

N° d'ordre : 2993

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT
U.F.R. de chimie**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Gabriel BILLON
Ingénieur E.N.S.C.L.

***GEOCHIMIE DES METAUX ET DU SOUFRE
DANS LES SEDIMENTS DES ESTUAIRES
DE LA SEINE ET DE L'AUTHIE***

Soutenue le 11 octobre 2001 devant la commission d'examen :

Michel WARTEL	Professeur	Président
Willy BAEYENS	Professeur	Rapporteur
Jean-Louis REYSS	Directeur de Recherches	Rapporteur
Dominique BOUST	Chercheur IPSN	Examineur
Jack MIDDELBURG	Senior Scientist	Examineur
Valérie MOULIN	Chercheur CEA	Examineur
Baghdad OUDDANE	Maître de Conférences (HDR)	Examineur
Jean-Luc POTDEVIN	Professeur	Examineur

Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie

Résumé : L'étude de la spéciation des métaux et du soufre dans trois carottes sédimentaires de la baie d'Authie et de la vasière nord de l'estuaire de la Seine a été réalisée afin de mieux comprendre le comportement des contaminants métalliques au cours de la diagenèse précoce (qui est considérée par les géochimistes comme l'ensemble des transformations biogéochimiques ayant lieu dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire). Grâce à l'activité bactérienne dans le sédiment, le carbone organique est décomposé et parallèlement, l'oxygène, les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse puis les sulfates sont réduits. Pour notre part, nous avons pu mettre en évidence que ces réactions d'oxydoréduction induisent une redistribution des métaux au sein du sédiment par des réactions de complexation et de précipitation/redissolution qui les rendent plus ou moins réactifs. De plus, à travers notre travail concernant le marquage anthropique, nous avons montré que le sédiment peut se comporter comme un réservoir mais également comme un puits pour de nombreux polluants métalliques (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn...).

Enfin, les résultats d'analyses des eaux interstitielles et ceux issus de la spéciation du soufre dans les phases liquide et solide (au sein de laquelle sont présents des sulfures peu stables comme FeS et des composés plus réfractaires, comme la pyrite) nous ont conduit à réaliser des calculs d'équilibres thermodynamiques. Ces derniers nous ont permis de prédire et en partie de vérifier (par analyses **RX**, micro-Raman, **RPE**) la formation de phases discrètes et de solutions solides.

Mots clés : diagenèse précoce, cycle du soufre, estuaire, sédiment, métaux, calculs d'équilibres, spéciation, impact anthropique.

Metals and sulfur geochemistry in the sediments from Seine and Authie Estuaries

Abstract : Three cores from the Authie and the Seine bays have been studied in the present work. To gain information about the early diagenetic processes involved in these sedimentary media and to characterize possible associations between metallic elements and sedimentary solid phases, sulfur and metal speciations have been performed on sliced sediments.

The early diagenesis mechanisms are dominated by the bacterial oxidation of organic matter to produce finally inorganic carbon. This process is responsible for the progressive consumption of oxygen, iron and manganese oxides/hydroxides, and sulfate. Various complexation and precipitation/redissolution reactions then take place in this sedimentary medium leading to a new metal elements redistribution. Overall, our investigations have proved that these sediments behave like a scavenger and/or a source for some metallic pollutants such as Cd, Cu, Ni, Pb and Zn.

On the other hand, to predict the generation of some solid solutions and discrete solid phases in our sediments, an exhaustive study of interstitial water and sediment solids (directly on bulk sediments and on extracted phases) has been undertaken and the analytical data obtained have enabled us to perform thermodynamic calculations. In some cases, it has been shown that spectroscopic observations agree well with thermodynamic predictions.

Keywords : early diagenesis, sulfur cycle, estuary, sediment, metals, equilibrium calculations, speciation, anthropic impact.



Ecosystèmes Littoraux et Côtiers UPRESA CNRS 8013
Laboratoire de Chimie Analytique et Marine (LCAM)
USTL, Bât C8, 2^{ème} étage, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
INTRODUCTION A L'ETUDE DE LA DIAGENESE PRECOCE	3
A. LA DIAGENESE PRECOCE	4
A-I. La bioturbation	4
A-II. L'activité bactérienne	5
A-III. Les transformations chimiques	7
B. LES SITES D'ETUDE	9
B-I. La baie d'Authie	9
B-II. L'estuaire de la Seine	12
C. ECHANTILLONAGE SEDIMENTAIRE	15
D. TRAITEMENTS ET ANALYSES DES ECHANTILLONS	17
D-I. Minéralisations des sédiments	17
<i>D-I-1. Attaque totale du sédiment</i>	<i>17</i>
<i>D-I-2. Attaque de la fraction réactive</i>	<i>19</i>
<i>D-I-3. Attaques séquentielles du sédiment</i>	<i>20</i>
D-II. Dosage des métaux	28
D-III. Mesure de l'alcalinité	31
CONCLUSION	32

CHAPITRE II

LE SOUFRE DANS L'ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE 35

A. LE CYCLE DU SOUFRE DANS L'ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE 35

A-I. Présentation du soufre à l'état dissous	35
A-I-1. Mécanisme de réduction des sulfates	36
A-I-2. Présentation des sulfures	36
A-I-3. Polysulfures et soufre élémentaire	38
A-I-4. Thiosulfate et sulfite	39
A-I-5. La matière organique soufrée	39
A-II. Le soufre dans la phase solide	40
A-II-1. Mécanismes de formation des sulfures de fer	40
A-II-2. La pyrite	41
A-II-3. Facteurs de formation des sulfures de fer et de la pyrite dans les sédiments	42
A-II-4. Mécanismes de réoxydation des sulfures	44

B. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE SPECIATION DU SOUFRE DANS LES SEDIMENTS 46

B-I. Spéciation du soufre dans les eaux interstitielles	46
B-I-1. Les sulfates	46
B-I-2. Les sulfures réduits [S(-II) et S(0)]	46
B-I-3. Le soufre élémentaire	48
B-I-4. Les sulfures	48
B-I-5. Les thiosulfates et les sulfites	50
B-I-6. Le soufre organique	51
B-II. Spéciation du soufre dans les sédiments	54
B-II-1. Détermination des AVS et des CRS	54
B-II-2. Extraction de la pyrite	56
B-III. Stabilité des AVS et des CRS (Billon et al., 2001a)	61
B-III-1. Comportement au séchage et à l'oxydation par l'oxygène	61
B-III-2. Place des sulfures dans les extractions séquentielles proposées par Tessier	63

CONCLUSION 66

CHAPITRE III

DYNAMIQUE DIAGENETIQUE EN BAIE D'AUTHIE 69

A. PRESENTATION DE LA CAROTTE "AUTHIE AVAL" 69

- A-I. Les paramètres physico-chimiques 69
- A-II. Analyses chimiques de la phase solide 74
 - A-II-1. *Les métaux* 74
 - A-II-2. *Les sulfures* 77
- A-III. Analyses chimiques de l'eau interstitielle 79
 - A-III-1. *Les métaux majeurs* 79
 - A-III-2. *Les métaux mineurs* 81
 - A-III-3. *Le soufre* 84
 - A-III-4. *Les carbonates, les phosphates et les fluorures* 85

