système estuaire de la Seine - Baie de Seine. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Caen, 250 p.

Martin E. (1992).

Spéciation du fer et du manganèse dans les particules aquatiques. Mémoire de DEA, Université de Lille 1.

Martin J.M., Nirel P. and Thomas A.J. (1987).

Sequential extraction techniques: Promises and problems. *Mar. Chem.*, **22**, 313-341.

Martin W.R. and Mc Corkle D.C. (1994).

Dissolved organic carbon concentrations in marine pore waters determined by high temperature oxidation. *Limnol. Oceanogr.*, **38**, 1464-1479.

McBride M.B. (1979).

Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 693-698.

McKee B.A., De Master D.J. and Nittrouer C.A. (1987).

Uranium geochemistry on the Amazon shelf : evidence for uranium release from bottom sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 2779-2786.

Meguelatti N. (1982).

Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés au diverses phases constructives des sédiments. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Pau et des Pays de L'Adour.

Mesnager V. (1994).

Contribution à l'étude de la mobilité des formes de phosphate à l'interface eau-sédiment dans des écosystèmes lagunaires. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Montpellier I, 253 p.

Michard G. (1989).

Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Ed. Publisud.*

Middelburg J.J., De Lange G.J. and Van der Weijden C.H. (1987).

Manganese solubility control in marine pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 759-763.

Morel F.M.M. (1983).

Principles of aquatic chemistry. *Wiley-Interscience Publication.* John Wiley and Sons, 446 p.

Morgan J.J. (1967).

Chemical equilibria and kinetic properties of manganese in natural waters. In: *Principles and Application of Water Chemistry.* (eds. S.D. Faust and J.V. Hunter), John Wiley, 561-622.

Morse J.W. (1994).

Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals : implications for their bioavailability. *Mar. Chem.*, **46**, 1-6.

Morse J.W. and Berner R.A. (1995).

What determine sedimentary C/S ratios? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1073-1077.

Morse J.W., Millero F.J., Cornwell J.C. and Rickard D. (1987).

The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth-Science Reviews*, **24**, 1-42.

Motamed B. et Texier H. (1996).

Evolution de la matière organique dans l'estuaire de la Seine. Utilisation des polysaccharides et des composés phénoliques en tant que marqueurs particuliers. *Rapport final programme scientifique Seine-Aval*, thème hydrodynamique et transport sédimentaire, 21-32.

Murad E. and Taylor R.M. (1984).

The Mössbauer Spectra of hydroxycarbonate green rusts. *Clay Minerals*, **19**, 77-83.

Murray J.W., Grundmanis V. and Smethie W.M.Jr. (1978).

Interstitial water chemistry in sediments of Saanich Inlet. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1011-1026.

Myers C.R. and Neelson K.H. (1988).

Microbial reduction of manganese oxides : Interactions with iron and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 2727-2732.

Nembrini G.P., Capobianco J.A., Viel M. and Williams A.F. (1983).

A Mössbauer and chemical study of the formation of vivianite in sediments of Lago Maggiore (Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1459-1464.

Nirel P.M.V. and Morel F.M.M. (1990).

Pitfalls of sequential extractions. *Wat. Res.*, **24**, 1055-1056.

Nriagu J.O. (1972).

Stability of vivianite and ion pair formation in the system $\text{Fe}_2(\text{PO})_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 459-470.

Oenema O. (1990).

Pyrite accumulation in salt marshes in the Eastern Scheldt, southwest Netherlands. *Biogeochemistry*, **9**, 75-98.

Ouddane B. (1990).

Comportements des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. *Thèse de Doctorat de 3^{eme} cycle*, Université de Lille, 227 p.

Ouddane B., Martin E., Boughriet A., Fischer J.C. and Wartel M. (sous presse).

Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine River estuary. *Mar. Chem.*

Ouddane B., Proix N., Fischer J.C. and Wartel M. (1988).

Détermination du carbone inorganique total dans l'eau de mer. *J. Rech. Océanogr.*, **13**, 69-71.

Pedersen T.F. and Price N.B. (1982).

The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 49.

Pingitore Jr.N.E., Eastman M.P., Sandidge M., Oden K. and Freiha B. (1988).

The coprecipitation of manganese II with calcite: an experimental study. *Mar. Chem.*, **20**, 91-112.

Postma D. (1981).

Formation of siderite and vivianite and the pore water composition of a recent bog sediment in Denmark. *Chem. Geol.*, **31**, 225-244.

Postma D. (1982).

Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Am. J. Sci.*, **282**, 1151-1183.

Postma D. (1985).

Concentration of Mn and separation from Fe in sediment- I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1023-1033.

Presley B.J., Kolodny Y., Nissenbaum A. and Kaplan I.R. (1972).

Early diagenesis of a reduced fjord: Saanich Inlet, British Columbia, II. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1073-1090.

Pyzik A.J. and Sommer S.E. (1981).

Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 687-698.

Rajendran A., Kumar M.D. and Bakker J.F. (1992).

Control of manganese and iron in Skagerrak (Northeastern North Sea). *Chemical Geology*, **98**, 111-129.

Rapin F. (1980).

Les sédiments des baies de Nice et de Villefranche sur Mer: étude sédimentologique et géochimique. *Thèse*, Université de Genève, 163 p.

Reimers C.E., Kalthorn S., Emerson S.R., and Nealson K.H. (1984).

Oxygen consumption rates in Pelagic sediments from the Central Pacific : first estimates from microelectrode profile. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 903-910.

Revsbech N.P., Sørensen J., Lomholt J.P. and Blackburn T.H. (1980).

Distribution of oxygen in marine sediments, measured with microelectrodes. *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 403-411.

Rickard D.T. (1969).

The chemistry of iron sulfide formation at low temperatures. *Stockholm Contrib. Geol.*, **20**, 67-95.

Rickard D.T. (1974).

Kinetics and mechanism of the sulfidation of goethite. *Am. J. Sci.*, **274**, 941-952.

Rickard D.T. (1975).

Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperatures. *Am. J. Sci.*, **275**, 636-652.

Robbins J.A. and Callender E. (1975).

Diagenesis of manganese in Lake Michigan sediments. *Am. Jour. Scie.*, **275**, 512-533.

Salomon W., Förstner U. (1984).

Metals in the hydrocycle. *Spinger-Verlag*, 349 p.

Santschi P.H., Amdurer M., Adler D., O'Hara P., Li Y.H. and Doering P. (1987).

The relative mobility of radioactive trace elements across the sediment-water interface of the MERL model ecosystems of Narragansett Bay. *J. Mar. Res.*, **45**, 1007-1058.

Santschi P.H., Nyffeler U.P., Anderson R.F., Schiff S.L. and O'Hara P. (1986).

Response of radioactive trace metals to acid-bases titrations in control experimental ecosystems: Evaluation of transport parameters for application to whole lake radiotracer experiments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **43**, 60-77.

Santschi P.H., Höhener P., Gaboury B. and Buchholtz-ten Brink M.R. (1990).

Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.*, **30**, 269-315.

Sawland J. J. and Murray J. W. (1983).

Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **64**, 213-230.

Schink D.R., Guinasso N.L. and Fanning K.A. (1975).

Processes affecting the concentration of silica at the sediment-water interface of the Atlantic Ocean. *Jour. Geophys. Research*, **80**, 3013-3031.

Schuffert J.D., Jahnke R.A., Kastner M., Leather J., Sturz A. and Wing M.R. (1994).

Rates of formation of modern phosphorite off western Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **58**, 5001-5010.

Sharonov S., Chourpa I., Fleury F., Feofanov A. and Manfait M. (1994).

Confocal spectral imaging analysis. *European Microscopy and Analysis*, 23-24.

Shaw T.J., Sholkovitz E.R. and Klinkhammer G. (1994).

Redox dynamics in the Chesapeake Bay: The effect on sediment/water uranium exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2985-2995.

Sigg L., Stumm W. et Behra P. (1992).

Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson*, Paris, 391 p.

Sigg L., Sturm M. and Kistler D. (1987).

Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 112-130.

Singer P.C. and Stumm W. (1970).

Solubility of ferrous iron in carbonate bearing waters. *J. Am. Water Works Assoc.*, **62**, 198-202.

Skiker M. (1989).

Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas de Calais. *Thèse de Doctorat de 3ème cycle*, Université de Lille 1, 161 p.

Sørensen J. (1982).

Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 319-324.

Sørensen J. (1984).

Seasonal variation and control of oxygen, nitrate and sulfate respiration in coastal marine sediments. In M.J. Klug and C.A. Reddy (Editors), *Current perspectives in Microbial Ecology*, Am. Soc. Microbiol., Washington D.C., 447-453.

Sørensen J. and Jørgensen B.B. (1987).

Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1583-1590.

Sørensen J., Jørgensen B.B. and Revsbech N.P. (1979).

A comparison of oxygen, nitrate and sulfate reparation in coastal marine sediments. *Microbiol. Ecol.*, **5**, 105-115.

Span (1984).

Etude par fractionnement chimique de la distribution des métaux traces dans les sédiments marins récents, le delta du Rhone, les golfes de S^t Raphael et de Cannes-La Napoule. *Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Stone A.T. (1987a).

Microbial metabolite and the reductive dissolution of manganese oxides: Oxalate and pyruvate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 919-925.

Stone A.T. (1987b).

Reductive dissolution of manganese (III/IV) oxides by substituted phenols. *Environ. Sci. Tech.*, **21**, 979-988.

Suess E. (1979).

Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 339-352.

Sundby B. and Silverberg N. (1985).

Manganese fluxes in the benthic boundary layer. *Limnol. Oceanogr.*, **30**, 372-381.

Sundby B., Andersson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., Rutgers van der Loeff M.M. and Westerlund S.F.G. (1986).

The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1281-1288.

Sundby B., Gobeil C., Silverberg N. and Mucci A. (1992).

The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1129-1145.

Sutill R.J., Turner P. and Vaughan D.J. (1982).

The geochemistry of iron in recent tidal flat sediments of the Wash area, England: a mineralogical, Mössbauer and magnetic study. *Geochim. and Cosmochim. Acta*, **46**, 205-217.

