

**L'enregistrement du document sous format pdf a modifié par
endroit la disposition du texte et des images, provoquant de ce fait
une pagination différente de celle réalisée sur le document
original. Veuillez m'en excuser.**

Gabriel Billon

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

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de Lille, dirigé par **Michel Wartel**, Professeur à l'Université de Lille I. Je tiens à lui exprimer ici mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je le remercie également pour son aide scientifique, sa très grande disponibilité et ses encouragements réguliers. En outre, je suis très honoré qu'il ait accepté de faire partie de mon jury et d'en être le président.

Je remercie vivement Messieurs **Willy Baeyens**, Professeur au Laboratoire de Chimie Analytique et de l'Environnement de l'Université Libre de Bruxelles, et **Jean-Louis Reyss**, Directeur de Recherches au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement de Gif sur Yvette, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail malgré leurs emplois du temps très chargés.

Mes sincères remerciements s'adressent également à Madame **Valérie Moulin**, chercheur au CEA de Saclay, qui a accepté de faire partie de ce jury. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli une seconde fois dans son laboratoire afin que je puisse réaliser des expériences sur les colloïdes.

Je remercie très chaleureusement Messieurs **Dominique Boust**, chercheur à l'IPSN et **Jean-Luc Potdevin**, Professeur au Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de Lille pour avoir également accepté de faire partie de mon jury. Leurs avis sur mes travaux ainsi que leurs connaissances sur les problématiques géologiques et géochimiques m'ont beaucoup appris.

Merci tout particulièrement à M. **Baghdad Ouddane**, Maître de conférence au LCAM, qui a assuré la direction de cette recherche avec efficacité, rigueur et bonne humeur. Je le remercie très amicalement et lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir confié un sujet aussi motivant.

J'adresse mes sincères remerciements à M. **Abdelatif Boughriet** qui m'a également encadré pendant ces trois années de façon très efficace. Impitoyable dans l'effort, il a néanmoins toujours su m'encourager pour aller jusqu'au bout de ce travail et je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur **Jean-Claude Fischer**, Professeur au LCAM pour ses discussions pertinentes sur la cohérence de mes résultats, ses bonnes idées et ses encouragements.

Un grand merci à **Jacky Laureyns** (Monsieur Micro-Raman), **Léon Gengembre** (Monsieur XPS) **Philippe Recourt** (Monsieur RX) et **Pascal Reiller** (Monsieur colloïde du CEA) pour leurs aides techniques et scientifiques durant ces trois années.

Je tiens à remercier tous les enseignants chercheurs permanents ou de passage au laboratoire qui m'ont soutenu dans mon effort et avec qui j'ai eu l'occasion de passer d'agréables moments. En particulier : **Yves Auger** (mon skipper et grand collectionneur de sable. Contact pour échange : yves.auger@online.fr), **Guy Thoumelin** ("je piétine pas, je danse"), **Laurent Bodineau** ("plumé le poulet ?"), **Sylvie Niessen** (Grande rédactrice de la célèbre gazette du LCAM), **Christophe Douez** ("il faut tout réinstaller"), **Anne-Christine Le Gall** (et son vin de nêfle à consommer avec délectation), **Bernard Belso**t (pour qui Arras est le centre du monde, après la gare de Perpignan tout de même), **Pierre Devrainne** (et son célèbre "Eau Chaude"), **Pierre Ruffin** (intéressé par toutes les zones humides), **Michel Priem** (capitaine du zodiac de la Station Marine de Wimereux) ainsi que notre technicien multifonction **Jean-François Barthe** (toujours gainé !).

Et puis il était une fois un thésard perdu dans un grand labo à la recherche d'hypothétiques produits, de matériels qu'il n'avait vus que sur catalogue. Au détour d'un tiroir, d'une armoire, **Magic Christine** avait le don de dénicher la micropipette qu'il fallait, le tube en verre coudé perdu depuis des semaines... Il était une fois un thésard qui la remercie infiniment.

"Ah oui, alors, le formulaire pour cette mission ; donc je le remplis, je l'apporte au A3, je le fais signer. Et si ça va pas ?" Vous avez compris, j'adresse un grand Merci à **Francine** qui sans s'énerver pouvait m'expliquer 10 fois la même démarche administrative.

Un grand merci à **M. Papillon**, un vrai de vrai de ch'timi, et à **M. Descamps**, tous deux réalisateurs de pièces et de supports divers et variés pour les manips. Et en plus, ils savaient transformer mes plans complètement flous en réalisations ajustées au dixième de millimètre.

Je salue également bien bas tous les étudiants qui de près ou de loin ont travaillé avec moi et ont participé activement à ce travail : **Emilie** (qui ne s'accomplit pleinement que dans la souffrance), **Jérôme** (0,1 % d'erreur, c'est acceptable ?), **Christophe** (donc demain, c'est 6H00 - 23H00 ; c'est cool les stages à l'Université), **Ludovic** (avec toujours une anecdote amusante sur sa voiture), **Nicolas** (pauvre thésard breton expatrié qui a cherché l'océan à Lille pendant 3 ans), **Delphine** (OC ou JFB ?), **Olivier** et **Ghiasse** (à qui je passe le relais ; il ne faut quand même pas abuser trop longtemps des bonnes choses).

Merci à tous pour votre acharnement au travail, votre motivation et je vous souhaite bon courage pour la suite.

Je remercie très chaleureusement tous les enseignants chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler lors des séances de TP et de tutorats, qui m'ont fait découvrir dans la bonne humeur l'enseignement universitaire et m'ont donné confiance face aux étudiants ; je pense notamment à **André Chapput**, **Jean-Claude Merlin**, **Marie-Claire Dhamelincourt**, **Monique Crunelle**, **Christine Lapouge** et **Saïd Obbade**.

Enfin, j'ai bénéficié d'un financement BDI au cours de ces trois années de recherches et je tiens donc à remercier le **CNRS** et la **région Nord Pas-de-Calais** sans l'aide desquels je n'aurais pas réalisé cette thèse.

Je n'oublie bien sûr pas **Caroline**, mon amie, déjà docteur, qui a su me faire profiter de son expérience antérieure en m'évitant ainsi de nombreux problèmes d'organisation et de rédaction. Je te remercie de tout mon cœur pour ton aide quotidienne, tes encouragements durant les moments difficiles et tes relectures efficaces. J'espère que tu n'as tout de même pas eu l'impression d'avoir passé deux thèses ; ce serait assez terrible !

Je remercie enfin toute ma famille et en particulier **Danièle**, **Alain** et **Nicolas**, ainsi que **la famille de Caroline** qui m'ont soutenu pendant ces trois années où galères et espoirs étaient tour à tour à l'ordre du jour. Bien qu'éloignés je les ai toujours sentis à mes côtés pour m'encourager et j'espère qu'ils savent à quel point je leur en suis reconnaissant.