B. EQUILIBRES CHIMIQUES ENTRE LES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE 86

- B-I. Présentation du logiciel de calculs d'équilibres thermodynamiques (MINEQL⁺) 86
- B-II. Etats de saturation des eaux interstitielles 89
 - B-II-1. *Le calcium* 90
 - B-II-2. *Le magnésium* 91
 - B-II-3. *Le fer* 91
 - B-II-4. *Le manganèse* 93
 - B-II-5. *Le strontium, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc* 96
- B-III. Stabilité des solutions solides carbonatées (Billon et al., 2001d) 98

CONCLUSION 101

CHAPITRE IV

COMPARAISONS DE MECANISMES DIAGENETIQUES 103

A. PRESENTATION DES CAROTTES "AUTHIE AMONT" ET "SEINE AVAL" 103

B. MARQUAGE ANTHROPIQUE	107
C. ANALYSES DES EAUX INTERSTITIELLES	114
C-I. Carotte "Authie amont"	114
C-II. Carotte "Seine aval"	118
C-III. Etats de saturation des eaux interstitielles	120
C-IV. Mise en évidence de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles des sédiments estuariens	124
<i>C-IV-1. Présentation des colloïdes dans le milieu naturel</i>	<i>124</i>
<i>C-IV-2. Etude de l'interaction membrane/colloïde</i>	<i>126</i>
<i>C-IV-3. Etude chimique de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles du site "Authie amont"</i>	<i>129</i>
<i>C-IV-4. Caractérisation granulométrique de la fraction colloïdale</i>	<i>130</i>
<i>C-IV-5. Conclusion</i>	<i>132</i>
D. DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DU SOUFRE	133
D-I. Carotte "Authie amont"	133
D-II. Carotte "Seine aval"	135
D-III. Pyritization des métaux présents à l'état de traces (Billon et al., 2001c)	137
D-IV. Etude du soufre dans les substances humiques sédimentaires	140
<i>D-IV-1. Principe de l'analyse XPS</i>	<i>140</i>
<i>D-IV-2. Résultats</i>	<i>142</i>
<i>D-IV-3. Interprétation des spectres S_{2p}</i>	<i>143</i>
<i>D-IV-3. Interprétation des spectres N_{1s}</i>	<i>147</i>
<i>D-IV-4. Mécanisme de sulfuration des acides humiques</i>	<i>148</i>
<i>D-IV-5. Conclusion</i>	<i>149</i>
CONCLUSION	150
CONCLUSION GENERALE	153
BIBLIOGRAPHIE	157
LEXIQUE	173
TABLE DES ANNEXES	177

INTRODUCTION

Les estuaires sont des sites aux enjeux touristiques et économiques importants. De nombreuses études sur les problèmes d'hydrologie et de sédimentation ont déjà été réalisées dans le but de mieux comprendre, de préserver et d'aménager ces espaces. La pollution est également devenue un problème majeur ; en effet, une partie importante des polluants est introduite dans la colonne d'eau des fleuves et des océans (par le biais des aérosols, des rejets urbains et industriels...) avant d'être finalement accumulée au sein des sédiments estuariens. Ceux-ci deviennent alors des puits momentanés ou définitifs pour des éléments toxiques comme les métaux lourds.

C'est dans ce contexte que s'inscrit mon travail qui a pour but d'améliorer la compréhension des transformations géochimiques au sein des premiers centimètres de la colonne sédimentaire et regroupées sous le nom de diagenèse précoce. La plus importante des modifications est la minéralisation du carbone organique par l'activité bactérienne qui réduit successivement les oxydants suivants : l'oxygène, les nitrates, les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse et enfin les sulfates. Ces réactions d'oxydoréduction, catalysées en grande partie par les organismes vivants, provoquent des perturbations entre les phases liquide et solide du sédiment, ce qui entraîne la dissolution partielle ou totale de certains minéraux, la cristallisation d'autres phases et une redistribution des métaux présents à l'état de trace au sein de l'environnement sédimentaire, modifiant ainsi leur biodisponibilité et leur toxicité. Nous détaillerons d'ailleurs plus particulièrement les interactions entre les sulfures (issus de la réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices) et un certain nombre de métaux comme Cd, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn.

Le **premier chapitre** va regrouper la présentation des principaux mécanismes qui gouvernent la diagenèse précoce, ainsi que la description des deux sites d'études que sont la baie d'Authie et la vasière nord de la Seine, en mettant l'accent principalement sur leur dynamique sédimentaire. Nous aborderons ensuite en détail les techniques d'échantillonnage, de conservation et de traitement des sédiments étudiés. Nous terminerons cette partie

introductive sur la description des principales méthodes d'analyses des métaux utilisées au cours de ce travail.

Le **second chapitre** sera essentiellement consacré à l'étude du cycle du soufre dans l'environnement sédimentaire. Nous rappellerons tout d'abord les diverses formes de soufre ainsi que les réactions d'oxydoréduction mises en jeu au cours de la diagenèse précoce.

Nous détaillerons ensuite la spéciation du soufre mise au point dans les eaux interstitielles par polarographie en utilisant la technique de redissolution cathodique, pour l'analyse des sulfures, du soufre élémentaire, des thiosulfates et des sulfites. Pour ce qui concerne la phase sédimentaire, nous décrirons les extractions successives qui permettent de différencier les sulfures peu stables (**AVS**) des composés plus réfractaires comme la pyrite (**CRS**). Enfin, nous détaillerons une étude sur la stabilité des **AVS** et des **CRS** vis-à-vis de l'oxygène, du séchage et des attaques séquentielles du sédiment proposées par Tessier et al. (1979).

La suite de ce travail, regroupée au sein du **troisième chapitre**, consiste en l'analyse d'une carotte sédimentaire réalisée en baie d'Authie le 10 novembre 1998. Le dosage des éléments métalliques et des différentes formes de soufre dans les eaux interstitielles et dans la phase solide nous amènera à entreprendre des calculs d'équilibres thermodynamiques en vue d'identifier les principaux processus de précipitation et de dissolution de certaines phases ainsi que des réactions d'insertion d'éléments mineurs au sein d'autres minéraux.

Enfin, le **quatrième chapitre** va permettre de confronter le schéma diagenétique, mis en place lors de l'étude des carottes sédimentaires prélevées en baie d'Authie, à d'autres sédiments : ceux issus de l'amont de l'estuaire de l'Authie (campagne du 15 novembre 1999) et ceux prélevés sur la vasière nord de la Seine (campagne du 25 mai 1999). Nous comparerons notamment le marquage anthropique des différents sites, les réactions de précipitation/dissolution en fonction de la profondeur, la dynamique diagenétique du soufre avant de terminer par une étude concernant la matière organique soufrée sédimentaire au moyen de la technique **XPS**.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension des mécanismes géochimiques qui ont lieu au sein des premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Plus particulièrement, la chimie des métaux majeurs et mineurs ainsi que le cycle du soufre minéral ont été abordés et devraient contribuer à terme à l'élaboration d'un modèle prédictif pouvant servir d'aide à la gestion de l'environnement en milieu contaminé.