Swami S., Agarwal V.K., Sharma S.S. and Varma J. (1990).

Mössbauer and ESR studies of polymetallic nodules. *Phys. Sta. Sol. (a)*, **122**, K77-K82.

Sweeney R.E. and Kaplan I.R. (1973).

Pyrite framboid formation: Laboratory synthesis and marine sediments. *Geology*, **68**, 618-634.

Taylor R.M. and McKenzie R.M. (1980).

The influence of aluminium of iron oxides. VI. The formation of Fe(II)-Al(III) hydroxy-chlorides, -sulfates and -carbonates as a new members of the pyroaurite group and their significance in soils. *Clays Clay Miner.*, **28**, 179-187.

Taylor R.M. (1980).

Formation and properties of Fe(II)Fe(III) hydroxy-carbonate and its possible significance in soil formation. *Clay Miner.*, **15**, 369-382.

Tessenow U. (1974).

Lösungs-, Diffusions-, und Sorptionsprozesse in der Oberschicht von Seesedimenten. IV. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, **47**, 1-79.

Tessier A. and Campbell P.G.C. (1991).

Comment on "Pitfalls of sequential extractions". *Wat. Res.*, **25**, 115-117.

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.

Thamdrup B., Fossing H. and Jørgensen B.B. (1994a).

Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5115-5129.

Thamdrup B., Glud R.N. and Hansen J.W. (1994b).

Manganese oxidation and in situ manganese flux from a coastal sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2563-2570.

Thode-Andersen S. and Jørgensen B.B. (1989).

Sulfate reduction and the formation of ^{35}S -labeled FeS, FeS₂ and S(0) in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **34**, 5, 793-806.

Tiedje J.M., Sextone A.J., Myrold D.D. and Robinson J.A. (1982).

Denitrification: ecological niches, competition and survival. Antonie van Leeuwenhoek, *J. Microbiol. Serol.*, **48**, 569-583.

Torrance J.K., Hedges S.W. and Bowen J.H. (1986).

Mössbauer spectroscopic study of the iron mineralogy of post glacial marine clays. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 314-322.

Ullmann W.J. and Aller R.C. (1982).

Diffusion coefficient in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceanol.*, **27**, 3, 552-556.

Van Cappellen P. and Berner R.A. (1988).

A mathematical model for the early diagenesis of phosphorus and fluorine in marine sediments: Apatite precipitation. *Amer. J. Sci.*, **288**, 289-333.

Van Genderen A.C.G. and Van der Weijden C.H. (1984).

Prediction of Gibbs energies of formation and stability constant of some secondary uranium minerals containing the uranyl group. *Uranium*, **1**, 249-256.

Vanderborght J.P., Wollast R. and Billen G. (1977a).

Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 1. Mass transfer properties and silica diagenesis. *Limnol. Oceanol.*, **22**, 787-793.

Vanderborght J.P., Wollast R. and Billen G. (1977b).

Kinetic models of diagenesis in disturbed sediments. Part 2. Nitrogen diagenesis. *Limnol. Oceanol.*, **22**, 794-803.

Vaughan D.J. and Ridoux M.S. (1971).

Mössbauer studies of some sulphide minerals. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 741-746.

Wang Q. and Morse J.W. (1996).

Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments. I. Pathway and morphology. *Mar. Chem.*, **52**, 99-121.

Wartel M., Skiker M., Auger Y. and Boughriet A. (1990).

Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater : Assessment of the solubility product of MnCO_3 and Mn distribution coefficient between the liquid phase and CaCO_3 particles. *Mar. Chem.*, **29**, 99-117.

Wartel M., Skiker M., Auger Y., Boughriet A., Puskaric E. and Guegueniat P. (1991).

Seasonal variation of Mn^{2+} onto calcareous surface in the English Channel, and its implication on the manganese distribution coefficient., *Mar. Chem.*, **36**, 85-105.

Watson P.G., Frickers P.E. and Howland R.J.M. (1993).

Benthic fluxes of nutrients and some trace metals in the Tamar estuary, SW England. *Neth. J. Aquat. Ecol.*, **27**, 135-146.

Westall J.C., Zachary J.L. and Morel F.M.M. (1976).

MINEQL. A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems (M.I.T.). *Technical note N°18*. Sponsored by EPA Grant N° R-803738, 1-91.

Westerlund S.F.G., Andersson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., Rutgers van der Loeff M.M. and Sundby B. (1986).

Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1289-1296.

Westrich J.T. (1983).

The consequences and controls of bacterial sulfate reduction in marine sediments. *Unpub. Ph. D. dissertation*. Yale University, 530p.

Whitfield W. and Turner D.R. (1980).

The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater. In: M. Branica and Z. Conrad (Ed.), *Lead in in the marine environment.*, Pergamon, Oxford, 109-148.

Wilson T. R.S., Cussen H. and Braithwaite A.C. (1993).

An improved electrode for pore water oxygen measurement in ocean sediments. *The Science of the total Environment*, **135**, 115-121.

Yao W. and Millero F.J. (1996).

Oxydation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III) oxides in seawater. *Mar. Chem.*, **52**, 1-16.

Yu T.R. and Li G.L. (1993).

Electrochemical methods in soil and water research. *Pergamon Press*, 462 p.

Zhang H., Davison W. and Grime G.W. (1995).

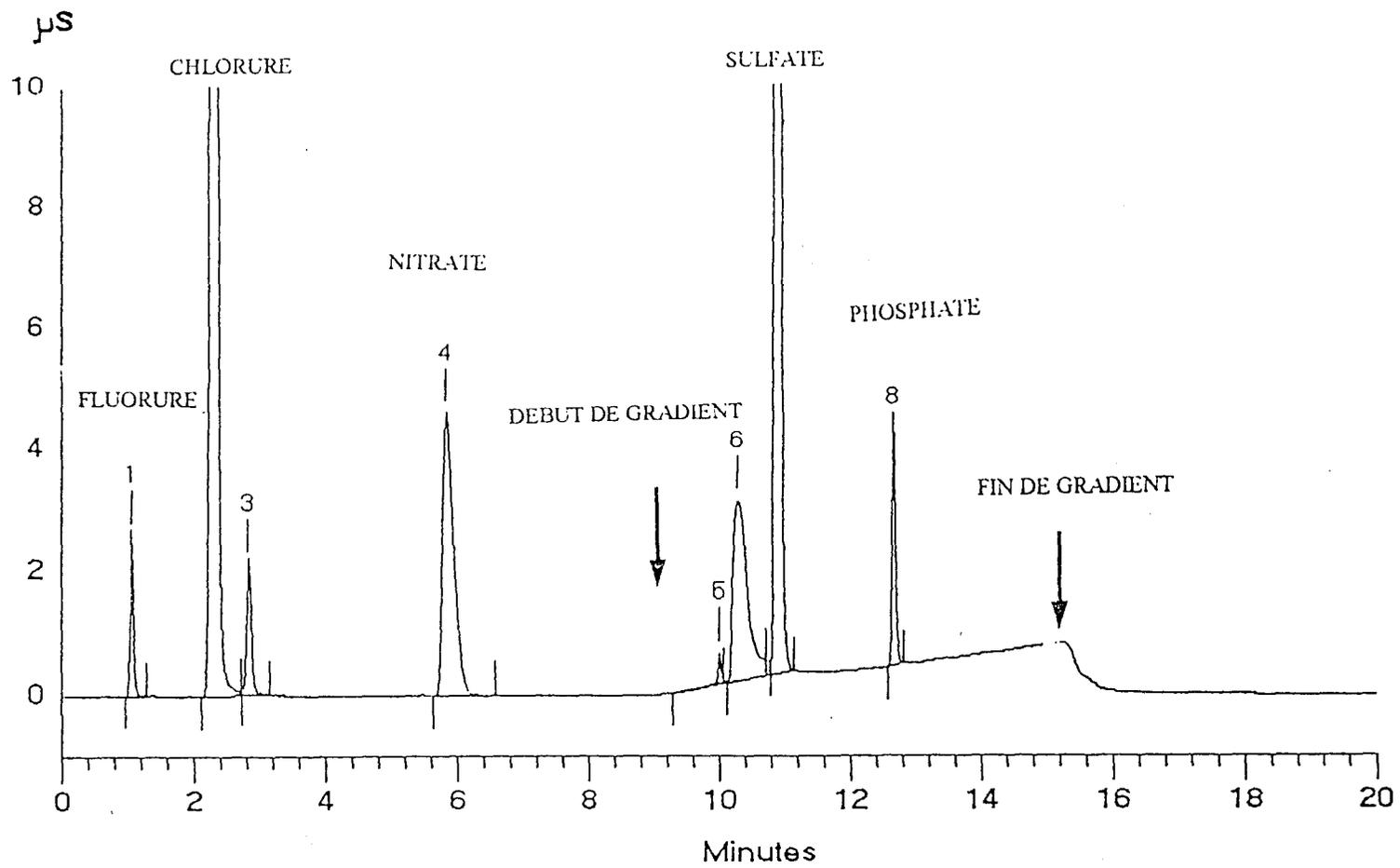
New in-situ procedures for measuring trace metals in pore waters. *Dredging, remediation and containment of contaminated sediments, ASTM STP 1293*, K.R. Demars, G.N. Richardson, R.N. Yong and R.C. Chaney, Eds., American Society for Testing and Materials, 170-181.