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
C-IV-1. <i>Présentation des colloïdes dans le milieu naturel</i>	124
C-IV-2. <i>Etude de l'interaction membrane/colloïde</i>	126
C-IV-3. <i>Etude chimique de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles du site "Authie amont"</i>	129
C-IV-4. <i>Caractérisation granulométrique de la fraction colloïdale</i>	130
C-IV-5. <i>Conclusion</i>	132
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
D-IV-1. <i>Principe de l'analyse XPS</i>	140
D-IV-2. <i>Résultats</i>	142
D-IV-3. <i>Interprétation des spectres S_{2p}</i>	143
D-IV-3. <i>Interprétation des spectres N_{1s}</i>	147
D-IV-4. <i>Mécanisme de sulfuration des acides humiques</i>	148
D-IV-5. <i>Conclusion</i>	149
CONCLUSION	150
CONCLUSION GENERALE	153
BIBLIOGRAPHIE	157
LEXIQUE	173
TABLE DES ANNEXES	177

INTRODUCTION

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**.

INTRODUCTION A L'ETUDE
DE LA DIAGENESE PRECOCE

Les estuaires constituent une catégorie originale de formes littorales caractérisées par la pénétration, au gré des marées, d'eaux marines dans le cours aval d'organismes fluviaux. De cette rencontre entre eaux salées et eaux douces s'ensuivent une dynamique particulière et des mécanismes sédimentaires spécifiques. Les estuaires apparaissent comme des lieux d'échanges très efficaces d'énergie et de matière entre le domaine marin et le domaine terrestre.

Cette situation de carrefour fait des estuaires des espaces privilégiés pour les activités humaines. Très tôt, la navigation a tiré parti de ces voies naturelles de pénétration dans les continents. La vie maritime a créé la fonction portuaire qui, à son tour, a stimulé l'urbanisation et l'industrialisation, si bien que dans les pays développés, les estuaires sont souvent devenus des foyers économiques importants.

Les estuaires sont aussi très favorables à la vie végétale et animale : ce sont des lieux de contact protégés mais dynamiques, dans lesquels abondent les éléments nutritifs. De nombreuses espèces d'oiseaux et surtout de poissons s'y reproduisent, d'où la place importante qu'y tiennent traditionnellement la pêche, et depuis quelques temps, l'aquaculture.

Les aménagements, dont les estuaires ont été l'objet depuis le milieu du siècle dernier, ont profondément modifié leur géométrie, mais aussi les processus hydrologiques et sédimentologiques naturels. Les rejets de déchets et de polluants excèdent souvent le pouvoir auto-épurateur des estuaires. En effet, les estuaires sont des espaces littoraux très sensibles à l'intervention humaine qui bouleverse très vite l'équilibre de l'écosystème (Paskoff, 1985).

Les particules solides en suspension qui séjournent dans un estuaire peuvent être d'origine terrigène ou marine. Elles sont véhiculées par les masses d'eau et peuvent se déposer au fond de l'estuaire et progressivement sédimenter. Si par contre, le milieu est soumis à des courants et à des marées de grande énergie, ces particules pourront être remises en suspension. Dans le cas où les activités anthropiques sont développées, une partie importante des polluants transite donc par la colonne d'eau avant d'être finalement accumulée au sein du sédiment. Celui-ci devient alors un puits momentané ou définitif pour des éléments toxiques comme les métaux lourds. Dans cette optique, nous avons réalisé un travail qui conduit à une meilleure compréhension des processus géochimiques se déroulant dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire et que l'on appelle la diagenèse précoce (Chamley, 2000).

A. LA DIAGENESE PRECOCE

La diagenèse regroupe l'ensemble des processus biogéochimiques qui assurent la transformation du sédiment en roche cohérente. Deux phénomènes participent à cette transformation : la compaction et la cimentation. La compaction est un phénomène physique caractérisé par la diminution du volume initial par expulsion de l'eau interstitielle ; elle est la conséquence de la pression exercée par le matériel sus-jacent. La cimentation quant à elle, est un phénomène chimique se réalisant par la mise en place d'un ciment entre les particules ; elle se développe à partir des composants venant de l'eau circulant entre les particules. La nature chimique de ce ciment ainsi que sa cristallinité sont utilisées pour la classification des roches sédimentaires. La diagenèse précoce se place en amont des deux phénomènes précédemment cités. Elle regroupe les premières transformations des particules dès leur dépôt sur le sédiment et est essentiellement contrôlée par des processus biologiques (bioturbation et décomposition de la matière organique par l'activité bactérienne) et par les phénomènes de recristallisation/dissolution.

A-I. La bioturbation

A proximité de l'interface sédiment/eau, les sédiments sont soumis à des processus variés. Les particules peuvent être remises en suspension ou transportées sous l'action de courants (vagues, marées...). Le sédiment est également sujet à l'action des organismes benthiques : la bioturbation. Certains organismes affectent la surface du sédiment lors de leur déplacement, alors que d'autres assurent une homogénéisation du sédiment en creusant des terriers sur des épaisseurs pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres. Ces perturbations physiques peuvent également modifier la composition chimique de la phase solide du sédiment (par des phénomènes d'assimilation et/ou d'oxydoréduction par exemple). En plus de l'effet d'homogénéisation du sédiment, cette activité biologique favorise les échanges entre l'eau interstitielle et l'eau sus-jacente.

A-II. L'activité bactérienne

La diagenèse précoce est, d'un point de vue chimique, dominée par la dégradation de la matière organique à laquelle la flore bactérienne contribue activement. En effet, après enfouissement dans les sédiments, la matière organique subit une dégradation progressive à travers des réactions d'oxydoréduction contrôlées par l'activité bactérienne. Il en résulte une oxydation de la matière organique dont le produit final est le dioxyde de carbone. Chaque étape fait intervenir un donneur d'électron (le réducteur, ici le carbone organique) qui sera oxydé et un accepteur d'électron (l'oxydant) qui sera réduit. Nous allons maintenant détailler, par ordre décroissant de réactivité, les rôles des différents oxydants participant à ces transformations (*Fig. I-1*, p. 6).

L'oxygène — Le premier oxydant à être activement consommé est l'oxygène dissous. Sa réduction constitue la première étape de la dégradation de la matière organique que l'on peut résumer par la réaction suivante (où CH_2O est une représentation simplifiée de la matière organique biodégradable) :



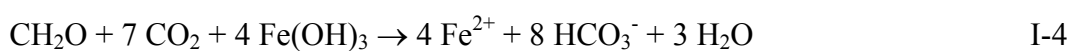
Dans les sédiments fins, l'oxygène diffuse mal à partir de l'eau sus-jacente, de sorte que l'oxygène disparaît totalement de l'eau interstitielle dès les premiers millimètres sous l'interface eau/sédiment (Hong et al., 1995 ; Luther III et al., 2000).