En se basant sur l'analyse de trois carottes sédimentaires aux caractéristiques géographiques et au marquage anthropique différents (les deux premières carottes se situent en aval et en amont de l'estuaire de l'Authie et la troisième est issue de la vase nord de la Seine), nous avons réussi à recouper un certain nombre de résultats qui nous ont permis de proposer un schéma plus général sur les mécanismes diagenétiques en milieu estuarien.

On a l'habitude de distinguer différentes phases d'origine et de réactivité différentes au sein des sédiments : les carbonates, les oxydes, la matière organique, les sulfures et les minéraux réfractaires (Tessier et al., 1979). Ces phases, qui servent de supports pour les contaminants métalliques, ont été extraites séquentiellement par des traitements successifs.

Les carbonates (essentiellement de calcium) au sein desquelles s'insèrent un certain nombre de métaux comme le strontium, le manganèse (ce dernier a été mis en évidence dans la calcite par résonance paramagnétique électronique), le zinc et le cadmium, sont solubilisés à pH 5. Ce traitement minéralise également une partie des sulfures de fer peu stables ("Acid Volatile Sulfides" ou **AVS**) difficilement quantifiable.

La phase oxyde regroupe notamment les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse mais son extraction détruit aussi des phosphates minéraux ainsi que le reste des **AVS**.

Les métaux liés à la matière organique et aux **CRS** (principalement les composés pyritiques) sont extraits en milieu nitrique dilué avec du peroxyde d'hydrogène. La pyrite a par ailleurs été isolée par la méthode de séparation par différence de densité et l'extraction a été suivie par analyses spectrométriques micro-Raman. Ce composé a ensuite été attaqué chimiquement puis analysé, afin d'évaluer son impact sur le piégeage des contaminants métalliques : Cd, Cu, Ni, Pb et Zn. Dans les sédiments étudiés, le cadmium et dans une moindre mesure le cuivre, le zinc et le nickel sont peu pyritisés car ils ont une grande affinité avec les sulfures. De ce fait, Cu, Cd, Ni et Zn ont tendance à former davantage des phases discrètes CuS, CdS, NiS et ZnS que des solutions solides.

Enfin, les composés réfractaires, essentiellement des silicates et des aluminosilicates sont détruits par un mélange d'acides concentrés (HF, HCl et HNO₃). On y retrouve à plus de 90 % les éléments suivants : Sc, Al et Ti. Notons que les éléments liés à la fraction résiduelle sont considérés être comme peu réactifs (c'est notamment le cas d'une partie importante du chrome, du cuivre et du vanadium).

La place des sulfures dans les sédiments estuariens est très particulière ; en effet, ces minéraux se forment en milieu anoxique et ont des affinités très fortes pour un nombre important de contaminants métalliques (As, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn...). Les mécanismes de formation des sulfures dans nos sédiments sont actifs en surface puis le sont de moins en moins en fonction de la profondeur. Ceci peut être dû à une diminution de l'activité bactérienne provoquée par un manque de composés organiques biodégradables. Par ailleurs, les sulfures peu stables (**AVS**) sont stabilisés en profondeur, en raison d'une anoxie de plus en plus présente, et peut être aussi en raison de l'augmentation de la cristallinité des **AVS** qui les rendent moins réactifs. Enfin, un enrichissement des sulfures réfractaires (**CRS**) en surface a également été mis en évidence sur deux des trois sites. Cette observation a été justifiée par une étude complémentaire sur un sédiment de la baie d'Authie, qui a montré que le séchage et la présence de l'oxygène transforme progressivement les **AVS** en **CRS**.

La différence de réactivité de toutes ses phases "support" indique clairement qu'il serait illusoire de limiter la toxicité d'un sédiment uniquement à l'étude des métaux totaux. C'est pourquoi, l'extraction des métaux réactifs par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire apporte quelques précisions sur la toxicité probable de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans les sédiments. En effet, si la somme de leur teneur est inférieure à la quantité de soufre contenue dans les AVS, le sédiment peut être a priori pollué mais non toxique. Dans le cas contraire, des tests biologiques deviennent nécessaires pour confirmer l'état de toxicité du sédiment.

L'installation rapide de l'anoxie au sein de nos carottes sédimentaires (provoquée par l'activité bactérienne) engendre dans un premier temps la réduction des oxydes et des hydroxydes de manganèse (III et IV) en Mn(II) dès le premier centimètre, puis dans un second temps, la réduction des oxydes et des hydroxydes de fer (III) en Fe(II), conformément aux critères thermodynamiques. On observe alors des augmentations des teneurs en Mn(II) et Fe(II) dans les eaux interstitielles avec des maxima souvent décalés. Le schéma de réduction des sulfates en sulfures varie davantage selon les sites : généralement présente en surface, cette réduction peut se poursuivre dans certains cas jusqu'à une profondeur de 20 cm. Les teneurs en sulfures peuvent varier fortement car elles dépendent largement de l'anoxie du milieu et des teneurs en fer dissous. Globalement, dans les eaux interstitielles de nos sédiments, les valeurs des concentrations en sulfures sont comprises entre 0,050 et 10 $\mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Par ailleurs, la connaissance de la composition des eaux interstitielles nous a amenés à effectuer des calculs d'équilibres thermodynamiques. Nous avons pu établir que : (i) les teneurs en calcium et dans une moindre mesure en magnésium et en strontium sont limitées par la solubilité des carbonates ; (ii) Cd, Cu, Pb et Zn s'insèrent dans les carbonates sous forme de solutions solides alors que ces métaux forment parallèlement des phases discrètes avec les sulfures CdS, CuS, PbS et ZnS ; (iii) le manganèse forme des solutions solides avec la calcite et avec les sulfures, notamment avec la pyrite ; (iv) le fer peut précipiter avec les carbonates pour générer des solutions solides carbonatée et/ou une phase pure (la sidérite). Il précipite également une partie des sulfures présents dans les eaux interstitielles ; (v) les

calculs d'équilibres réalisés avec les éléments liés au phosphore, principalement le calcium, le fer et le fluor, ont mis en évidence la présence possible de l'hydroxylapatite et de la fluoroapatite. Cependant, nous pensons qu'un travail complémentaire sur les colloïdes est nécessaire pour estimer la part de phosphore minéral réellement dissous ; et (vi) l'état de sursaturation de Cu, Cd, Pb et Zn, présents à l'état de traces, vis-à-vis des sulfures dans les eaux interstitielles de la baie d'Authie permet de supposer le rôle important joué par la matière organique et/ou les colloïdes dans la complexation des polluants métalliques.

Nos travaux ont donc permis de mettre en évidence un certain nombre de mécanismes liés à la diagenèse précoce et au comportement des métaux au sein de l'environnement sédimentaire estuarien. Nous pensons que trois grands axes de recherche pourraient compléter ultérieurement ce travail : (i) une étude de la matière organique (souvent considérée comme étant un complexant fort pour un nombre important de métaux présents à l'état de traces) dans les phases liquide et solide ainsi que sa dégradation vis-à-vis de l'activité bactérienne ; (ii) une étude biologique détaillée sur l'activité bactérienne en fonction de la profondeur et éventuellement des saisons ; et (iii) un travail sur la diffusion des éléments du sédiment vers la colonne d'eau et sur la remobilisation des contaminants métalliques pour obtenir des informations sur la potentielle toxicité d'un sédiment remis ou non en suspension.