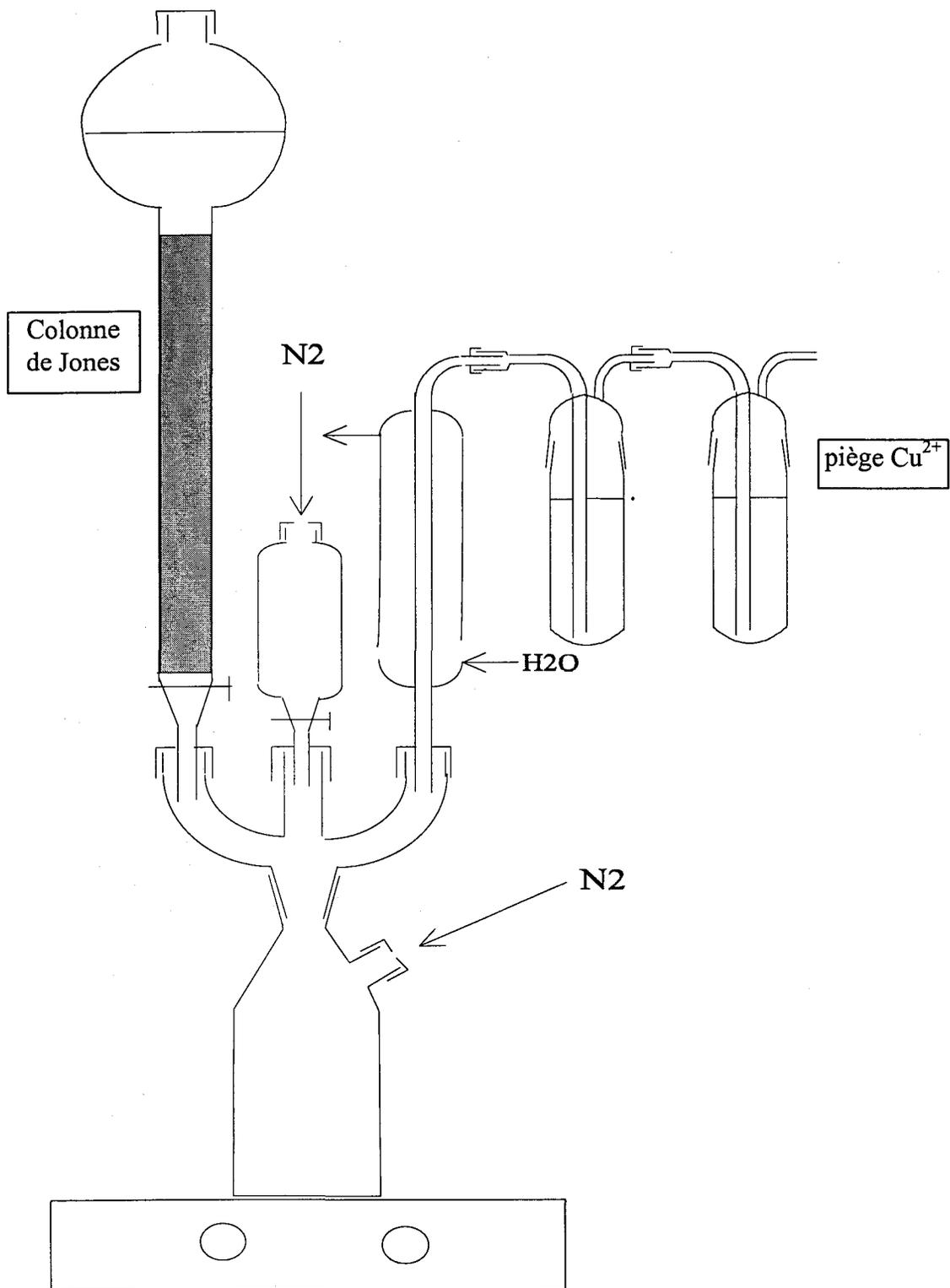
Zwolsman J. J. G. and Van Eck G.T.M. (1993).

Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (water column and sediments). *Netherlands Journal of Aquatic Ecology*, **27**, (2-4), 287-300.

ANNEXES

EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME





REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'APPAREILLAGE UTILISE
 POUR L'ANALYSE DES SULFURES PARTICULAIRES

RESULTATS D'ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA CAROTTE "VASOCT93"

point	Ti (mg/g)	V (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	Prof. (cm)	%<68µm	% Corg	eau %
VAS1	3,42 ± 0,21	96,3 ± 6	84,8 ± 5,1	170 ± 10	419 ± 25	45,8 ± 2,7	50 ± 3	22,4 ± 1,3	23,8 ± 1,4	2,79 ± 0,17	-0,75	100,00	2,21	56,8
VAS2	2,57 ± 0,15	75,6 ± 5	79,0 ± 4,7	126 ± 8	408 ± 24	26,0 ± 1,6	85 ± 5	15,4 ± 0,9	21,1 ± 1,3	4,63 ± 0,28	-2,25	83,10	0,84	35,2
VAS3	2,77 ± 0,17	87,8 ± 5	75,8 ± 4,5	137 ± 8	439 ± 26	33,9 ± 2,0	57 ± 3	17,4 ± 1,0	19,5 ± 1,2	4,71 ± 0,28	-3,75	86,90	1,31	39,4
VAS4	2,17 ± 0,13	49,9 ± 3	31,7 ± 1,9	83 ± 5	309 ± 19	15,2 ± 0,9	101 ± 6	13,0 ± 0,8	20,0 ± 1,2	5,04 ± 0,30	-5,25	54,40	0,31	30,6
VAS5	2,62 ± 0,16	77,8 ± 5	66,0 ± 4,0	135 ± 8	350 ± 21	29,7 ± 1,8	80 ± 5	17,5 ± 1,1	22,5 ± 1,4	4,51 ± 0,27	-6,75	77,70	1,41	37,0
VAS6	2,56 ± 0,15	72,5 ± 4	57,6 ± 3,5	128 ± 8	352 ± 21	29,3 ± 1,8	96 ± 6	17,9 ± 1,1	22,4 ± 1,3	4,14 ± 0,25	-8,25	80,00	0,92	36,3
VAS7	0,79 ± 0,05	26,1 ± 2	31,0 ± 1,9	48 ± 3	149 ± 9	7,6 ± 0,5	58 ± 3	10,2 ± 0,6	13,0 ± 0,8	2,27 ± 0,14	-9,75	38,90	0,55	28,8
VAS8	0,42 ± 0,03	16,5 ± 1	1,0 ± 0,1	33 ± 2	115 ± 7	4,3 ± 0,3	54 ± 3	8,3 ± 0,5	9,1 ± 0,5	1,71 ± 0,10	-11,25	18,40	0,68	19,6
VAS9	0,33 ± 0,02	17,5 ± 1	4,5 ± 0,3	33 ± 2	137 ± 8	4,3 ± 0,3	93 ± 6	8,8 ± 0,5	9,0 ± 0,5	2,41 ± 0,14	-12,75	20,90	0,18	23,8
VAS10	0,35 ± 0,02	15,3 ± 1	7,0 ± 0,4	15 ± 1	105 ± 6	5,5 ± 0,3	78 ± 5	8,2 ± 0,5	11,2 ± 0,7	2,14 ± 0,13	-14,25	14,30	0,02	20,6
VAS11	0,95 ± 0,06	26,4 ± 2	32,4 ± 1,9	26 ± 2	110 ± 7	8,1 ± 0,5	19 ± 1	9,7 ± 0,6	10,4 ± 0,6	1,53 ± 0,09	-15,75	37,60	0,34	24,1
VAS12	1,26 ± 0,08	36,9 ± 2	28,4 ± 1,7	52 ± 3	197 ± 12	11,5 ± 0,7	82 ± 5	12,3 ± 0,7	15,6 ± 0,9	3,31 ± 0,20	-17,25	39,20	0,14	31,1
VAS13	2,48 ± 0,15	75,4 ± 5	71,7 ± 4,3	149 ± 9	413 ± 25	31,9 ± 1,9	94 ± 6	22,2 ± 1,3	24,7 ± 1,5	5,59 ± 0,34	-18,75	82,00	0,35	37,4
VAS14	2,27 ± 0,14	71,6 ± 4	79,1 ± 4,7	157 ± 9	385 ± 23	34,2 ± 2,1	98 ± 6	21,8 ± 1,3	25,6 ± 1,5	5,69 ± 0,34	-20,25	79,50	1,65	39,1
VAS15	2,01 ± 0,12	67,1 ± 4	65,8 ± 3,9	153 ± 9	361 ± 22	30,4 ± 1,8	94 ± 6	21,0 ± 1,3	24,4 ± 1,5	5,39 ± 0,32	-21,75	69,90	1,00	36,6
VAS16	0,69 ± 0,04	24,8 ± 1	18,3 ± 1,1	45 ± 3	160 ± 10	8,9 ± 0,5	66 ± 4	11,4 ± 0,7	12,4 ± 0,7	2,68 ± 0,16	-23,25	22,20	0,50	23,0

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA CAROTTE "NORMAI94"