Les nitrates — L'azote est apporté au sédiment par la matière organique. Cet azote organique conduit, par hydrolyse, à la production de l'ion ammonium, qui peut à son tour, être oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. Si le milieu est légèrement réducteur, les nitrates sont réduits en azote gazeux par les bactéries dénitrifiantes. La réduction des nitrates s'accompagne d'une oxydation du carbone organique selon la réaction suivante :

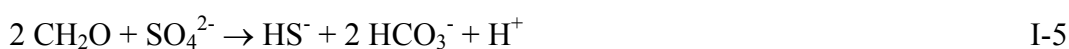


Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse — En l'absence d'oxygène et de nitrate, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse sont les oxydants les plus puissants. Le fer et le manganèse sont présents dans le sédiment sous forme de minéraux composés d'un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes plus ou moins bien cristallisés. Dans les nouvelles

conditions induites par la dégradation de plus en plus avancée de la matière organique, les oxydes de manganèse (III et IV) et de fer (III) deviennent instables. Le manganèse et le fer sont réduits à l'état d'ions Mn^{2+} et Fe^{2+} et apparaissent alors dans l'eau interstitielle. Ces réactions peuvent s'écrire :



Les sulfates — Les sulfates constituent la principale source de soufre disponible dans les eaux interstitielles. La réduction des sulfates ne peut s'opérer que sous l'action de bactéries dites sulfato-réductrices et en l'absence d'oxygène, selon la réaction suivante :



Nous reviendrons au chapitre II (p. 36) sur cette réaction qui s'inscrit dans le cycle du soufre au sein du sédiment et qui conditionne en partie la redistribution de certains métaux comme le fer, le cuivre, le plomb ou le cadmium dans la phase solide.

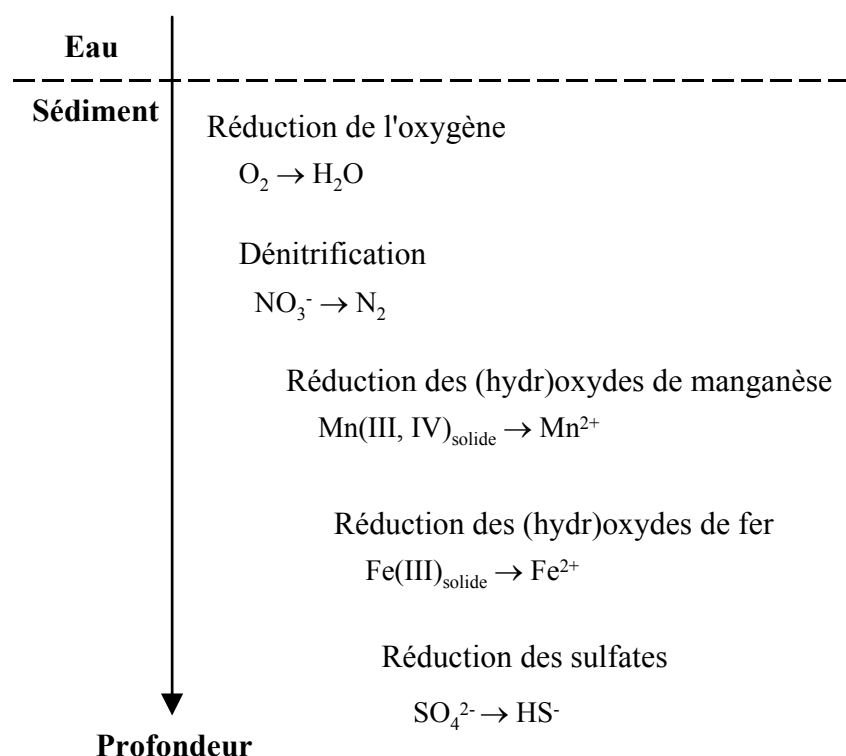


Figure I-1 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments.

A-III. Les transformations chimiques

Les transformations chimiques jouent un rôle important dans la modification des caractéristiques originelles des sédiments. Ces processus chimiques impliquent des interactions complexes entre les particules solides et les fluides interstitiels puisque la diagenèse tend à réduire l'énergie libre du système étudié pour lui donner une plus grande stabilité.

La précipitation — La précipitation correspond à la cristallisation de solides à partir d'une solution aqueuse et peut se résumer à deux grandes étapes : la nucléation et la croissance des cristaux. Le développement d'un cristal suppose l'apport d'éléments dissous (ions, atomes, molécules) puis des réactions de surface (adsorption, nucléation en surface, diffusion...) dont résultent l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin, et parfois l'élimination de certains produits de la réaction. Si la croissance est contrôlée par l'apport d'ions en solution, elle est rapide et dépend du renouvellement de la solution, donc des conditions hydrodynamiques. Au contraire, dans les réactions de surface, dont la cinétique est lente, les concentrations en éléments au voisinage de la surface sont les mêmes que dans la solution. La vitesse de croissance est alors contrainte par celles des réactions de surface et non par le renouvellement de la solution. Pour une solution donnée, la présence de larges cristaux isolés indique une nucléation lente et une prédominance de la croissance des cristaux. Cette situation est favorisée par un faible degré de sursaturation ou la présence d'inhibiteur. Par contre, lorsque la nucléation est favorisée, les précipités formés sont de très petites tailles, souvent amorphes ou mal cristallisés. Notons que les minéraux diagenétiques les plus fréquents sont les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux et les minéraux ferri-fères (oxydes telles la sidérite, l'hématite, ou sulfures telle la pyrite).

La dissolution — La dissolution, par de nombreux aspects, peut-être considérée comme la réaction inverse de la précipitation. Ce processus est important car il contribue à la modification de la composition minéralogique originelle. Par ailleurs, la redissolution contribue largement à la cristallisation de nouvelles phases, car elle permet la croissance rapide de nouveaux minéraux grâce au renouvellement des éléments en solution. C'est la réaction type qui affecte de nombreux minéraux dont tout particulièrement les silicates.

La recristallisation — La recristallisation est une modification cristallographique d'un composé (sans modification de composition chimique). Elle traduit une évolution d'un minéral vers une stabilité plus grande, donc une énergie libre plus faible. On peut alors définir les polymorphes qui correspondent à des minéraux de même composition chimique mais ayant cristallisés dans des systèmes différents. L'exemple le plus connu est celui de la recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (rhomboédrique).

La diagenèse précoce regroupe donc un nombre important de processus biogéochimiques qui ont lieu au sein de la colonne sédimentaire. Au cours de ce travail, nous étudierons le comportement des métaux impliqués dans ces processus, et plus particulièrement, leur évolution dans les phases carbonate et sulfure. Nous nous intéresserons également en détail à la composition des eaux interstitielles qui permet de mettre en évidence les états de saturation de certains minéraux (par exemple la calcite, la dolomite et les sulfures de fer et de manganèse). Pour ce faire, deux sites très différents de part leur taille et leur rapport aux activités anthropiques ont été sélectionnés : la baie d'Authie et l'estuaire de la Seine (voir figures I-2, I-3, p. 11, I-4, p. 13 et I-5, p. 14).