BIBLIOGRAPHIE

AFNOR (1990a) Dosage des ions sulfates, méthode néphélométrique : Norme AFNOR NTF 90-040. In *Eaux Méthodes d'Essais*, AFNOR (ed.).

AFNOR (1990b) Dosage de l'ion fluorure, méthode potentiométrique : Norme AFNOR NTF 90-004. In *Eaux Méthodes d'Essais*, AFNOR (ed.).

Agence de l'Eau Artois-Picardie (1997) La qualité des sédiments et des cours d'eau ; Etude 1991-1996.

Agence de l'Eau Artois-Picardie (2000) www.eau-artois-picardie.fr.

Allen H. E., Fu G., and Deng B. (1993) Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicity and Chemistry* **12**, pp. 1441-1454.

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**, pp. 259-295.

Anderson L., Dyrssen D., and Hall P. (1988) On a sulfur chemistry of a super anoxic fjord, Framwaren, South Norway. *Marine Chemistry* **23**, pp. 283-293.

Ankley G. T., Phipps G. L., Leonard E. N., Benoit D. A., Mattson V. R., Kosian P. A., Cotter A. M., Dierkes J. R., Hansen D. J., and Mahony J. D. (1991) Acid volatile sulfide as a factor mediating Cd and Ni bioavailability in contaminated sediments. *Environmental Toxicity and Chemistry* **10**, pp. 1299-1307.

Ankley G. T., Mattson V. R., Leonard E. N., West C. W., and Bennett J. L. (1993) Predicting the acute toxicity of Cu in freshwater sediments : evaluation of the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicity and Chemistry* **12**, pp. 315-320.

Ankley G. T. (1996) Evaluation of metal/acid volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**(12), pp. 2138-2146.

Arakaki T. and Morse J. W. (1993) Coprecipitation and adsorption of Mn²⁺ with mackinawite (FeS) under conditions similar to those found in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 9-14.

Atlas E., Culberson C., and Pytkowicz M. (1976) Phosphate association with Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ in seawater. *Marine Chemistry* **4**, pp. 243-254.

Avoine J. (1981) L'estuaire de la Seine : Sédiments et dynamique sédimentaire. Thèse de doctorat, Université de Caen.

Avoine J. (1994) *Synthèse des connaissances sur l'estuaire de la Seine*. rapport Ifremer-Pah.

- Ayscough P. B.** (1967) *Electron Spin Resonance in Chemistry*. Methuen & CO LTD.
- Balzer W.** (1982) Organic sulphur in the marine environment, Chapter 13. In : *Marine Organic Chemistry*, Elsevier, Duursma E.K., and Dawson R. (Eds.).
- Batina N., Ciglencecki I., and Cosovic B.** (1992) Determination of elemental sulphur, sulfide and their mixtures in electrolyte solutions by a.c. voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **267**, pp. 157-164.
- Beltran-Lopez V., and Castro-Tello J.** (1980) EPR lineshapes in polycrystalline samples : (6S 5/2) ions in axial and cubic crystal fields. *Journal of Magnetic Resonance* **39**, pp. 437-460.
- Berner R.** (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science* **265**, pp. 773-785.
- Berner R.** (1970) Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Sciences* **268**, pp. 1-23.
- Berner R.** (1984) Sedimentary pyrite formation : an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, pp. 605-615.
- Bertolin A., Mazzochin G. A., Rudello D., and Ugo P.** (1997) Seasonal and depth variability of reduced sulfur species and metal ions in mud-flat pore-waters of the Venice lagoon. *Marine Chemistry* **59**, pp. 127-140.
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A.** (2001a) Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *The Analyst* **126**, pp 1805-1809.
- Billon G., Ouddane B., and Boughriet A.** (2001b) Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation. *Talanta* **53**, pp. 971-981.
- Billon G., Ouddane B., Laureyns J., and Boughriet A.** (2001c) Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry and Chemical Physics* **3**, pp 3586-3592.
- Billon G., Ouddane B., Recourt P., and Boughriet A.** (2001d) Depth variability and some Geochemical characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, P, Cd and Zn in anoxic sediments from the authie bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **sous presse**.
- Bleaney B. and Rubins R. S.** (1961) *Explanation of some forbidden transition in Paramagnetic Resonance*. Proc. Phys. Soc.
- Bobine M. W., Holland H. D., and Borczik M.** (1965) Coprecipitation of manganese and strontium with calcite. In *Proc. Symp. problems of Postmagmatic Ore Deposition*.
- Boulègue J. and Michard G.** (1978) Constantes de formation des ions polysulfures S_6^{2-} , S_5^{2-} et S_4^{2-} en phase aqueuse. *Journal français d'hydrologie* **9**, pp. 27-34.

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

Boust D., Fischer J.C., Ouddane B., Petit F., and Wartel M. (1999) Fer et manganèse : réactivités et recyclages. *Programme Scientifique Seine-Aval, Rapport N°9*.

Bray J. T., Bricker O. P., and Troup B. N. (1973) Phosphate in interstitial waters of anoxic sediments : oxidation during sampling procedure. *Science* **180**, pp. 1362-1364.

Brown R. H., Baker D. J., and Wilson W. S. (1995) The Utility of AVS/EqP in hazardous waste site evaluations, *Proceedings NOAA*, Seattle.

Brüchert V. (1998) Early diagenesis of sulfur in estuarine sediments : the role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(9), pp. 1567-1586.

Brumbaugh W. G. and Arms J. W. (1996) Quality control considerations for the determination of acid volatile sulfide and simultaneously extracted metals in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**(3), pp. 282-285.

Burdige D. J. and Neelson K. H. (1986) Chemical and microbiological studies of sulphide mediated manganese reduction. *Geomicrobiological Journal* **4**, pp. 361-387.

Burdige D. J. and Martens C. S. (1988) Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin : 10. The role of amino acids in carbon and nitrogen cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, pp. 1571-1584.

Burdige D. J. (1993) The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth Science Reviews* **35**, pp. 249-284.

Busenberg E., Plummer L. N., and Parker V. B. (1984) The solubility of strontianite (SrCO_3) in CO_2 - H_2O solution between 2 and 91°C, the association constants of $\text{SrHCO}_3^+(\text{aq})$ and SrCO_3 between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr^{2+} and $\text{SrCO}_3(\text{aq})$ at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, pp. 2021-2035.

Caillère S., Hénin S., and Rautureau M. (1982) *Minéralogie des argiles : classification et nomenclature*. Masson.

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

Canfield D. (1989) Reactive iron in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, pp. 619-632.

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

Canfield D. E., Boudreau B. P., Mucci A., and Gundersen J. K. (1998) The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(5), pp. 767-781.

Carlson A. R., Phipps G. L., Mattson V. R., Kosian P. A., and Cotter A. M. (1991) The role of acid volatile sulfide in determining cadmium bioavailability and toxicity in freshwater. *Environmental Toxicity and Chemistry* **10**, pp. 1309-1319.