point	PO ₄ ³⁻ (mg/g)	V (µg/g)	Sr (mg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	Prof. (cm)	% < 68 µm	% eau	% Corg	AVS (µmolS/g)	CRS (µmolS/g)
N1	4,90 ± 0,29	89 ± 5	0,33 ± 0,02	82 ± 5	151 ± 9	408 ± 24	46,8 ± 2,8	123 ± 7	24,6 ± 1,5	37,0 ± 2,2	7,73 ± 0,46	-0,75	93,7	60,9	2,72	1,5	44,7
N2	4,48 ± 0,27	85 ± 5	0,32 ± 0,02	78 ± 5	140 ± 8	353 ± 21	43,5 ± 2,6	123 ± 7	23,8 ± 1,4	37,0 ± 2,2	7,49 ± 0,45	-2,25	99,0	53,3	2,20	1,9	54,4
N3	4,78 ± 0,29	92 ± 5	0,31 ± 0,02	84 ± 5	147 ± 9	366 ± 22	49,0 ± 2,9	122 ± 7	23,9 ± 1,4	37,0 ± 2,2	7,64 ± 0,46	-3,75	97,7	54,2	2,20	7,3	73,8
N4	5,76 ± 0,35	99 ± 6	0,31 ± 0,02	94 ± 6	161 ± 10	398 ± 24	51,4 ± 3,1	112 ± 7	25,5 ± 1,5	37,5 ± 2,2	7,57 ± 0,45	-5,25	98,6	58,9	3,08	8,9	87,8
N5	5,62 ± 0,34	93 ± 6	0,31 ± 0,02	94 ± 6	162 ± 10	414 ± 25	50,2 ± 3,0	121 ± 7	26,7 ± 1,6	39,0 ± 2,3	7,88 ± 0,47	-7,00	95,7	56,4	2,62	28,9	91,7
N6	4,96 ± 0,30	90 ± 5	0,33 ± 0,02	86 ± 5	150 ± 9	412 ± 25	46,5 ± 2,8	110 ± 7	23,3 ± 1,4	28,8 ± 1,8	7,12 ± 0,40	-9,00	97,8	54,7	2,17	32,0	118,5
N7	4,94 ± 0,30	100 ± 6	0,30 ± 0,02	101 ± 6	186 ± 11	435 ± 26	57,9 ± 3,5	123 ± 7	29,1 ± 1,7	43,3 ± 2,6	8,47 ± 0,51	-11,00	98,5	61,7	3,07	51,6	178,2
N8	4,49 ± 0,27	71 ± 4	0,30 ± 0,02	72 ± 4	152 ± 9	363 ± 22	44,0 ± 2,6	124 ± 7	22,2 ± 1,3	31,7 ± 1,9	6,86 ± 0,41	-13,00	97,0	50,2	2,34	21,8	163,8
N9	6,13 ± 0,37	102 ± 6	0,32 ± 0,02	105 ± 6	193 ± 12	471 ± 28	56,1 ± 3,4	118 ± 7	27,3 ± 1,6	38,0 ± 2,3	7,58 ± 0,45	-15,00	96,0	56,2	2,77	59,7	156,6
N10	7,25 ± 0,44	119 ± 7	0,31 ± 0,02	119 ± 7	197 ± 12	520 ± 31	59,2 ± 3,6	114 ± 7	31,3 ± 1,9	42,2 ± 2,5	8,54 ± 0,51	-17,00	97,2	60,3	2,95	43,9	178,5
N11	7,71 ± 0,46	124 ± 7	0,31 ± 0,02	129 ± 8	219 ± 13	544 ± 33	63,3 ± 3,8	112 ± 7	32,8 ± 2,0	44,3 ± 2,7	8,66 ± 0,52	-19,00	99,1	63,3	3,25	89,2	130,2
N12	6,96 ± 0,42	103 ± 6	0,31 ± 0,02	106 ± 6	191 ± 11	482 ± 29	55,4 ± 3,3	114 ± 7	28,4 ± 1,7	40,6 ± 2,4	8,31 ± 0,50	-21,00	98,5	61,7	2,87	76,1	125,0
N13	5,71 ± 0,34	85 ± 5	0,28 ± 0,02	87 ± 5	150 ± 9	409 ± 25	43,7 ± 2,6	115 ± 7	24,2 ± 1,5	36,7 ± 2,2	7,67 ± 0,46	-23,00	99,2	55,7	2,17	22,2	138,3
N14	6,54 ± 0,39	100 ± 6	0,31 ± 0,02	97 ± 6	173 ± 10	459 ± 28	50,5 ± 3,0	118 ± 7	27,0 ± 1,6	38,0 ± 2,3	7,80 ± 0,47	-25,00	98,1	55,1	2,24	53,0	127,1

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA CAROTTE "NORFEV95"

point	PO ₄ ³⁻ (mg/g)	V (µg/g)	Sr (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	Prof. (cm)	% < 68 µm	% eau	% Corg	AVS (µmolS/g)	CRS (µmolS/g)
NF1	4,24 ± 0,25	76,3 ± 5	381 ± 23	76,3 ± 5	162 ± 10	378 ± 23	38,8 ± 2,3	125 ± 7	21,5 ± 1,3	28,0 ± 1,7	6,80 ± 0,4	-0,50	91,2	51,5	1,37	6,0	100,1
NF2	4,35 ± 0,26	76,3 ± 5	371 ± 22	82,3 ± 5	179 ± 11	396 ± 24	43,8 ± 2,6	110 ± 7	21,3 ± 1,3	31,3 ± 1,9	6,72 ± 0,4	-1,50	85,7	51,5	1,48	12,2	171,5
NF3	3,92 ± 0,24	69,4 ± 4	368 ± 22	72,8 ± 4	158 ± 9	374 ± 22	38,6 ± 2,3	109 ± 7	19,2 ± 1,2	29,2 ± 1,7	6,36 ± 0,4	-2,50	83,8	42,9	1,51	15,1	128,4
NF4	4,51 ± 0,27	77,2 ± 5	358 ± 22	87,8 ± 5	182 ± 11	467 ± 28	48,7 ± 2,9	125 ± 8	24,2 ± 1,5	31,5 ± 1,9	7,09 ± 0,4	-3,50	89,7	42,9	1,60	31,7	158,4
NF5	5,23 ± 0,31	87,6 ± 5	364 ± 22	103,0 ± 6	214 ± 13	519 ± 31	59,0 ± 3,5	113 ± 7	24,8 ± 1,5	34,9 ± 2,1	7,35 ± 0,4	-4,50	95,1	51,9	1,93	31,3	163,8
NF6	4,72 ± 0,28	71,6 ± 4	336 ± 20	79,1 ± 5	180 ± 11	455 ± 27	47,1 ± 2,8	107 ± 6	22,3 ± 1,3	29,0 ± 1,7	6,80 ± 0,4	-5,50	90,7	51,9	1,56	17,3	188,2
NF7	5,58 ± 0,33	89,6 ± 5	350 ± 21	103,6 ± 6	214 ± 13	526 ± 32	61,3 ± 3,7	134 ± 8	28,2 ± 1,7	36,8 ± 2,2	8,16 ± 0,5	-6,50	97,0	48,6	2,30	37,8	192,2
NF8	7,24 ± 0,43	110,5 ± 7	351 ± 21	127,6 ± 8	262 ± 16	625 ± 38	74,4 ± 4,5	111 ± 7	28,8 ± 1,7	39,5 ± 2,4	8,07 ± 0,5	-7,50	97,5	48,6	2,64	45,7	210,0
NF9	7,38 ± 0,44	106,6 ± 6	350 ± 21	130,9 ± 8	275 ± 17	623 ± 37	81,5 ± 4,9	116 ± 7	31,2 ± 1,9	44,3 ± 2,7	8,98 ± 0,5	-8,75	96,8	57,1	2,85	39,1	221,8
NF10	4,54 ± 0,27	62,9 ± 4	374 ± 22	76,5 ± 5	174 ± 10	444 ± 27	44,5 ± 2,7	123 ± 7	19,2 ± 1,2	27,9 ± 1,7	6,46 ± 0,4	-10,25	93,0	50,6	1,77	6,6	166,0
NF11	5,99 ± 0,36	91,2 ± 5	331 ± 20	123,7 ± 7	284 ± 17	573 ± 34	82,4 ± 4,9	112 ± 7	29,1 ± 1,7	41,3 ± 2,5	8,42 ± 0,5	-11,75	95,6	50,6	3,18	39,8	240,4
NF12	3,94 ± 0,24	60,3 ± 4	297 ± 18	71,9 ± 4	161 ± 10	411 ± 25	45,4 ± 2,7	111 ± 7	20,1 ± 1,2	28,1 ± 1,7	5,94 ± 0,4	-13,25	88,0	56,2	1,41	10,9	140,2
NF13	6,56 ± 0,39	85,5 ± 5	305 ± 18	122,2 ± 7	293 ± 18	566 ± 34	81,0 ± 4,9	121 ± 7	31,9 ± 1,9	38,2 ± 2,3	8,51 ± 0,5	-15,00	95,2	42,00	2,75	26,5	244,7
NF14	2,94 ± 0,18	37,5 ± 2	345 ± 21	41,8 ± 3	101 ± 6	314 ± 19	25,8 ± 1,5	121 ± 7	14,1 ± 0,8	20,8 ± 1,2	5,15 ± 0,3	-17,00	79,9	43,20	1,06	7,9	89,4
NF15	8,74 ± 0,52	104,9 ± 6	429 ± 26	138,6 ± 8	330 ± 20	673 ± 40	93,8 ± 5,6	157 ± 9	35,3 ± 2,1	46,7 ± 2,8	10,26 ± 0,6	-19,00	95,7	44,20	2,50	23,4	230,6
NF16	5,39 ± 0,32	67,4 ± 4	377 ± 23	73,9 ± 4	190 ± 11	455 ± 27	51,3 ± 3,1	122 ± 7	21,6 ± 1,3	32,8 ± 2,0	7,09 ± 0,4	-21,00	90,3	53,80	1,62	5,7	121,4

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA CAROTTE "TANFEV95"