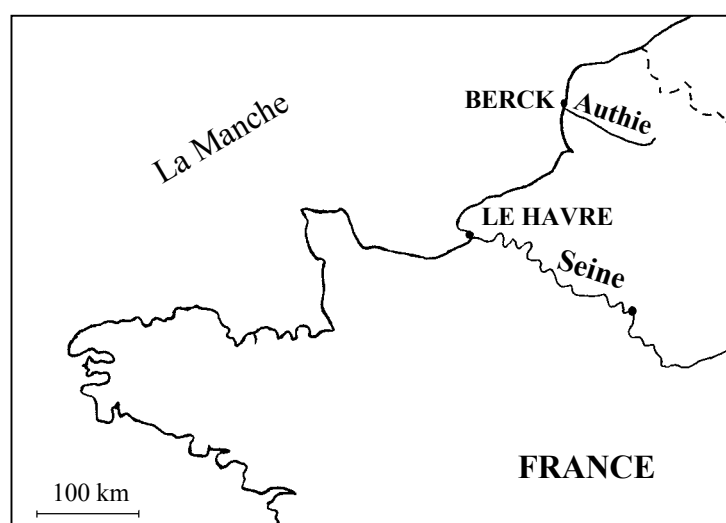


Figure I-2 : Localisation géographique de la Seine et de l'Authie.

B. LES SITES D'ETUDE

B-I. La baie d'Authie

Laissée longtemps à l'écart des grands enjeux touristiques, l'estuaire de l'Authie (situé à la frontière des départements de la Somme et du Pas-de-Calais) est resté faiblement urbanisé, conservant ainsi intact un immense espace composé de dunes, de plages et de vasières ainsi que de prés salés et de prairies qui constituent un patrimoine écologique d'une qualité exceptionnelle.

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

La baie d'Authie (*Fig. I-3*, p. 11), dont la morphologie actuelle et la dynamique sédimentaire sont dominées par des processus liés à un marnage supérieur à 5 m (à l'embouchure) et aux houles, présente l'aspect typique des estuaires "picards", c'est-à-dire une zone en engraissement ou poulie au sud (banc de Routhioville) opposée à une rive nord en érosion. Lors du remplissage, une rotation des courants vers la droite s'amorce ; il en résulte un mouvement tourbillonnaire centré sur la pointe du poulie et dont la périphérie vient lécher la rive nord entre la pointe du Haut Banc et le bec du perroquet. Il y a ainsi de nouveau dépôt de sédiments au niveau du banc de Routhioville. La vidange de l'estuaire s'effectue sans tourbillon mais est influencée par le courant du large qui repousse vers le nord les courants de vidange et contribue à éroder encore cette même rive. Les sédiments entraînés par le jusant se déposent alors au sud de l'estuaire accroissant à nouveau le poulie.

La morphologie de l'estuaire de l'Authie a été décrite avec précision par Dobroniak et Anthony (1999), et Dobroniak (2000). La carte représentée sur la *figure I-3* (p. 11) rend compte de la diversité des catégories sédimentaires qui constituent l'estuaire de l'Authie.

La slikke — C'est une zone dépourvue de végétation, inondée par les hautes mers et asséchée à marée basse. Elle se constitue autour du chenal en fond de baie, lorsque la profondeur est faible (le fleuve y taille d'ailleurs des berges abruptes). Elle est composée en majorité de sablons (0,05-0,2 mm), tandis que la zone soumise aux variations de la position du chenal est occupée par une vase lisse, noire et sulfureuse.

Le schorre — Egalement appelé "mollière", il s'établit au delà de la slikke pour s'imbriquer dans le massif dunaire en rive nord et pour s'adosser à une digue de polder en rive sud. Inondé uniquement lors des hautes mers de vive-eau, le schorre est morcelé par de nombreux chenaux et possède une couverture végétale halophile dense, parsemée de mares et de huttes de chasses.

La plate-forme sableuse — Elle occupe la majorité de l'estuaire et est composée de deux éléments morphologiques indépendants : une flèche sableuse de 3 km de long et 2,5 km de large (poulier) et un delta de marée composé de bancs sableux, façonnés par les courants de marées, la houle et les tempêtes.

Les polders — Les polders reflètent la marque la plus ancienne de l'anthropisation de l'estuaire. Dès le XII^{ème} siècle, des digues ont été érigées, et depuis le XVIII^{ème} siècle, la poldérisation progressive en rive nord a largement contribué à réduire la surface de l'estuaire. Le système de prairies généré par les renclôtures constitue un ensemble complémentaire des mollières de l'estuaire de l'Authie pour l'avifaune. Par ailleurs, la diversité des milieux dans ce bocage poldérien (incluant de nombreux abreuvoirs et mares) permet le développement d'une faune et d'une flore riche et variée.

La connaissance du paysage sédimentaire de la baie d'Authie nous a permis de mieux cibler notre zone d'étude aval. Au vue de ce qui précède, il semble que la partie sud de l'estuaire soit plus protégée par les remaniements (essentiellement grâce au poulier) que la partie nord. Cependant, nous n'avons pas repéré dans cette zone d'importantes vasières stabilisées comme celles rencontrées dans l'estuaire de la Seine. Nous avons donc choisi d'effectuer nos prélèvements sédimentaires sur une zone de dépôt à proximité immédiate d'un des nombreux chenaux naturels qui drainent le schorre.