Casas A. M. and Crecelius E. A. (1994) Relationship between AVS and the toxicity of zinc, lead, and copper in marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **13**, pp. 529-536.

Chamley H. (2000) *Bases de Sédimentologie*. Dunod.

Charlot G. (1961) *Les Méthodes de la Chimie Analytiques ; Analyse Quantitative et Méthode*. Masson.

Chen K. and Morris J. (1972) Kinetics of oxydation of aqueous sulfide by O₂. *Environmental Science Technology* **6**, pp. 529-537.

Cifroy P., Reyss J. L., and Siclet F. (2001) Determination of suspended particles ages in turbidity maximum of the Loire estuary by ⁷Be analysis. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* soumis.

Ciglencecki I., Kodba Z., and Cosovic B. (1996) Sulfur species in Rogoznica Lake. *Marine Chemistry* **53**, pp. 101-110.

Ciglencecki I. and Cosovic B. (1997) Electrochemical determination of thiosulfate in seawater in the presence of elemental sulfur and sulfide. *Electroanalysis* **9**(10), pp. 1-7.

Cline I. and Richards F. (1969) Oxygenation of hydrogen sulphide in seawater in constant salinity, temperature and pH. *Environmental Science Technology* **3**, pp. 838-843.

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

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

Cowie G. L., Hedges J. I., and Calvert S. E. (1992) Sources and relative reactivities of amino acids, neutral sugars, and lignin in an intermittently anoxic marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, pp. 1963-1978.

Crocket J. H. and Winchester J. W. (1966) Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **30**, pp. 1093-1109.

Cromières L. (1996) Sorption d'éléments lourds (U(VI), Np(V), Th(IV), Am(III), Co(II), Cs(I), I(-I)) sur des colloïdes d'hématite. Proposition de mécanismes réactionnelles. Thèse de doctorat, Université Paris XI.

Dardenne M. (1967) Etude expérimentale de la distribution du zinc dans les carbonates de calcium. *Bulletin du Bureau de Recherche en Géologie Minière* **5**, pp. 75.

Davies C. W. (1962) *Ion Association*. Butterworths, London.

Davis J. A., Fuller C. C., and Cook A. D. (1987) A model for trace metal sorption processes at the calcite surface ; adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 1477-1490.

Davison W., Buffle J., and de Vitre R. (1988) Direct polarographic determination of O₂, Fe(II), Mn(II), S(-II) and related species in anoxic waters. *Pure and Applied Chemistry* **60**(10), pp. 1535-1548.

Davison W. (1991) The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquatic Science* **53**(4), pp. 309-329.

De Witt T. H., Swartz R. C., Hansen D. J., McGovern D., and Berry W. J. (1996) Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to the estuarine amphipod, *leptocheirus plumulosus*. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**(12), pp. 2095-2101.

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 Cd in sediments : the role of AVS. *Environmental Toxicity and Chemistry* **9**, pp. 1487-1502.

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 Cd and Ni in sediments. *Environmental Science and Technology* **26**, pp. 96-101.

Dobroniak C. and Anthony E. J. (1999) Erosion and sedimentation in a temperate, macrotidal, wave-dominated estuary : the Authie, Northern France. *Journal de Recherche Océanographique* **25**, pp. 69-76.

Dobroniak C. (2000) Géomorphologie, hydrodynamique et écologie d'un estuaire tempéré macrotidal : l'Authie, Manche Orientale, France. Thèse de doctorat, Université du Littoral.

Dupont J. P., Lafite R., Huault M. F., Dupeuble P. A., Brylinski J. M., Guéguéniat J. M., Lamboy M., and Cabioch L. (1990) *La dynamique des masses d'eau et des matières en suspension en Manche Orientale*. *Oceanologica Acta*, special issue, vol 11.

Eglinton T. I., Irvine J. E., Vairavamurthy A., Zhou W., and Manowitz B. (1994) Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Organic Geochemistry* **22**, pp. 781-790.

Fossing H. and Jorgensen B. (1990) Oxidation and reduction of radiolabeled inorganic sulfur compounds in estuarine sediment, Kysing Fjord, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, pp. 2731-2742.

Francois R. (1987) A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 17-27.

- Gagnon C., Mucci A., and Pelletier E.** (1995) Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(13), pp. 2663-2675.
- Golterman H. L. and Meyer M. L.** (1985) The geochemistry of two hard water rivers, the Rhine and the Rhone. Part 4. The apparent solubility product of hydroxy-apatite. *Hydrobiologica* **126**, pp. 25-30.
- Golterman H. L.** (1995) The role of the iron - hydroxide - phosphate - sulfide system in the phosphate exchange between sediments and overlying water. *Hydrobiologica* **297**, pp. 43-54.
- Gomez Parra A. and Forja J. M.** (1994) An operative definition of alkalinity in interstitial waters. *Marine Chemistry* **45**, pp. 53-65.
- Green E. J. and Schnitker D.** (1974) The direct titration of water-soluble sulfide in estuarine muds of Montsweag Bay. *Marine Chemistry* **2**, pp. 111-124.
- Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., and Sticher H.** (1996) Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media : a laboratory column study. *Environmental Science and Technology* **30**, pp. 3118-3123.
- Guézennec L.** (1999) Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidale : l'exemple de l'estuaire de la Seine (France). Thèse de doctorat, Université de Rouen.
- Guo L., Hunt B. J., and Santschi P. H.** (2001) Ultrafiltration behavior of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO₄) in natural water. *Water Research* **35**(6), pp. 1500-1508.
- Habicht K. S. and Canfield D. E.** (1997) Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(24), pp. 5351-5361.
- Hennecke E., Luther III G. W., de Lange G. J., and Hoefs J.** (1997) Sulphur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(2), pp. 307-321.
- Henrichs S. M. and Farrington J. W.** (1987) Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 1-15.
- Hoffman M. R.** (1977) Kinetics and mechanisms of oxidation of hydrogen sulphide by hydrogen peroxyde in acidic solution. *Environmental Science and Technology* **11**, pp. 61-66.
- Holdren G. C. and Armstrong D. E.** (1986) Interstitial ion concentrations as an indicator of phosphorus release and mineral formation in lake sediments. In *Sediments and Water Interactions*. Sly, P.G. Springer-Verlag.
- Holland H. D. and Munoz J. L.** (1964) The coprecipitation of cations with CaCO₃. II. The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite between 90° and 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **28**, pp. 1287-1301.

Hollander D. J. (1989) Carbon and nitrogen isotopic cycling and organic geochemistry of eutrophic lake Greifen : Implications for preservation and accumulation of ancient organic carbon-rich sediments. In *Swiss Federal Technical Institute*.

Holtzapffel T. (1985) *Les Minéraux Argileux : Préparation, Analyse Diffractométrique et Détermination*. publication N°12, Société Géologique du Nord (France).

Hong J., Calmano W., and Förstner U. (1995) Interstitial Waters. In *Trace Element in Natural Waters* (ed. B. S. a. E. Steinnes), CRC Press.