point	PO ₄ ³⁻ (mg/g)	V (µg/g)	Sr (µg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	Prof. (cm)	% < 68 µm	% eau	% Corg	AVS (µmolS/g)	CRS (µmolS/g)
TF1	4,89 ± 0,29	50 ± 3	334 ± 20	51 ± 3	198 ± 12	398 ± 24	47,0 ± 2,8	147 ± 9	23,3 ± 1,4	35,6 ± 2,1	7,7 ± 0,5	-0,5	92,3	63,2	2,08	1,5	34,6
TF2	5,20 ± 0,31	55 ± 3	358 ± 21	58 ± 3	197 ± 12	418 ± 25	47,2 ± 2,8	162 ± 10	27,3 ± 1,6	47,0 ± 2,8	8,4 ± 0,5	-1,5	91,2	63,20	2,19	0,3	32,8
TF3	7,09 ± 0,43	71 ± 4	317 ± 19	68 ± 4	322 ± 19	482 ± 29	77,1 ± 4,6	156 ± 9	32,6 ± 2,0	55,8 ± 3,3	9,2 ± 0,6	-2,5	94,4	64,46	3,44	1,4	40,1
TF4	6,10 ± 0,37	62 ± 4	302 ± 18	65 ± 4	244 ± 15	462 ± 28	61,8 ± 3,7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-3,5	91,2	64,46	3,12	n.d.	34,9
TF5	5,57 ± 0,33	54 ± 3	377 ± 23	55 ± 3	187 ± 11	444 ± 27	54,9 ± 3,3	174 ± 10	27,0 ± 1,6	46,7 ± 2,8	9,4 ± 0,6	-4,5	92,2	63,37	2,82	1,1	36,2
TF6	5,84 ± 0,35	58 ± 3	346 ± 21	63 ± 4	212 ± 13	479 ± 29	55,0 ± 3,3	167 ± 10	27,4 ± 1,6	50,8 ± 3,0	8,9 ± 0,5	-5,5	91,0	63,37	2,37	2,5	39,1
TF7	4,63 ± 0,28	35 ± 2	343 ± 21	39 ± 2	126 ± 8	351 ± 21	29,5 ± 1,8	127 ± 8	19,5 ± 1,2	29,0 ± 1,7	7,1 ± 0,4	-6,5	87,0	55,63	1,00	1,5	26,7
TF8	5,07 ± 0,30	49 ± 3	385 ± 23	54 ± 3	154 ± 9	434 ± 26	37,7 ± 2,3	172 ± 10	24,1 ± 1,4	40,9 ± 2,5	8,6 ± 0,5	-7,5	88,4	55,63	1,76	1,8	34,3
TF9	4,19 ± 0,25	45 ± 3	370 ± 22	50 ± 3	136 ± 8	390 ± 23	35,9 ± 2,2	n.m.	21,6 ± 1,3	37,4 ± 2,2	8,1 ± 0,5	-9,0	92,2	51,55	1,72	0,7	39,1
TF10	4,91 ± 0,29	53 ± 3	398 ± 24	57 ± 3	154 ± 9	447 ± 27	40,1 ± 2,4	167 ± 10	23,9 ± 1,4	38,8 ± 2,3	8,5 ± 0,5	-11,0	86,9	57,20	2,05	1,1	36,7
TF11	5,00 ± 0,30	49 ± 3	415 ± 25	52 ± 3	148 ± 9	432 ± 26	35,6 ± 2,1	179 ± 11	23,6 ± 1,4	40,0 ± 2,4	8,7 ± 0,5	-13,0	85,8	52,96	1,91	0,2	35,8
TF12	4,83 ± 0,29	44 ± 3	416 ± 25	49 ± 3	141 ± 8	411 ± 25	34,5 ± 2,1	166 ± 10	20,6 ± 1,2	35,3 ± 2,1	7,7 ± 0,5	-15,0	79,4	48,28	1,81	2,7	31,6
TF13	4,34 ± 0,26	43 ± 3	407 ± 24	48 ± 3	134 ± 8	387 ± 23	28,4 ± 1,7	163 ± 10	17,0 ± 1,0	27,8 ± 1,7	6,4 ± 0,4	-17,0	83,7	46,44	1,72	1,1	31,3
TF14	5,00 ± 0,30	50 ± 3	427 ± 26	57 ± 3	147 ± 9	431 ± 26	34,8 ± 2,1	189 ± 11	24,9 ± 1,5	42,9 ± 2,6	9,2 ± 0,6	-19,0	86,8	48,20	1,84	0,2	34,1
TF15	5,19 ± 0,31	60 ± 4	411 ± 25	69 ± 4	172 ± 10	487 ± 29	42,3 ± 2,5	176 ± 11	26,3 ± 1,6	44,1 ± 2,6	9,2 ± 0,6	-21,0	88,5	38,36	2,40	1,7	33,7
TF16	5,25 ± 0,32	67 ± 4	382 ± 23	74 ± 4	181 ± 11	509 ± 31	48,8 ± 2,9	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	-23,0	91,2	41,79	2,50	2,0	45,3

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE LA PHASE PARTICULAIRE DE LA CAROTTE "SDSAVR95"

point	PO ₄ ³⁻ (mg/g)	V (µg/g)	Sr (mg/g)	Cr (µg/g)	Zn (µg/g)	Mn (µg/g)	Cu (µg/g)	Ca (mg/g)	Fe (mg/g)	Al (mg/g)	Mg (mg/g)	Prof. (cm)	% < 68 µm	% eau	% Corg	AVS (µmolS/g)	CRS (µmolS/g)
SDS1	2,81 ± 0,17	38 ± 2	0,37 ± 0,02	37 ± 2	110 ± 7	328 ± 20	17,4 ± 1,0	121 ± 7	12,7 ± 0,8	23,3 ± 1,4	6,06 ± 0,36	-0,50	83,9	56,30	1,00	n.d.	32,2
SDS2	2,38 ± 0,14	36 ± 2	0,28 ± 0,02	29 ± 2	85 ± 5	267 ± 16	12,5 ± 0,8	90 ± 5	11,5 ± 0,7	22,0 ± 1,3	5,97 ± 0,36	-1,50	90,3	55,40	0,78	n.d.	28,6
SDS3	2,13 ± 0,13	34 ± 2	0,32 ± 0,02	31 ± 2	81 ± 5	279 ± 17	14,2 ± 0,9	106 ± 6	10,8 ± 0,6	20,9 ± 1,3	5,66 ± 0,34	-2,50	88,8	54,40	0,76	1,70	25,5
SDS4	2,77 ± 0,17	40 ± 2	0,34 ± 0,02	40 ± 2	108 ± 6	317 ± 19	20,3 ± 1,2	113 ± 7	13,0 ± 0,8	24,2 ± 1,4	6,15 ± 0,37	-3,50	86,6	57,70	1,01	2,00	24,6
SDS5	2,73 ± 0,16	38 ± 2	0,30 ± 0,02	36 ± 2	96 ± 6	274 ± 16	21,6 ± 1,3	117 ± 7	14,3 ± 0,9	26,0 ± 1,6	6,46 ± 0,39	-4,50	92,3	59,00	1,03	0,40	29,2
SDS6	3,33 ± 0,20	47 ± 3	0,31 ± 0,02	43 ± 3	122 ± 7	336 ± 20	25,1 ± 1,5	102 ± 6	15,4 ± 0,9	25,7 ± 1,5	6,73 ± 0,40	-5,50	88,7	59,90	1,10	1,40	36,8
SDS7	3,44 ± 0,21	50 ± 3	0,34 ± 0,02	48 ± 3	148 ± 9	357 ± 21	27,2 ± 1,6	116 ± 7	16,3 ± 1,0	28,7 ± 1,7	6,78 ± 0,41	-6,50	91,4	62,40	1,22	0,70	35,1
SDS8	2,81 ± 0,17	41 ± 2	0,33 ± 0,02	39 ± 2	105 ± 6	305 ± 18	18,8 ± 1,1	124 ± 7	13,5 ± 0,8	24,4 ± 1,5	6,30 ± 0,38	-7,50	88,6	57,10	1,04	1,20	29,9
SDS9	3,49 ± 0,21	50 ± 3	0,36 ± 0,02	46 ± 3	121 ± 7	326 ± 20	26,7 ± 1,6	120 ± 7	15,4 ± 0,9	28,1 ± 1,7	6,68 ± 0,40	-8,50	92,6	61,80	1,43	1,30	37,6
SDS10	3,26 ± 0,20	50 ± 3	0,32 ± 0,02	44 ± 3	127 ± 8	316 ± 19	28,5 ± 1,7	122 ± 7	16,9 ± 1,0	30,3 ± 1,8	7,18 ± 0,43	-9,50	95,6	61,00	1,55	0,70	43,4

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "VASOCT93"

point	Si ($\mu\text{mol/l}$)	SO_4^{2-} (mmol/l)	Cl (mmol/l)	Ct (mmol/l)	Mn ($\mu\text{mol/l}$)	Fe ($\mu\text{mol/l}$)	prof. (cm)
VAS 1	64	18,7	366	4,12	29,1	nd	-0,75
VAS 2	158	17,9	361	4,32	50,2	18,8	-2,25
VAS 3	365	17,7	256	3,89	32,0	87,6	-3,75
VAS 4	436	16,6	389	4,58	33,7	12,4	-5,25
VAS 5	536	16,0	332	4,57	37,1	42,4	-6,75
VAS 6	564	15,8	344	7,50	43,3	69,8	-8,25
VAS 7	440	16,0	349	nm	37,7	4,8	-9,75
VAS 8	nm	nm	nm	nm	nm	nm	-11,25
VAS 9	nm	nm	nm	nm	nm	nm	-12,75
VAS 10	nm	nm	nm	nm	nm	nm	-14,25
VAS 11	nm	nm	nm	nm	nm	nm	-15,75
VAS 12	269	12,2	346	nm	36,2	1,3	-17,25
VAS 13	440	13,4	377	15,10	40,2	3,0	-18,75
VAS 14	497	13,5	355	15,70	43,1	1,8	-20,25
VAS 15	500	13,9	431	16,20	46,6	1,3	-21,75

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "NORMAI94"

point	Mg (mmol/l)	Sr (μ mol/l)	Ca (mmol/l)	Si (μ mol/l)	B (μ mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	F (μ mol/l)	Cl (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (μ mol/l)	PO ₄ ³⁻ (μ mol/l)	Ct (mmol/l)	Mn (μ mol/l)	Fe (μ mol/l)	prof. (cm)
N 1	23,7	38,3	6,59	118	196	13,40	nm	228	21	15	7,57	66,4	147,5	-0,75
N 2	23,4	38,3	6,59	305	203	14,00	nm	222	26	74	5,85	35,5	175,1	-2,25
N 3	24,0	41,9	7,46	441	210	14,04	nm	214	26	63	5,21	28,0	139,1	-3,75
N 4	21,4	38,0	6,71	495	191	12,03	nm	214	29	83	5,55	25,4	121,6	-5,25
N 5	18,4	32,1	5,51	451	158	9,59	nm	200	13	nm	6,46	22,1	49,8	-7,00
N 6	16,5	27,7	4,64	526	154	6,34	nm	176	16	359	9,37	14,4	7,5	-9,00
N 7	19,6	32,8	5,41	737	205	6,66	nm	175	18	276	11,37	14,9	2,9	-11,00
N 8	25,3	36,0	nm	997	275	5,18	nm	168	19	nm	14,95	12,2	6,1	-13,00
N 9	15,1	26,9	4,17	786	241	2,22	nm	176	20	nm	15,44	10,9	3,6	-15,00
N 10	23,9	nm	nm	1323	399	2,13	nm	186	11	nm	18,46	10,0	5,2	-17,00
N 11	14,9	26,0	3,77	805	229	0,88	nm	190	15	372	24,64	10,7	6,4	-19,00
N 12	17,0	30,9	4,74	877	277	0,20	nm	206	10	nm	24,47	11,3	3,6	-21,00
N 13	22,1	39,3	5,84	1093	332	0,10	nm	218	43	397	26,05	15,9	4,5	-23,00
N 14	20,9	36,2	5,51	879	296	0,10	nm	234	18	371	24,33	22,8	27,2	-25,00