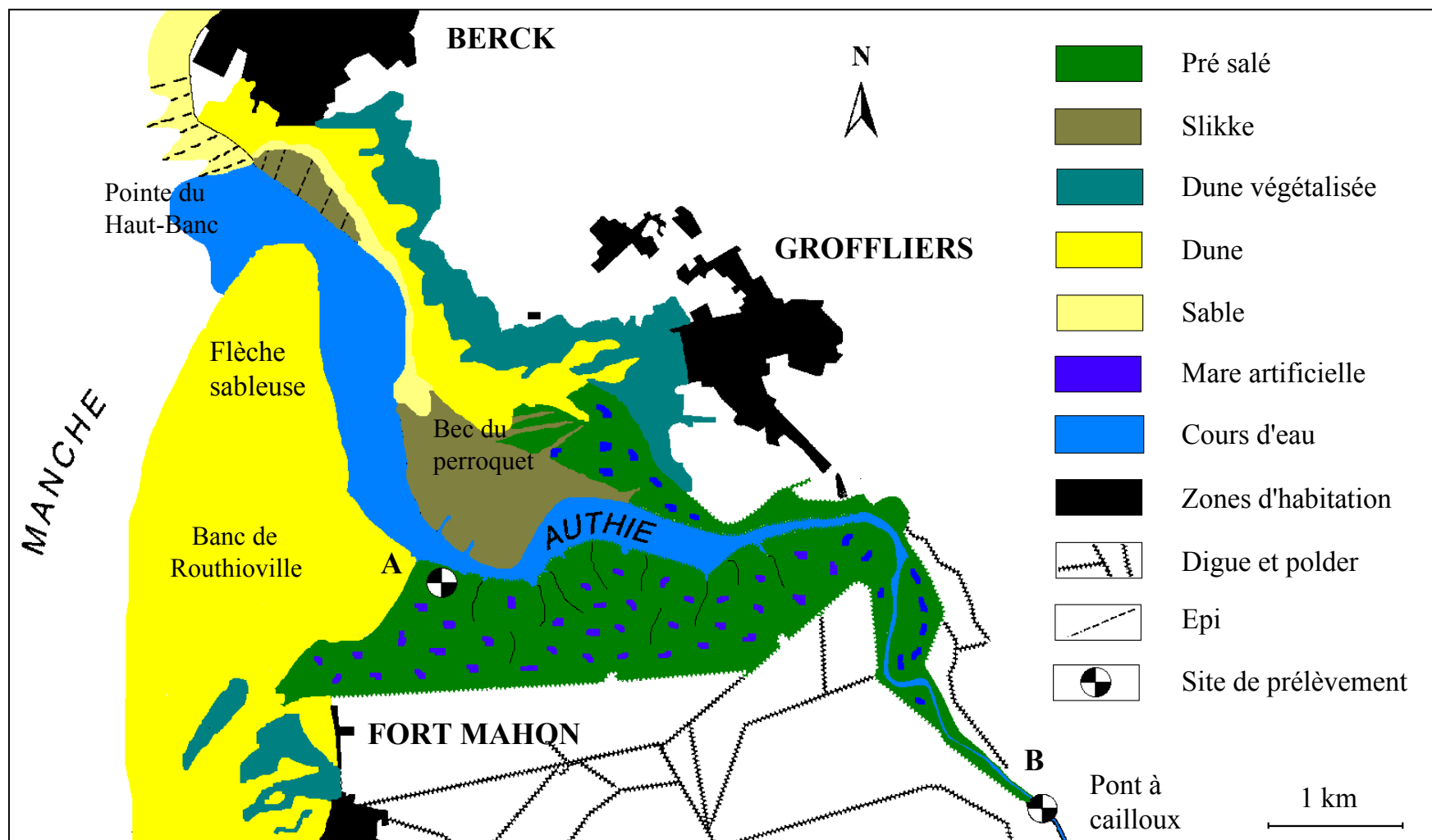


Figure I-3 : Morphologie sédimentaire de surface de l'estuaire de l'Authie. **A** : point de prélèvement aval (10/11/98) ; **B** : point de prélèvement amont (15/11/99).

B-II. L'estuaire de la Seine

La Seine, considérée comme l'un des plus grand fleuve français, avec une longueur de 776 km et un débit moyen au barrage de Poses de $470 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, est fortement industrialisée et aménagée. Son estuaire est le siège de dragages réguliers (pour permettre l'accueil de gros navires marchands), d'endiguements et d'aménagements principalement à vocations industrielles qui ont entraîné des réajustements morphologiques et sédimentaires considérables. Ainsi, la zone intertidale est notamment passée d'une superficie de 130 km^2 en 1834 à seulement 31 km^2 en 1981 (Avoine, 1981), et la vitesse des courants dans l'estuaire a fortement augmenté. Les particules fines sont essentiellement originaires du bassin versant mais il existe également une contribution des particules marines difficile à quantifier. De plus, les fonds reliques argileux des faibles profondeurs littorales (à l'ouest de l'embouchure), voire des fonds du chenal, sont susceptibles d'être érodés et contribuent à alimenter le système estuarien en matière en suspension. Les dépôts à l'embouchure ont été évalués à 5 millions de $\text{m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ entre 1978 et 1993 (Avoine, 1994), ce qui correspond à un taux moyen de sédimentation de $0,6 \text{ m} \cdot \text{an}^{-1}$.

La circulation des eaux en baie de Seine est déterminée par les mouvements généraux de la marée en Manche et de la houle qui conduisent à un marnage supérieur à 8 mètres à l'entrée de l'estuaire classant ce secteur comme un site exceptionnel en terme d'hydrodynamique (régime hypertidal). Après l'étalement de pleine mer, le jusant s'établit progressivement dans toute la baie et les eaux se dirigent vers l'ouest (*figure I-4*, p. 13). Après un bref étalement de basse mer, le flot commence au large des côtes du Calvados et donne le courant du Calvados (PM-5). 4 heures avant la pleine mer du Havre, le flot s'accélère ; une partie des masses d'eau marine venue du nord-ouest longe le pays de Caux et crée le courant d'Antifer. L'estuaire se remplit alors rapidement et est presque plein 1 heure avant la pleine mer. Le courant du Calvados s'incurve alors vers le nord-est (*Fig. I-4*) en donnant le courant de Verhaule qui va se maintenir jusqu'au début du jusant (Larsonneur et Hommeril, 1967 ; Avoine, 1981). La tenue du plein dure en moyenne 2 à 3 heures dans l'estuaire et cet étalement permet donc une décantation importante des particules.

L'estuaire de la Seine peut se hiérarchiser en trois secteurs : (i) le bas estuaire ou estuaire marin ; il s'étend de la limite de la baie de Seine à l'aval de Honfleur ; (ii) l'estuaire moyen ; il correspond à la zone de mélange entre eaux douces et eaux salées (entre Honfleur et Vieux-Port) ; et (iii) le haut estuaire qui est composé d'eau douce mais est cependant soumis

aux oscillations de la marée. L'amont de ce secteur est matérialisé par le barrage de Poses (Guézennec, 1999). La *figure I-5* (p. 14) présente la morphologie sédimentaire de cet estuaire en 1996. Nous retrouvons bien sûr les principaux constituants de la baie d'Authie mais intégrés dans une dynamique sédimentaire différente : au cours des vingt dernières années, les deux chenaux de flot se comblent progressivement par les apports sédimentaires de sables et de vases.