Howarth R. W., Stewart J. W. B., and Ivanov M. V. (1992) *Sulfur Cycling on the continents : Wetlands, Terrestrial Ecosystems and Associated Water Bodies*. Scope 48, John Wiley & Sons.

Huerta Diaz M. A. and Morse J. W. (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* **29**, pp. 119-144.

Huerta Diaz M. and Morse J. W. (1992) Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, pp. 2681-2702.

Huerta Diaz M. A., Carignan R., and Tessier A. (1993) Measurement of trace metals associated with acid volatile sulfides and pyrite in organic freshwater sediments. *Environmental Science and Technology* **27**, pp. 2367-2372.

Huerta Diaz M. A., Tessier A., and Carignan R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* **13**, pp. 213-233.

Hund F. K., Sachs M., and Herhberger W. D. (1954) Paramagnetic resonance adsorption of Mn^{2+} in single crystals of $CaCO_3$. *Physical Research* **93**, pp. 373-380.

Hunter R. J. (1993) *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press.

Ichikuni M. (1973) Partition of strontium between calcite and solution : effect of substitution by manganese. *Chemical Geology* **11**, pp. 315.

Ishiwatari R. (1992) Macromolecular material (humic substances) in the sea water column and sediments. *Marine Chemistry* **39**, pp. 151-166.

Jacobs L. and Emerson S. (1985) Partitioning and transport of metals across the O_2/H_2S interface in a permanently anoxic basin : Dramvaren Fjord, Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, pp. 1433-1444.

Johnson K. S. (1982) Solubility of rhodochrosite ($MnCO_3$) in water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, pp. 1805-1809.

Johnston R. K. (1993) *Acid volatile sulfides and simultaneously extracted copper, lead, and zinc in sediments of Sinclair Inlet, Washington. Technical Report 1552*. Naval Command Control and Ocean surveillance Center, RDT and E Division.

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

Katz A., Sass E., Starinsky A., and Holland H. D. (1972) Strontium behavior in the aragonite - calcite transformation : an experimental study at 40-98°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, pp. 481.

Kelemen S. R., George G. N., and Gorbaty M. L. (1990a) Direct determination and quantification of organic sulfur forms by X-ray photoelectron spectroscopy and sulfur k-edge absorption spectroscopy. *Fuel Processing Technology* **24**, pp. 425-429.

Kelemen S. R., George G. N., and Gorbaty M. L. (1990b) Direct determination and quantification of organic sulphur forms in heavy petroleum and coals : 1. The X-ray photoelectron spectroscopy approach. *Fuel Processing Technology* **69**, pp. 939-944.

Kelly D. (1985) Physiology of the thiobacilli : Elucidating the sulfur oxidation pathway. *Microbiology Science* **2**, pp. 105-109.

Kersting A.B., Efurud D.W., Finnengan, D.L., Rokop D.J., Smith D.K., and Thompson J.L. (1999) Migration of plutonium in groundwater at the Nevada test site. *Nature* **397**, pp.56-58.

Kitano Y., Tokuyama A., and Kanamori N. (1968) Measurement of the distribution coefficient of zinc and copper between carbonate precipitate and solution. *Journal of Earth Science* **16**, pp. 1.

Kitano Y., Okumura M., and Idogaki M. (1980) Abnormal behaviors of copper(II) and zinc ions in parent solution at the early stage of calcite formation. *Geochemical Journal* **14**, pp. 167.

Kittrich J. A. and Peryea F. J. (1986) Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods. *Soil Sci. Society American Journal* **50**, pp. 243.

Kohnen M., Damste J., Haven H., and de Leeuw J. W. (1989) Early incorporation of polysulfides in sedimentary organic matter. *Nature* **341**, pp. 640-641.

Kohnen M. E. L., Sinninghe Damsté J. S., Kock van Dalen A. C., and de Leeuw J. W. (1991) Di- or polysulfide-bound biomarkers in sulfur-rich geomacromolecules as revealed by selective chemolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, pp. 1375-1394.

Kotrly S. and Sucha L. (1985) *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*. R.A. Kottler and M. Masson.

Krom M. D. and Sholkovitz E. R. (1978) On the association of iron and manganese with organic matter in anoxic marine porewaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **42**, pp. 607-611.

Kumagai T. (1978) Coprecipitation of manganese with calcium carbonate. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* **56**, pp. 280.

Kuwabara J. S., van-Geen A., McCorkle D. C., and Bernhard J. (1999) Dissolved sulfide distributions in the water column and sediment pore waters of the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(15), pp. 2199-2209.

Larsonneur C. and Hommeril P. (1967) Sédiments et sédimentation dans la partie orientale de la baie de Seine. In *Revue Soc. Sav. Hte Normandie*, Vol. 47, pp. 45-75.

Lasorsa B. and Casas A. (1996) A comparison of sampling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediments. *Marine Chemistry* **52**, pp. 211-220.

Latteux B. (1999) *Baie d'Authie : synthèse et analyse des données naturelles*. Rapport du Conseil Général du Pas-de-Calais.

Lee B. G., Lee J. S., Luoma S. N., Choi H. J., and Koh C. H. (2000) Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environmental Science and Technology* **34**, pp. 4517-4523.

Lee F. Y. and Kittrick J. A. (1984) Electron microprobe analysis of elements associated with zinc and copper in an oxidizing and an anaerobic soil environment. *Soil Sci. Soc. AM. J.* **48**, pp. 548-554.

Lesourd S. (2000) Processus d'envasement d'un estuaire macrotidal : zoom temporel du siècle à l'heure ; application à l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat, Université de Caen.

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

Lindberg B. J., Hamrin K., Johansson G., Gelius U., Fahlman A., Nording C., and Siegbahn K. (1970) Molecular spectroscopy by means of ESCA : II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Physica Scripta* **1**, pp. 286-298.

Loder T. C., Lyons W. B., Murray S., and Guinness M. (1978) Silicate in anoxic porewaters and oxidation effects during sampling. *Nature* **273**, pp. 273-274.

Lorens R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, pp. 553-561.

Luther III G. W., Giblin A. E., and Varsolona R. (1985) Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters. *Limnol. Ocean.* **30**(4), pp. 727-736.

Luther III G. W., Church T. M., Scudlark J., and Cosman M. (1986) Inorganic and organic sulfur cycling in salt marsh porewaters. *Science* **232**, pp. 746-749.

Luther III G. (1987) Pyrite oxydation and reduction : molecular orbital theory considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 3193-3199.

Luther III G. W., Church T. M., and Powell D. (1991) Sulfur speciation and sulfide oxidation in the water column of the Black Sea. *Deep-Sea Research* **28**, pp. 1121-1137.

Luther III G. and Church T. (1992) An Overview of the Environmental Chemistry of Sulphur in Wetland Systems. In *Sulphur cycling in the continents* (ed. R. Howarth). J. Wiley.

Luther III G. W., Reimers C. E., Nuzzio D. B., and Lovalvo D. (1999) In situ deployment of voltammetric, potentiometric and amperometric microelectrodes from a ROV to determine O₂, Mn, Fe, S(-2) and pH in porewaters. *Environmental Science and Technology* **33**, pp. 4352-4356.