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "NORFEV95"

point	Mg (mmol/l)	Sr (μ mol/l)	Ca (mmol/l)	Si (μ mol/l)	B (μ mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	F (μ mol/l)	Cl (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (μ mol/l)	PO ₄ ³⁻ (μ mol/l)	Ct (mmol/l)	Mn (μ mol/l)	Fe (μ mol/l)	prof. (cm)
Fond	6,75	12,8	2,92	136	60	4,12	6	70	102	2	2,68	1,8	0,1	1,00
Surn	7,56	13,4	3,09	134	66	4,54	19	71	104	1	2,85	0,6	1,3	0,00
NF 1	nm	nm	nm	172	137	7,96	18	118	173	13	3,39	11,1	5,8	-0,50
NF 2	12,71	21,7	3,89	187	143	8,85	49	146	215	26	2,71	17,7	5,9	-1,50
NF 3	12,14	21,0	3,69	188	136	8,17	36	147	217	28	2,67	15,5	0,8	-2,50
NF 4	11,31	18,5	nm	211	147	8,04	47	142	211	37	2,70	13,1	1,2	-3,50
NF 5	10,62	17,2	2,84	367	160	7,93	41	140	205	207	3,26	17,5	2,4	-4,50
NF 6	11,31	17,7	2,79	385	177	8,89	79	145	214	166	3,67	16,6	1,4	-5,50
NF 7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	9,3	-6,50
NF 8	12,34	nm	nm	470	188	10,16	62	172	252	276	3,83	19,3	1,0	-7,50
NF 9	nm	nm	nm	550	212	11,75	82	192	284	352	3,83	21,5	2,8	-8,75
NF 10	14,89	24,2	3,79	531	204	11,65	67	208	304	422	3,64	23,8	0,8	-10,25
NF 11	16,58	nm	nm	548	208	12,28	63	229	341	451	nm	24,9	4,5	-11,75
NF 12	17,61	30,1	nm	486	200	13,02	71	238	352	276	3,74	22,4	0,9	-13,25
NF 13	19,42	34,0	5,41	577	229	13,92	58	248	364	499	3,78	26,8	4,9	-15,00
NF 14	19,42	34,5	5,49	509	186	13,32	75	260	383	375	3,78	21,1	1,9	-17,00
NF 15	19,13	37,5	6,16	394	191	14,20	91	280	414	192	3,11	19,3	0,9	-19,00
NF 16	19,26	37,1	nm	381	179	14,29	73	270	403	225	3,52	16,5	0,6	-21,00

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "TANFEV95"

point	Mg (mmol/l)	Sr (μ mol/l)	Ca (mmol/l)	Si (μ mol/l)	B (μ mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	F (μ mol/l)	Cl (mmol/l)	NO ₃ ⁻ (μ mol/l)	PO ₄ ³⁻ (μ mol/l)	Ct (mmol/l)	Mn (μ mol/l)	Fe (μ mol/l)	prof. (cm)
Fond	1,81	5,4	2,32	147	17,6	1,25	56	16,7	327	nd	2,82	1	1	0,00
TF 1	2,30	9,6	nm	389	17,6	0,39	nd	18,4	30	31,1	10,60	32	13	-0,50
TF 2	2,06	11,6	nm	436	10,2	0,03	nd	13,9	nd	0,9	12,96	62	150	-1,50
TF 3	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	14,6	nd	nd	10,24	72	175	-2,50
TF 4	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	20,1	nd	nd	16,77	80	314	-3,50
TF 5	3,37	13,5	6,19	445	27,7	0,04	nd	26,6	nd	3,8	15,89	57	188	-4,50
TF 6	nm	nm	nm	nm	nm	nm	9	31,7	18	34,0	12,49	46	192	-5,50
TF 7	4,24	15,1	nm	400	45,3	0,17	16	32,6	36	25,3	13,96	28	51	-6,50
TF 8	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	37,7	32	27,6	15,10	35	111	-7,50
TF 9	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	42,0	nd	19,6	11,53	34	151	-9,00
TF 10	5,23	18,0	5,41	383	66,6	1,08	nd	44,8	33	33,3	15,92	28	14	-11,00
TF 11	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	nd	nd	nd	nm	26	67	-13,00
TF 12	5,35	20,9	5,59	479	59,2	0,09	nd	46,8	nd	26,3	16,62	23	6	-15,00
TF 13	5,27	18,8	4,74	435	55,5	0,19	nd	47,0	30	29,4	15,34	21	4	-17,00
TF 14	5,43	18,7	4,74	403	65,7	1,03	9	48,0	52	20,7	13,03	26	6	-19,00
TF 15	5,68	19,3	5,04	388	72,1	1,73	nd	47,1	52	nd	16,86	31	15	-21,00
TF 16	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nd	nd	nd	nd	11,76	27	6	-23,00

nm : non mesuré

nd : non détecté

RESULTATS D'ANALYSE DE L'EAU INTERSTITIELLE DE LA CAROTTE "SDSAVR95"

point	Mg (mmol/l)	Sr (μ mol/l)	Ca (mmol/l)	Si (μ mol/l)	B (μ mol/l)	SO ₄ ²⁻ (mmol/l)	K (mmol/l)	Cl (mmol/l)	Ct (mmol/l)	Mn (μ mol/l)	Fe (μ mol/l)	prof. (cm)
Fond	37,7	59,3	7,46	23	312	23,0	6,62	492	2,30	nd	nd	1,00
Surn	31,3	59,3	6,19	36	265	18,8	5,29	428	2,60	nd	nd	0,00
SDS 1	38,1	60,3	7,51	131	336	22,3	5,27	470	3,66	67,0	99	-0,50
SDS 2	38,1	61,3	7,69	130	315	23,0	6,22	496	3,97	57,0	132	-1,50
SDS 3	43,7	nm	nm	147	340	24,0	6,24	496	4,66	74,1	93	-2,50
SDS 4	41,3	63,9	8,06	181	333	25,7	6,27	501	6,02	95,6	362	-3,50
SDS 5	42,0	67,7	8,23	218	373	24,8	6,29	499	8,43	104,1	502	-4,50
SDS 6	39,9	67,1	8,08	213	338	21,7	6,32	501	11,23	120,7	707	-5,50
SDS 7	41,0	63,6	nm	223	348	21,8	6,34	513	13,18	112,3	689	-6,50
SDS 8	40,3	67,2	nm	224	364	22,3	6,37	515	13,11	86,6	461	-7,50
SDS 9	54,1	86,7	10,06	225	501	27,6	6,39	507	nm	83,7	267	-8,50
SDS 10	47,5	84,9	9,78	239	413	24,2	6,42	521	13,62	91,7	400	-9,50

nm : non mesuré

nd : non détecté

TABLE

DES

MATIERES

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<u>CHAPITRE 1 : LA DIAGENESE PRECOCE : GENERALITES</u>	
ET CONTRAINTES METHODOLOGIQUES.....	3
INTRODUCTION.....	5
1. GENERALITES	6
1.1 LE MILIEU NATUREL	6
1.2 IMPORTANCE DU COMPARTIMENT SEDIMENTAIRE.....	8
1.3 DIAGENESE PRECOCE, PHENOMENES GENERAUX	10
<i>1.3.1 Principales difficultés conceptuelles.....</i>	<i>10</i>
<i>1.3.2 Processus fondamentaux de la diagenèse précoce.....</i>	<i>11</i>
1.3.2.1 Le carbone organique.....	13
1.3.2.2 L'oxygène.....	14
1.3.2.3 Nitrates, nitrites et ammonium.....	15
1.3.2.4 Le manganèse	16
1.3.2.5 Le fer.....	16
1.3.2.6 Le soufre	17
1.4 CONTRAINTES METHODOLOGIQUES INHERENTES A L'ETUDE DE LA DIAGENESE	19
2. ACQUISITION D'ECHANTILLONS	21
2.1 ARTEFACTS LIES AU PRELEVEMENT ET A L'EXTRACTION DES EAUX INTERSTITIELLES.....	21
<i>2.1.1 Problèmes liés au mélange.....</i>	<i>21</i>
<i>2.1.2 Problèmes liés au ruissellement et à l'évaporation.</i>	<i>21</i>
<i>2.1.3 Artefacts liés à la pression et à la température.....</i>	<i>22</i>
<i>2.1.4 Artefacts liés à l'oxydation.....</i>	<i>22</i>
<i>2.1.5 Problèmes de contamination.....</i>	<i>22</i>

2.2 TECHNIQUES DE SEPARATION EAUX INTERSTITIELLES - SEDIMENT.....	23
2.3 PRELEVEMENTS	24
2.3.1 Carottage.....	24
2.3.2 Extraction des eaux interstitielles	25
3. TECHNIQUES D'ANALYSES.....	27
3.1 ANALYSES <i>IN SITU</i>	27
3.1.1 Potentiel et pH.....	27
3.1.2 Oxygène.....	27
3.2 ANALYSE DE LA PHASE DISSOUE.....	28
3.2.1 Le fer et le manganèse.....	28
3.2.2 Analyse des chlorures, des nitrates, des phosphates et des sulfates	29
3.2.3 Analyse du calcium, du strontium, du magnésium, du silicium et du bore.....	30
3.2.4 Détermination du carbone inorganique total (C_T) à partir de l'alcalinité.....	30
3.3 SEDIMENTS.....	35
3.3.1 Teneur en eau.....	35
3.3.2 Granulométrie.....	35
3.3.3 Carbone organique	35
3.3.4 Minéralogie des argiles.....	36
3.3.5 Analyse des métaux.....	36
3.3.6 Analyse des sulfures.....	37
4. CADRE DE L'ETUDE.....	40
4.1 CADRE GEOGRAPHIQUE	40
4.2 CARACTERISTIQUES HYDRODYNAMIQUES	41
4.3 DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE	43
CONCLUSION	45
<u>CHAPITRE 2 : CARACTERISATION CHIMIQUE DES</u>	
SEDIMENTS ET DE L'EAU INTERSTITIELLE	47
INTRODUCTION.....	49