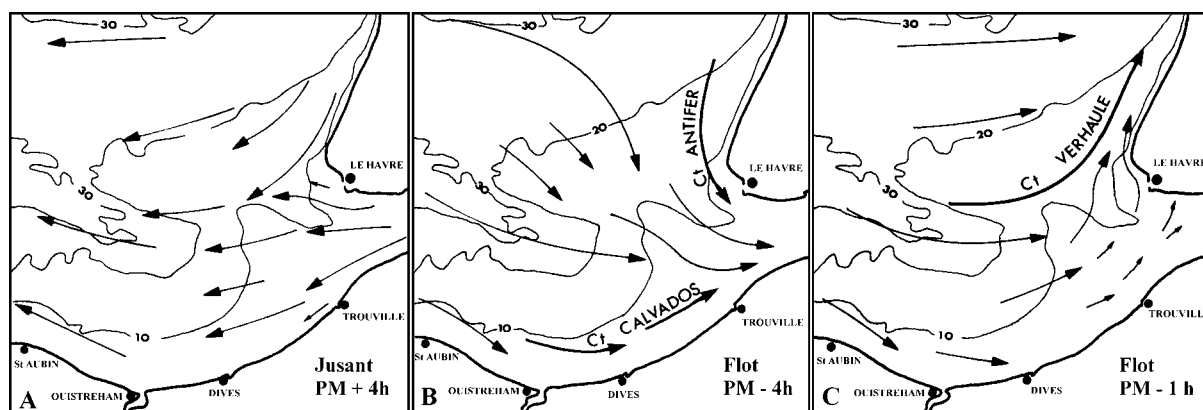


Figure I-4 : Courants de marée dans la partie orientale de la baie de Seine ; **A** : 4 heures après la pleine mer du Havre ; **B** : 4 heures avant la pleine mer du Havre ; **C** : 1 heure avant la pleine mer du Havre (Avoine, 1981).

D'autre part, la vasière nord [qui est la plus importante des vasières intertidales de l'estuaire (320 ha en 1999)] s'est fortement développée ce qui a eu pour conséquence le comblement de toute la partie nord de l'estuaire (Lesourd, 2000). Ainsi, un exhaussement de ce secteur a été observé et l'on assiste maintenant à une colonisation progressive du schorre par la végétation. Néanmoins, cette vasière a actuellement tendance à s'éroder dans son bas niveau (c'est-à-dire près du chenal nord) créant des micro-falaises de 2 à 3 mètres comme celles observées sur le schorre de la baie d'Authie.

Dans ce contexte, la vasière nord, et plus particulièrement les chenaux qui irriguent tout ce vaste espace sédimentaire, nous ont semblé être un site propice à nos prélèvements [réalisés le 25 mai 1999 au point C (voir *figure I-5*)] car son évolution rejoint finalement en partie celle du schorre de la baie d'Authie.

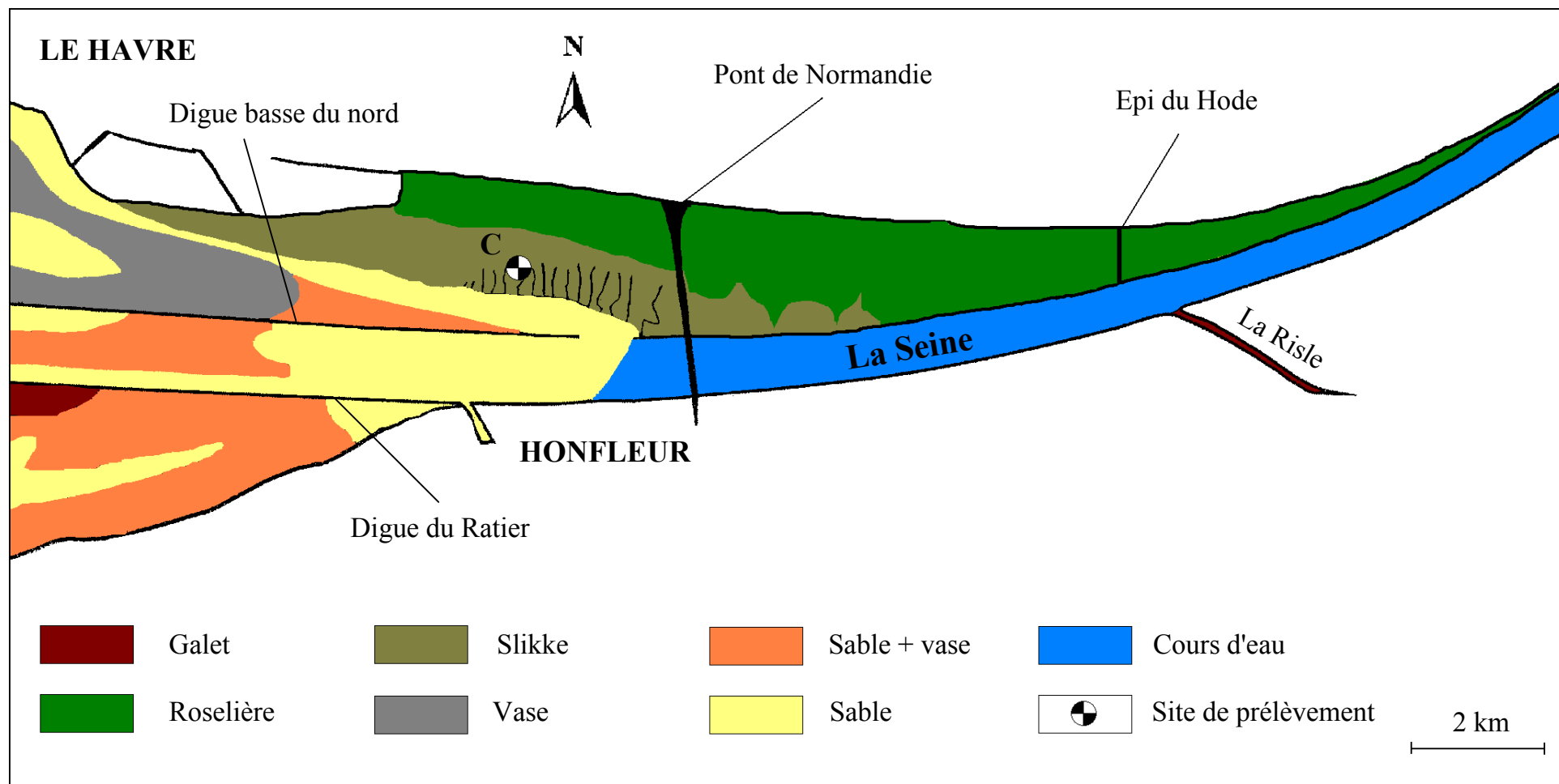


Figure I-5 : Morphologie sédimentaire de surface de l'estuaire de la Seine. C : point de prélèvement (25/05/99).