Luther III G. W., Theberge S. M., and Rickard D. (2000) Determination of stability constants for metal-ligand complexes using the voltammetric oxidation wave of the anion/ligand and the Deford and Hume formalism. *Talanta* **51**, pp. 11-20.

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**, pp. 127-145.

Martin E. (1996) Réactivité du fer et du manganèse au cours de la diagenèse précoce de sédiments de l'estuaire de la Seine. Thèse de doctorat, Université de Lille I.

Martin J. M., Nirel P., and Thomas A. J. (1987) Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry* **22**, pp. 313-341.

McKibben M. A. and Barnes H. L. (1986) Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions : Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, pp. 1509-1520.

Mercier F., Moulin V., Barré N., Casanova F., and Toulhoat P. (2001) Study of the repartition of metallic trace elements in humic acids colloids : potentialities of nuclear microprobe and complementary techniques. *Analytica Chimica Acta* **427**, pp. 101-110.

Michard G. (1968) Coprecipitation de l'ion manganéux avec le carbonate de calcium. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences , Paris* **267**, pp. 1685.

Middelburg J. J., de Lange G. J., and van der Weijden C. H. (1987) Manganese solubility controlling marine porewaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 759-763.

Millero F. (1995) Special Issue : The chemistry of iron in seawater and its interaction with phytoplankton. *Marine Chemistry* **50**.

Moers M. E. C., de Leeuw J. W., Cox H. C., and Schenk P. (1988) A. Interactions of glucose and cellulose with hydrogen sulfide and polysulfides. In *Advances in Organic Geochemistry*, L. Novelli and L. Matavelli (Eds.).

Moeslund L., Thamdrup B., and Jorgensen B. (1994) Sulfur and iron cycling in a coastal sediment : radiotracer studies and seasonal dynamics. *Biogeochemistry* **27**, pp. 129-152.

Morel F. M. M. and Hering J. G. (1993) *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons.

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

Morse J. W. and Mackenzie F. T. (1990) *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier.

Morse J. W. and Arakaki T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 3635-3640.

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

Morse J. W. and Luther III G. W. (1999) Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19/20), pp. 3373-3378.

Moses C. O., Nordstrom D. K., Herman J. S., and Mills A. L. (1987) Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, pp. 1561-1571.

Mossman J. R., Aplin A. C., Curtis C. D., and Coleman M. L. (1991) Geochemistry of inorganic and organic sulfur in organic-rich sediments from the Peru Margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, pp. 3581-3595.

Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., and Bomben K. D. (1992) *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer Corporation.

Moulin V. (1995) Phases colloïdales et particulaires présentes dans les environnements marins. Etude bibliographique. *Radioprotection* **30**(2), pp. 233-246.

Mucci A. (1983) The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *American Journal Sci.* **283**, pp. 780.

Mucci A. (1990) Chemistry of low-temperature abiotic calcites : experimental studies on coprecipitation, stability, and fractionation. *Aquatic Sciences* **3**, pp. 217-254.

Nassrallah Aboukais N., Boughriet A., Fisher J. C., Wartel M., Langelin H. R., and Aboukais A. (1996) Electron paramagnetic resonance (ESR) study of Cu²⁺ and Mn²⁺ ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite. *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.* **92**(17), pp. 3211-3216.

Nembrini G., Capobianco A., Garcia J., and Jacquet J. M. (1982) Interaction between interstitial water and sediment in two cores of lac Lemman, Switzerland. *Hydrobiologica* **92**, pp. 363-375.

Nissenbaum A, and Swaine D.J. (1976) Organic matter-metal interactions in recent sediment : the role of humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **40**, pp. 809-819.

Nissenbaum A. and Kaplan I. R. (1972) Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances. *Limnology and Oceanography* **17**, pp. 570-582.

Nordstrom D. K. (1982) Aqueous pyrite oxidation and the consequence formation of secondary minerals. In *Acid Sulphate Weathering*, Soil Sci. Soc. Am.

Oae S. and Bernardi F. (1985) Historical development of sulfur bonding : a view of an experimental organosulfur chemist. In : *Organic Sulphur Chemistry*. Bernardi, Elsevier, Csizmalia and Mangini (Ed.), New York.

Ouddane B. (1990) Comportement 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, Université de Lille I.

Parson T. R., Takahashi M., and Hargrave B. (1984) *Biological Oceanographic Processes*, Pergamon.

Paskoff R. (1985) *Les littoraux : Impact des aménagements sur leur évolution*. Masson.

Passier H. F., Middelburg J. J., Van Os B. J. H., and de Lange G. J. (1996) Diagenetic pyritisation under eastern Mediterranean sapropoels caused by downward sulphide diffusion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, pp. 751-763.

Peiffer S. and Stubert I. (1999) The oxidation of pyrite at pH 7 in the presence of reducing and non reducing Fe(III)-chelators. *Geochimica Cosmochimica Acta* **63**(19/20), pp. 3171-3182.

Perry K., Kostka J., and Luter III G. (1993) Mediation of sulfur speciation by a Black Sea facultative anaerobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **259**, pp. 801-803.

Pingitore N. E. and Eastman M. P. (1986) The coprecipitation of Sr²⁺ with calcite at 25°C and 1 atm. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, pp. 2195-2203.

Plummer L. N. and Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, pp. 1011-1040.

Postgate J. (1984) *The sulfate reducing-bacteria*. University Press.

Pysik A. and Sommer J. (1981) Sedimentary iron monosulfides : kinetics and mechanisms of formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, pp. 687-698.

Quevauviller P., Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Ure A., and Muntau H. (1997) *The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure*. European Commission, BCR information, report EUR 17554 EN.

Reeder R. J. (1983) *Carbonates : Mineralogy and Chemistry*. Mineralogy Society of America, BookCrafters, Inc.

Reyss J. L., Schmidt S., Legeleux F., and Bonté P. (1995) Large, low background well type detectors for measurements of environmental radioactivity. *Nuclear Instruments and Methods* **357**, pp. 391-397.

Rickard D. (1975) Kinetics and mechanism of pyrite formation at low temperature. *American Journal of Science* **275**, pp. 636-652.

Roy S. B. and Dzombak D. A. (1997) Chemical factors influencing colloid-facilitated transport of contaminants in porous media. *Environmental Science and Technology* **31**, pp. 656-664.

Rozaan T. F., Theberge S. M., and Luther-III G. W. (2000) Quantifying elemental sulfur (S^0), bisulfide (HS^-) and polysulfides (S_x^{2-}) using voltammetric method. *Analytica Chimica Acta* **415**, pp. 175-184.

Ruttenberg K. C. (1990) Diagenesis and burial of phosphorus in marine sediments : implications for the marine phosphorus budget., Yale.

Sass E., Morse J. W., and Millero F. J. (1983) Dependence of the values of calcite and aragonite thermodynamic solubility products on ionic models. *American Journal of Science* **283**, pp. 218.

Schecher W. D. and McAvoy D. C. (1998) MINEQL⁺ : A Chemical Equilibrium Modeling System ; version 4.0 for Windows. Environmental Research Software.

Schinler P. and Ghose S. (1969) Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, and magnesite, $MgCO_3$, and the Mn^{2+} distribution in dolomite. *Trans. Am. Geophys. Union* **50**, pp. 357.