1. ETUDE DE CAROTTES SEDIMENTAIRES	50
1.1 PRELEVEMENTS	50
1.1.1 Localisation géographique.....	50
1.1.2 Conditions hydrodynamiques.....	52
1.2 PRINCIPALES CARACTERISTIQUES SEDIMENTOLOGIQUES	52
1.2.1 Minéralogie des argiles.....	53
1.2.2 Granulométrie.....	53
1.2.3 Teneur en eau.....	54
1.2.4 Aluminium	55
1.2.5 Carbone Organique Total (C.O.T.).....	56
1.2.6 Carbonates	57
1.2.7 Conclusion de l'étude des caractéristiques générales de la phase solide	58
1.3 LES METAUX DANS LA PHASE SOLIDE.....	58
1.4 EVOLUTION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES.....	65
1.4.1 Oxygène dissous	65
1.4.2 Potentiel	67
1.4.3 Variation du pH.....	68
1.5 CONCLUSION	70
2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EAU INTERSTITIELLE	71
2.1 ELEMENTS MAJEURS	71
2.1.1 Chlorures.....	71
2.1.2 Calcium, magnésium, strontium.....	74
2.1.2.1 Résultats.....	74
2.1.2.2 Discussion.....	75
2.2 LE MANGANESE ET LE FER	77
2.2.1 Evolution des concentrations en manganèse dissous en fonction de la profondeur....	77
2.2.2.1 Résultats.....	77
2.2.2.2 Conséquences de l'allure des profils de concentration observés sur le contrôle de la solubilité du manganèse.....	79
2.2.2 Evolution des concentrations en fer dissous en fonction de la profondeur	81
2.2.2.1 Résultats.....	81

2.2.2.2 Allure des profils de concentration.....	83
2.2.3 Conclusion.....	84
2.3 AUTRES ELEMENTS AFFECTES PAR LA DIAGENESE	84
2.3.1 Les sulfates.....	84
2.3.2 Le carbone inorganique dissous	85
2.3.3 Les phosphates et les silicates.....	87
2.4 CONCLUSION DE L'ETUDE DES EAUX INTERSTITIELLES	88
3. ECHANGES A L'INTERFACE EAU -SEDIMENT	90
3.1 METHODE DE CALCUL.....	90
3.1.1 Flux de composés à l'état particulaire.....	90
3.1.2 Flux de composés à l'état dissous.....	91
3.1.2.1 Flux advectif.....	91
3.1.2.2 Flux diffusif	92
3.2 IMPORTANCE DES FLUX DE METAUX DISSOUS	93
3.2.1 Calcul du flux induit par la diffusion moléculaire.....	93
3.2.1.1 Expression mathématique.....	93
3.2.1.2 Application au cas du fer et du manganèse.....	94
3.2.2 Flux induit par la dilution des eaux interstitielles lors de processus d'érosion.....	95
3.2.3 Comparaison entre le flux diffusif et le flux lié à l'érosion.....	96
3.3 ESTIMATION DE L'IMPACT DU SEDIMENT SUR LA COLONNE D'EAU	97
3.4 CONCLUSION DE L'ESTIMATION DES FLUX DE FER ET DE MANGANESE A L'INTERFACE EAU- SEDIMENT	98
CONCLUSION	100

<u>CHAPITRE 3 : EQUILIBRES EAU INTERSTITIELLE-PHASE</u>	
SOLIDE.....	101
INTRODUCTION.....	103
1. SOLUBILITE DU FER ET DU MANGANESE DANS LES EAUX	
INTERSTITIELLES.....	104
1.1 GENERALITES SUR LES EQUILIBRES EN SOLUTION	104

1.1.1	<i>Expression de la constante de solubilité d'un composé</i>	104
1.1.2	<i>Calcul du coefficient d'activité d'une espèce dissoute</i>	105
1.2	CALCUL DE L'ACTIVITE DES ESPECES LIBRES	106
1.2.1	<i>Principe</i>	106
1.2.2	<i>Résultats</i>	108
1.3	SATURATION DES EAUX INTERSTITIELLES	109
1.3.1	<i>Principe du calcul</i>	109
1.3.2	<i>Minéraux susceptibles de se former dans les sédiments</i>	110
1.3.3	<i>Application aux carottes prélevées</i>	111
1.3.3.1	Les carbonates	111
1.3.3.2	Les phosphates	113
1.3.3.3	Commentaire sur les valeurs de sursaturation rencontrées	115
1.3.4	<i>Discussion sur les phases susceptibles de contrôler la solubilité du fer et du manganèse dans les eaux interstitielles</i>	117
1.3.4.1	Cas du manganèse	117
1.3.4.2	Cas du fer	118
1.4	CONCLUSION	118
2.	LES SULFURES PARTICULAIRES	120
2.1	RESULTATS	120
2.1.1	<i>Niveaux de concentration</i>	120
2.1.2	<i>Evolutions en fonction de la profondeur</i>	123
2.1.3	<i>Importance relative de chaque fraction</i>	123
2.2	DISCUSSION	124
2.2.1	<i>Formation des sulfures de fer</i>	124
2.2.2	<i>Conséquences sur la répartition AVS-CRS observée</i>	125
2.2.3	<i>Relation carbone-soufre</i>	127
2.2.3.1	Principe	127
2.2.3.2	Application aux sédiments de l'estuaire	128
2.2.3.3	Mise en évidence de comportements particuliers	131
2.2.4	<i>Conséquences sur les niveaux de concentration observés</i>	132
2.2.5	<i>Influence que vont avoir ces phénomènes sur le comportement de métaux traces</i>	135

CONCLUSION	137
------------------	-----

CHAPITRE 4 : MECANISMES REACTIONNELS ET FORMATION DE MINERAUX AUTHIGENES..... 141

INTRODUCTION.....	143
-------------------	-----

1. MECANISMES REACTIONNELS..... 144

1.1 REDUCTION DES SULFATES ET TAUX DE SEDIMENTATION	144
---	-----

1.1.1 <i>Constatations</i>	144
----------------------------------	-----

1.1.2 <i>Principe de la méthode et application à la carotte Normai94</i>	146
--	-----

1.2 RELATION SULFATE CARBONATE	148
--------------------------------------	-----

1.3 CONCLUSION	151
----------------------	-----

2. MISE EN EVIDENCE DE LA PRECIPITATION DE PHASES REDUITES 152

2.1 TECHNIQUE DES EXTRACTIONS SEQUENTIELLES	152
---	-----

2.1.1 <i>Problèmes conceptuels propre à l'étude de sédiments réducteurs</i>	152
---	-----

2.1.1.1 Choix d'un protocole.....	152
-----------------------------------	-----

2.1.1.2 Problèmes liés à l'oxydation	154
--	-----

2.1.2 <i>Application à la carotte Normai94</i>	156
--	-----

2.1.2.1 Evolution de la répartition du fer.....	156
---	-----

2.1.2.2 Evolution de la répartition du manganèse.....	157
---	-----

2.1.3 <i>Conclusion</i>	160
-------------------------------	-----

2.2 RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE).....	161
--	-----

2.2.1 <i>Principe</i>	161
-----------------------------	-----

2.2.2 <i>Cas du manganèse</i>	162
-------------------------------------	-----

2.2.3 <i>Application aux sédiments</i>	163
--	-----

2.2.3.1 Observation.....	163
--------------------------	-----

2.2.3.2 Conclusion	165
--------------------------	-----

2.3 SPECTROMETRIE MÖSSBAUER (SM).....	166
---------------------------------------	-----

2.3.1 <i>Notions théoriques</i>	166
---------------------------------------	-----

2.3.2 <i>Applications à l'étude de sédiments</i>	167
--	-----

2.3.2.1 Analyse à température ambiante.....	167
---	-----

2.3.2.2 Analyses à basse température	170
2.3.3 Conclusions	174
2.4 MICROANALYSE ELEMENTAIRE	175
2.4.1 Principe de fonctionnement.....	175
2.4.2 Application	175
2.5 MICROANALYSE MOLECULAIRE	176
2.5.1 Principe de la microspectrométrie Raman confocale.....	176
2.5.2 Application aux sédiments.....	177
2.5.2.1 Analyse ponctuelle.....	177
2.5.2.2 Imagerie Raman.....	181
2.5.3 Conclusion.....	185
CONCLUSION	186
CONCLUSION GENERALE.....	187
BIBLIOGRAPHIE	193
ANNEXES.....	229
TABLE DES MATIERES.....	243
Liste des tableaux.....	251
Liste des figures	253

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1. Eléments affectés par les cycles de différentes phases supports. (d'après Santschi *et al.*, 1990).

Tableau I-2. Energies libres standards de quelques réactions bactériennes (d'après Latimer, 1952 ; Berner, 1971).

Tableau I-3. Analyses de standards certifiés (4 attaques par standard).

Tableau I-4. Résultats comparés de l'analyse du soufre présent dans la pyrite.

Tableau II-1. Principales caractéristiques des points de prélèvement.

Tableau II-2. Valeurs des flux diffusifs d'oxygène (J_d) exprimés en $\text{mmol.m}^{-2}\text{J}^{-1}$.

Tableau II-3. Valeurs des différents coefficients de corrélation (en gras corrélation hautement significative).

Tableau II-4. Concentrations maximales en manganèse et valeurs asymptotiques couramment rencontrées dans les eaux interstitielles.

Tableau II-5. Concentrations maximales en fer couramment rencontrées dans les eaux interstitielles.

Tableau II-6. Valeurs des différents coefficients de corrélation (en gras corrélation significative).