C. ECHANTILLONAGE SEDIMENTAIRE

Le sédiment forme un milieu complexe constitué d'une phase solide regroupant diverses formes de minéraux plus ou moins réactifs (silice, argile, carbonates, oxydes, sulfures métalliques...), de la matière organique ainsi que des organismes vivants (plantes, bactéries...) et d'une phase liquide appelée eau interstitielle. Ce système biphasé peut naturellement évoluer dans le temps suite à la modification d'un ou plusieurs facteurs physico-chimiques et biologiques comme le potentiel d'oxydoréduction, la température, le pH, la compaction, la pression, la biomasse, en vue d'atteindre un nouvel équilibre. Lorsque l'on effectue un prélèvement au sein d'un sédiment, il est donc primordial de limiter au maximum la déstabilisation d'un équilibre plus ou moins avéré (en effet, le système eau interstitielle-sédiment n'est pas forcément à l'équilibre thermodynamique avant le prélèvement). De plus, le choix d'un site précis de prélèvement lorsque la zone a été délimitée doit répondre si possible à des conditions favorables pour l'exploitation ultérieure des résultats. Un certain nombre de critères nous ont paru importants d'être rappelés :

- le site doit être au maximum dépourvu de dénivelé afin de limiter les échanges latéraux ;
- le site doit être recouvert au cours de chaque cycle de marée afin de s'affranchir de la prise en compte du facteur de dessiccation ;
- le site doit contenir un matériel sédimentaire dans lequel survient la diagenèse précoce suggérée par le biais de la couleur (le sédiment doit progressivement devenir noir avec la profondeur dû à l'augmentation des teneurs en sulfure de fer), de l'odeur (sulfure d'hydrogène) et de la texture (présence importante de fines particules).

Après avoir choisi le point de prélèvement, le carottage et le conditionnement des échantillons sédimentaires s'effectuent selon le protocole mis au point au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine par Martin (1996).

Quatre carottiers (constitués de tubes en polyéthylène de 30 cm de long et 10 cm de diamètre) sont enfoncés verticalement dans le sédiment sur une surface la plus petite possible (pour s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité du terrain). Les tubes sont alors bouchés au-dessus par un couvercle et au-dessous par un piston en Téflon. Un des carottiers est muni de trous latéraux (bouchés lors du prélèvement du sédiment) sur toute sa hauteur pour permettre les mesures du potentiel d'oxydoréduction et du pH *in situ* (ces mesures sont effectuées dans

l'heure qui suit le prélèvement). Les trois autres carottes sont découpées sur le site à l'aide du dispositif présenté sur la *figure I-6* (en effet, le transport modifierait considérablement le sédiment qui se tasse et expulse une partie de l'eau interstitielle). Ce dispositif permet d'extruder progressivement le sédiment à l'aide d'un cric hydraulique qui fait remonter le piston. Il est alors possible de débiter chaque carotte en tranche d'épaisseur fixe ou variable selon la stratégie d'étude. La table de découpage est de plus munie d'un sac à gant rempli d'azote pour que le découpage soit effectué à l'abri de l'oxygène. Ainsi, l'anoxie toujours présente dans ce type de sédiment est préservée (Loder et al., 1978 ; Leventhal et Taylor, 1990), évitant notamment l'oxydation des sulfures et du fer(II). Les tranches sont ensuite conservées, à la température de 5°C, dans des sachets fermés hermétiquement ou introduites dans des tubes à centrifuger, préalablement purgés à l'azote, en vue d'en extraire l'eau interstitielle (Canfield et al., 1993 ; Aller, 1994).

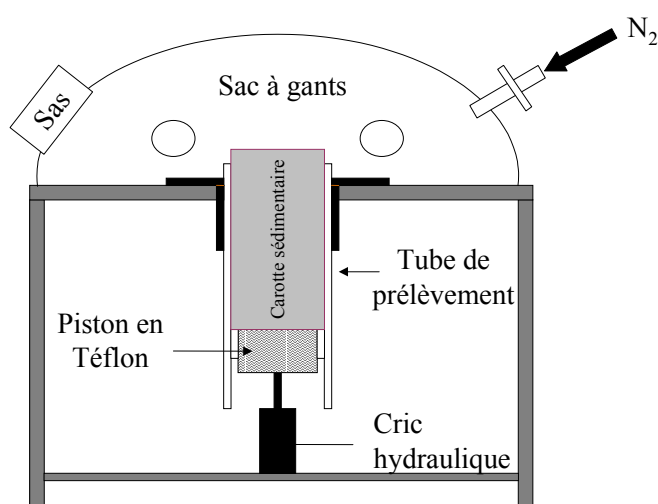


Figure I-6 : Table de découpage des carottes sédimentaires sous atmosphère inerte.

Au laboratoire, les sachets sont immédiatement congelés et les tubes sont centrifugés. En restant toujours sous atmosphère d'azote, on procède ensuite à la filtration des échantillons centrifugés par pression du surnageant, à l'aide de seringues au bout desquelles vient se connecter un élément de filtration (Millipore ; Swinnex). Les filtres utilisés sont en acétate de cellulose (Whatman ; diamètre : 25 mm). Une partie des eaux ainsi extraites est alors acidifiée [en injectant un volume de 100 µl d'acide nitrique (Merck ; *suprapur*) pour 20 ml d'eau interstitielle] pour l'analyse des métaux du phosphore et des fluorures, alors que l'autre partie reste brute afin de mesurer l'alcalinité et de doser les sulfures. Précisons enfin que ces différentes étapes depuis le prélèvement, qui sont relativement lourdes à mettre en œuvre, ont

été effectuées en moins de 24 heures pour éviter au maximum l'évolution du sédiment et surtout de l'eau interstitielle.

Au cours de ce travail, je me suis également intéressé à l'étude de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles de différents sédiments de surface. Ce travail sera exposé dans le chapitre IV (p. 124-132) et l'ensemble du protocole de traitement de la phase liquide y sera alors précisé.

D. TRAITEMENTS ET ANALYSES DES ECHANTILLONS

Nous ne présentons dans cette partie que les traitements et les analyses "classiques" utilisés dans le cadre de cette thèse. Ils regroupent les minéralisations totales ou partielles des sédiments, le dosage des métaux par spectroscopies atomiques d'émission et d'absorption et la mesure de l'alcalinité. La mise au point des techniques d'analyse des différentes formes de soufre dans les phases liquide et solide sera développée dans le second chapitre. Nous y détaillerons très précisément les protocoles de dosage des sulfures, du soufre élémentaire, des thiosulfates, des sulfites et des sulfates dans les eaux interstitielles, ainsi que des sulfures fraîchement précipités (**AVS**) et des sulfures plus réfractaires (**CRS**) dans la phase solide. Enfin, dans le cadre d'études spécifiques complémentaires pour justifier un certain nombre d'hypothèses, nous avons été amenés à faire des analyses de diffraction X, granulométriques, **RPE**, micro-Raman, **XPS**. Utilisées de façon ponctuelle, ces techniques seront décrites lors de la présentation des résultats au cours des chapitres II, III et IV.

D-I. Minéralisations des sédiments

La minéralisation totale ou partielle des sédiments a été entreprise dans le but de déterminer les teneurs totales en métaux dans le compartiment sédimentaire ainsi que leur teneur dans les phases carbonate, oxyde, organique et sulfure, résiduelle, ainsi que dans la fraction qualifiée de réactive ou disponible.