Schouten S., Eglinton T. I., Sinninghe Damsté J. S., and de Leeuw J. W. (1995) Influence of sulfur cross-linking on the molecular size distribution of sulfur-rich macromolecules in bitumen. In *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*, Vol. ACS Symp. Ser. 612, pp. 80-93. M.A. Vairavamurthy and M.A.A. Schoonen (Ed.).

Sharonov S., Chourpa I., Valisa P., Fleury F., Feovanov A., and Manfait M. (1994a) Confocal spectral imaging analysis. *European Microscopy Analysis*, **nov.**, pp. 23-25.

Sharonov S., Nabiev I., Chourpa I., Feofanov A., Valisa P., and Manfait M. (1994b) Confocal three-dimensional scanning laser Raman-SERS-fluorescence microprobe. Spectral imaging and high-resolution applications. *Journal of Raman Spectroscopy* **25**, pp. 699-707.

Simpson S. L., Apte S. C., and Batley G. E. (1998) Effect of short term resuspension events on trace metal speciation in polluter anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* **32**, pp. 620-625.

Simpson S. L., Apte S. C., and Batley G. E. (2000) Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environmental Sciences and Technology* **34**, pp. 4533-4537.

Sinninghe Damsté J. S., Rijpstra W. I. C., Kock van Dalen A. C., de Leeuw J. W., and Schenck P. A. (1989) Quenching of labile functionalized lipids by inorganic sulfur species : Evidence for the formation of sedimentary organic sulfur compounds at the early stages of diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, pp. 1343-1355.

Sinninghe Damsté J. S., Eglinton T. I., Ripstra W. I. C., and de Leeuw J. W. (1990) Characterization of organically bound sulfur in high molecular weight sedimentary organic matter using flash-pyrolysis and Raney Nickel desulfurization. In *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. W.L. Orr and C.M. White (Ed.).

Skiker M. (1989) Comportement du manganèse dans les eaux marines du détroit du Pas-de-Calais. Thèse de doctorat, Université de Lille I.

Skiker M. (1997) Comportement des métaux lourds dans un milieu côtier soumis à des activités anthropiques. Thèse d'état, Université de Lille I.

Smith R. M. and Martell A. E. (1976) *Critical Stability Constants*. Plenum Press.

Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface : Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*.

Stumm W. and Morgan J. J. (1996) *Aquatic Chemistry, 3rd edition*. Wiley-Interscience Publication.

Suits N. S. and Arthur M. A. (2000) Sulfur diagenesis and partitioning in Halocene Peru shelf and upper slope sediments. *Chemical Geology* **163**, pp. 219-234.

Syers J. K., Harris R. F., and Armstrong D. E. (1973) Phosphate Chemistry in lake sediments. *Journal of Environmental Quality* **2**(1), pp. 1-14.

Taylor J. H. and Price N. B. (1983) The geochemistry of iron and manganese in the waters and sediments of Bolstafjord, S.W. Norway. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **17**, pp. 1-19.

Ten Have T. and Heijnen W. (1985) Cathodoluminescence and zonation in carbonate rocks : an experimental approach. *Geol. Mijnbouw* **64**, pp. 297.

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

Tessier A., Rapin F., and Carignan R. (1985) Trace metals in oxic lake sediments : possible adsorption onto iron oxyhydroxydes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, pp. 183-194.

Tessier A. and Campbell P. G. C. (1988) Partitioning of Trace Metals in Sediments. In *Metal Speciation : Theory, Analysis and Application* (ed. J. R. K. a. H. E. Allen), pp. 183-194. Lewis.

Thomson J., Higgs N. C., Jarvis I., Hydes D. J., Colley S., and Wilson T. R. S. (1986) The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, pp. 1807-1818.

Tissot B. P. and Welte D. H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed.*, Springer-Verlag.

Tsue A. and Holland H. D. (1966) The coprecipitation of cations with CaCO₃. III. The coprecipitation of Zn²⁺ with calcite between 50 and 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **30**, pp. 439-453.

Turrero M.J., Gomez P., Perez del Villar L., Moulin V., Magonthier M.C., and Ménager M.T. (1995) Relation between colloid composition and the environment of their formation : application to the EI Berrocal site (Spain). *Applied Geochemistry* **10**, pp. 119-131.

Urban N. R., Ernst K., and Bernasconi S. (1999) Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(6), pp. 837-853.

Vairavamurthy A. and Mopper K. (1987) Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. *Nature* **329**, pp. 623-625.

Veizer J. (1983) Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In *Carbonates : Mineralogy and Chemistry*, pp. 265-299. (R.J. Reeder ed.), Reviews in Mineralogy Volume 11, Mineralogical Society of America, Book Crafters, Inc.

Wallmann K. (1992) Solubility and binding forms of trace metals in anaerobic sediments. *Vom Wasser* **78**, pp. 1-20.

Wallman K., Kersten M., Gruber J., and Förstner U. (1993) Artifacts in the determination of trace metal binding forms in anoxic sediments by sequential extractions. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **51**, pp. 187-200.

Wang Q. and Morse J. (1996) Pyrite formation under conditions approximating those in anoxic sediments ; I. Pathway and morphology. *Marine Chemistry* **52**, pp. 99-121.

Ward J. C. (1970) The structure and properties of some iron sulfides. *Review of Pure and Applied Chemistry* **20**, pp. 175-206.

Wartel M., Skiker M., Auger Y., and Boughriet A. (1990) Interaction of manganese (II) with carbonates in seawater : assessment of the solubility product of MnCO₃ and Mn distribution coefficient between the liquid phase and CaCO₃ particles. *Marine Chemistry* **29**, pp. 99-117.

Wehrli B. and Stumm W. (1988) Vanadyl in natural waters : adsorption and hydrolysis promote oxygenation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, pp. 69-77.

Weisbord N., Ronen D., and Nativ R. (1996) New method for sampling groundwater colloids under natural gradient flow conditions. *Environmental Science & Technology* **30**, pp. 3094-3101.

White L. K., Szabo L., Carkner P., and Chasfeen N. D. (1977) An electron paramagnetic resonance study of manganese (II) in the aragonite lattice of Clam shell, *Mya arenaria*. *Journal of Physical Chemistry* **81**(14), pp. 1420-1424.

Whitfield M. and Turner D. R. (1980) The theoretical studies of the chemical speciation of lead in seawater. In *Lead in the Marine Environment*, (M. Branica and Z. Konrad eds.), Pergamon.

Wildeman T. R. (1970) The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by electron paramagnetic resonance. *Chemical Geology* **5**, pp. 67-177.

Williams J. D. H., Shear H., and Thomas R. L. (1980) Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the great lakes. *Limnology Oceanography* **25**, pp. 1-11.

Xu U. and Schunen M. (1995) The stability of thiosulfate in the presence of pyrite in low-temperature aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, pp. 4605-4622.

Zhang J.-Z. and Millero F. (1993) The products from the oxidation of H_2S in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, pp. 1705-1718.

Zhang J. and Millero F. (1994) Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry. *Analytica Chimica Acta* **284**, pp. 497-504.