Tableau II-7. Flux induits par la diffusion moléculaire (D_o en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ et J en $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$).

Tableau II-8. Apports relatifs comparés en fer et en manganèse du fleuve et du sédiment.

Tableau III-1. Constantes de stabilité des différents complexes pris en compte (^a) Byrne *et al.*, 1988 ; ^b) Michard, 1989 ; ^c) Morel, 1983).

Tableau III-2. Valeurs des différentes constantes de solubilité utilisées.

Tableau IV-1. Comparaison entre les taux de sédimentations mesurés et calculés (valeurs en cm.an^{-1}). ^{a)} Latouche (1971), ^{b)} Rapin (1980), ^{c)} Guerzoni *et al.* (1984); Frignani and Langone (1991).

Tableau IV-2. Valeurs correspondant au paramètres SM des spectres de différents niveaux de la carotte Normai94 (spectres enregistrés à 4°K).

LISTE DES FIGURES

Figure I-1. Décomposition schématique du milieu naturel en différents sous systèmes (Salomon and Förstner, 1984).

Figure I-2. Principaux processus contrôlant la répartition d'un composé dans le milieu aquatique (Sigg *et al.*, 1992).

Figure I-3. Evolution d'un paramètre avec la profondeur ; (a) pas de diagenèse, (b) influence de la diagenèse (Berner, 1980).

Figure I-4. Séquence des réducteurs successifs utilisés durant l'oxydation du carbone organique.

Figure I-5. Représentation schématique des transformations affectant le carbone organique après son dépôt (Berner, 1980).

Figure I-6. Cycle de l'azote à l'interface eau-sédiment (Santschi *et al.*, 1990).

Figure I-7. Processus de formation de la pyrite (Berner, 1972).

Figure I-8. Dispositif permettant le découpage de carottes sédimentaires sous atmosphère inerte.

Figure I-9. Vue en coupe de l'extrémité réactive de l'électrode à oxygène

Figure I-10. Comparaison des analyses de sulfates réalisées par chromatographie ionique et par torche à plasma.

Figure I-11. Limite de l'intrusion saline et de la marée dynamique (Ouddane, 1990).

Figure I-12. Carte bathymétrique de l'estuaire de la Seine (Marin, 1988).

Figure I-13. Variation du débit fluvial mesuré à Poses de 1993 à 1995.

Figure II-1. Localisation des différents points de prélèvement.

Figure II-2. Evolution du pourcentage de fraction fine et de la teneur en eau.

Figure II-3. Evolutions des teneurs en aluminium particulaire et en COT.

Figure II-4. Teneurs en carbonates.

Figure II-5. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Vasoct93.

Figure II-6. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Normai94.

Figure II-7. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Norfev95.

Figure II-8. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Tanfev95.

Figure II-9. Profils de concentration des éléments particuliers de la carotte Sdsavr95.

Figure II-10. Variations des concentrations en oxygène dissous en fonction de la profondeur.

Figure II-11. Variations du potentiel en fonction de la profondeur.

Figure II-12. Variations du pH en fonction de la profondeur pour l'ensemble des carottes.

Figure II-13. Calcul de la variation de pH liée à la consommation de l'oxygène pour différentes vitesses de déposition (ω) (Boudreau et Canfield, 1993).

Figure II-14. Calcul de la variation de pH liée à la consommation de l'oxygène en tenant compte de la précipitation de sulfures (Boudreau et Canfield, 1993).

Figure II-15. Evolution des concentrations en chlorure en fonction de la profondeur.

Figure II-16. Evolution des concentrations normalisées en calcium et en magnésium en fonction de la profondeur.

Figure II-17. Evolution des concentrations normalisées en strontium en fonction de la profondeur.

Figure II-18. Evolutions des concentrations en manganèse dissous dans les eaux interstitielles.

Figure II-19. Evolutions des concentrations en fer dissous dans les eaux interstitielles en fonction de la profondeur (discontinuité de l'échelle de l'axe des abscisses entre 400 et 800 $\mu\text{mol.l}^{-1}$).

Figure II-20. Evolution des concentrations en sulfates (normalisées) et des concentrations en carbone inorganique total (C_i) en fonction de la profondeur.

Figure II-21. Evolutions des concentrations en phosphate et en silicates avec la profondeur.

Figure II-22. Estimation des zones où les dépôts de vases sont relativement persistants (d'après P. Lesueur).

Figure III-1. Pourcentage de manganèse et de fer total impliqué dans la formation de chaque complexe.

Figure III-2. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la rhodochrosite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(K_s) = -9.47$ et -11.24).

Figure III-3. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la sidérite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(K_s) = -9.9$ et -10.7).

Figure III-4. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la reddingite en fonction de la profondeur (comparaison avec la constante de solubilité $\log_{10}(K_s) = -31.2$).

Figure III-5. Saturation des eaux interstitielles par rapport à la vivianite en fonction de la profondeur (comparaison avec les valeurs extrêmes rencontrées dans la littérature $\log_{10}(K_s) = -33.5$ et -36).

Figure III-6. Evolution des concentrations en sulfures présents dans les carottes Normai94 et Norfev95 en fonction de la profondeur (AVS : sulfures volatils en milieu acide ; CRS : sulfures réductibles au Cr^{2+}).

Figure III-7. Evolution des concentrations en sulfures présents dans les carottes Tanfev95 et Sdsavr95 en fonction de la profondeur (AVS : sulfures volatils en milieu acide ; CRS : sulfures réductibles au Cr^{2+}).

Figure III-8. Relations entre sulfures et carbone organique pour des sédiments d'eau douce et des sédiments marins (Berner, 1984).

Figure III-9. Pourcentage de sulfures formés en fonction du pourcentage de carbone organique.

Figure III-10. Evolution du rapport massique C/S en fonction de la profondeur.

Figure III-11. Représentation schématique des différents facteurs influençant la valeur du rapport C/S (d'après Morse and Berner, 1995).

Figure IV-1. Evolution des concentrations en sulfates (non normalisées) en fonction de la profondeur.

Figure IV-2. Relation log-log entre le taux de sédimentation et le gradient de concentration en sulfate dans les eaux interstitielles (d'après Berner, 1978).

Figure IV-3. Evolution de ΔC_t en fonction de $-\Delta SO_4^{2-}$.

Figure IV-4. Représentation schématique du protocole d'extractions séquentielles appliqué aux sédiments de la Seine (adapté de Tessier *et al.*, 1979).

Figure IV-5. Comparaison des résultats d'extractions séquentielles (en % de métal total) effectuées à l'air libre et sous azote. **a)** cas du fer **b)** cas du manganèse

Figure IV-6. Spéciation du fer (**a**) et du manganèse (**b**) dans les sédiments de la carotte Normai94 (Pourcentage de métal total extrait lors de chaque attaque en fonction de la profondeur et rappel de la valeur moyenne obtenue sur les MES prélevée dans l'estuaire).

Figure IV-7. Spéciation du fer (**a**) et du manganèse (**b**) dans les sédiments de la carotte Normai94 (Pourcentage de métal non résiduel extrait lors de chaque attaque en fonction de la profondeur et rappel de la valeur moyenne obtenue sur les MES prélevée dans l'estuaire).

Figure IV-8. Spectres RPE obtenus pour des MES et les différents niveaux de la carotte Normai94.

Figure IV-9. Spectres Mössbauer de MES et de sédiments correspondant à différents niveaux de la carotte Normai94 (enregistrements réalisés à température ambiante).

Figure IV-10. Spectres Mössbauer de sédiments correspondant à différents niveaux de la carotte Normai94 (enregistrement à 4°K).

Figure IV-11. Spectres Mössbauer d'un échantillon de la carotte Normai94 (profondeur 20-22 cm) avant (a) et après traitement à pH 5 (b) (enregistrement à 15°K).

Figure IV-12. Représentation schématique d'un système optique confocal utilisé en imagerie Raman (Sharonov *et al.*, 1994).

Figure IV-13. Image optique d'un échantillon de la carotte Normai94, avec a) l'objectif UTK 50 (Leitz) et b) l'objectif x 80 (Olympus).

Figure IV-14. Mise en évidence de la présence de sulfure de fer dans un échantillon de la carotte Normai94. A) Grain de sulfure dans son état initial B) après 30 s d'exposition au faisceau laser C) une exposition prolongée conduit à la dégradation de la particule. a) évolution des spectres correspondant aux trois états précédents. b) spectres d'échantillons de référence 1. Soufre ; 2. Pyrite ; 3. quartz ; 4. FeS amorphe ; 5. FeOOH synthétique ; 6. Calcite naturelle.

Figure IV-15. Image vidéo (en haut) et image Raman (photo du bas) d'une zone reconstituée à partir de 3 raies principales (voir texte).

Figure IV-16. Image vidéo a) et image Raman reconstituée b) d'une zone d'un échantillon de sédiment de la carotte Normai94 (voir texte)

SUMMARY

In an aquatic environment, numerous chemical species are transported with the help of suspended particles adsorbed on support phases such as iron and manganese oxides. After being deposited, this particulate matter is able to be affected by early diagenetic processes, which can change the solid solution distribution of iron, manganese and other compounds.

Sediment cores were taken along the Seine River estuary (Northern France). They were sliced and treated under nitrogen atmosphere thus allowing us to study pore water and solid phases separately. Our results show that anoxic conditions take place just below the sediment-water interface and contribute to the considerable increase of iron and manganese concentrations in pore water. After attaining a maximum, these concentrations decrease with depth, as a result of reduced mineral formation.

In this work, we have focussed our intention on manganese reactivity during early diagenetic processes. Both chemical sequential extraction steps (under oxygen-free conditions) and spectroscopic techniques were used to confirm thermodynamic calculation predictions of the pore water saturation state. It allows us to identify mineral phase who control manganese solubility in such estuarine pore water.

In particularly high disturbed conditions such as those encountered in estuarine environments, the knowledge of the stability of newly-generated phases during erosion-deposit cycles is of great interest for the estimation of the sediment effect on the water column.

Key words : iron, manganese, pore water, early diagenesis, sediment, Seine, estuary, sulfide, carbonate.