D-I-1. Attaque totale du sédiment

L'attaque totale du sédiment a été réalisée à partir du protocole proposé par Ouddane (1990). La procédure de minéralisation appliquée à nos échantillons est la suivante : 0,5 g de sédiment

sec (dont on a recueilli préalablement la fraction fine inférieure à 63 µm par tamisage pour obtenir des échantillons homogènes) est introduit dans un godet d'attaque en Téflon à couvercle conique. Dans un premier temps, on ajoute 10 ml d'acide fluorhydrique à 40 % (Prolabo ; *normapur*) et on procède à l'attaque du matériel sédimentaire à une température de 100°C pendant 4 heures. On minéralise ainsi principalement les silicates, les aluminosilicates et les carbonates. Après évaporation quasi-totale, on ajoute dans un deuxième temps 6 ml d'acide nitrique (Merck ; *suprapur*) et 2 ml d'acide chlorhydrique (Merck ; *suprapur*) (la réaction se fait toujours à chaud à T = 100°C). Lorsque tout le solide a disparu, on évapore à nouveau l'excès d'acide comme précédemment. Enfin, on introduit 5 ml d'eau Milli Q afin de solubiliser les métaux adsorbés sur les parois (la durée de cette étape est de 2 heures à 100°C). A titre comparatif, nous avons réalisé des attaques micro-ondes (appareil utilisé : MarsX ; CEM Corporation). Le protocole d'attaque est le suivant : 0,2 g de sédiment est introduit dans un réacteur avec 5 ml d'acide fluorhydrique, 5 ml d'acide chlorhydrique et 3 ml d'acide nitrique. Le programme de la minéralisation micro-onde utilisé est résumé dans le *tableau I-1*. Ce programme est divisé en 4 étapes : il comprend une phase de minéralisation, une évaporation des acides avec un temps variable, une étape de stabilisation (au cours de laquelle 5 ml d'eau sont ajoutés pour bien homogénéiser la solution) et une étape de nettoyage. Enfin, nous avons validé ces deux types de minéralisation en utilisant des sédiments standards (MESS-1, BCSS-1 et PACS-1) commercialisés par le NRCC (National Research Council of Canada). Les résultats présentés dans le *tableau I-2* (p. 19) montrent en général une bonne concordance des résultats. Notons cependant que, pour des sédiments très carbonatés (comme ceux de la Seine et de l'Authie), il est préférable de faire l'attaque micro-onde en deux étapes (pour éviter la formation de fluorure de calcium) : l'une consiste à utiliser uniquement l'acide fluorhydrique (suivi d'une évaporation) et l'autre à employer de l'eau régale.

étape		puissance	temps de montée en puissance	pression maximale	température maximale	durée de l'étape
		en W	en min	en bar	en °C	en min
attaque	1	600	2	55	200	5
	2	1200	5	41,5	240	10
évaporation		1200	3	1	120	4-30
stabilisation		600	2	44	100	10
nettoyage		1200	5	41,5	240	10

Tableau I-1 : Programme micro-onde utilisé pour la minéralisation totale du sédiment.

		Cr	Cu	Mn	Pb	V	Zn
		mg.kg ⁻¹					
MESS-1	att. classique	57 ± 6	25,3 ± 0,3	510 ± 20	41 ± 3	71 ± 5	183 ± 8
	att. micro-onde	57 ± 5	24,3 ± 0,4	470 ± 10	34 ± 4	70 ± 6	181 ± 7
	valeur référence	71 ± 11	25,1 ± 3,8	513 ± 25	34 ± 6	72 ± 17	191 ± 17
PACS-1	att. classique	87 ± 9	420 ± 20	424 ± 30	372 ± 9	110 ± 10	780 ± 20
	att. micro-onde	96 ± 7	450 ± 10	450 ± 10	400 ± 10	120 ± 10	880 ± 20
	valeur référence	113 ± 8	452 ± 16	470 ± 12	404 ± 20	127 ± 5	824 ± 22
BCSS-1	att. classique	95 ± 4	18,1 ± 0,1	222 ± 9	27 ± 1	85 ± 8	109 ± 7
	att. micro-onde	104 ± 7	19,4 ± 0,2	219 ± 5	28 ± 5	89 ± 8	115 ± 5
	valeur référence	123 ± 14	18,5 ± 2,7	229 ± 15	23 ± 3,4	93 ± 5	119 ± 12

Tableau I-2 : Exemple de résultats comparés des analyses de quelques métaux mineurs contenus dans les sédiments standards suivants : MESS-1, BCSS-1 et PACS-1.

D-I-2. Attaque de la fraction réactive

C'est une attaque acide plus ménagée. Elle permet d'obtenir des informations sur les métaux disponibles au sein du sédiment, c'est-à-dire ceux qui sont susceptibles de subir des modifications lors d'un changement physico-chimique du milieu. Cette fraction comprend notamment les monosulfures de fer, les hydroxydes de fer et de manganèse cristallisés et amorphes ainsi que les carbonates et les aluminosilicates hydratés (Huerta Diaz et Morse, 1992). Si cette notion est relativement simple à admettre, le protocole d'extraction est en revanche nettement moins évident à choisir. En effet, selon l'acide utilisé, sa concentration, la température de réaction et l'addition éventuelle de dithionite, les résultats peuvent être différents (Brumbauch et Arms, 1996). Les travaux de Leventhal et Taylor (1990) montrent que l'extraction des métaux à partir de 0,1 g de sédiment en présence de 5 ml d'acide chlorhydrique de concentration molaire pendant 24 heures à température ambiante est cohérente avec la notion de réactivité des métaux et est la plus simple à mettre en œuvre parmi celles testées. Huerta Diaz et Morse (1990 et 1992), ainsi que Luther III et ses collaborateurs (1999) utilisent également ce traitement sur du sédiment sec mais pendant une durée plus courte de 16 heures.

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons donc décidé d'utiliser le protocole d'extraction par l'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante : à 0,5 g de sédiment brut introduit dans un tube à centrifuger en Téflon, sont additionnés 15 ml d'acide chlorhydrique de concentration molaire (Merck, *suprapur*) [le rapport (volume-acide/masse-sédiment) a été préalablement optimisé]. Le temps de réaction a également été optimisé ; pour nos sédiments, il varie selon les métaux de moins d'une heure, par exemple pour le strontium, jusqu'à 15 heures pour le vanadium. Cependant pour des

raisons pratiques, nous avons choisi un temps de réaction de 24 heures. Enfin, des essais de reproductibilité ont été menés. Sur sept attaques d'un même sédiment, les écart types relatifs calculés lors de la détermination de la teneur des divers métaux étudiés (Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Sr, Ti, V et Zn) dans la fraction disponible sont compris entre 3 % et 9 % (**annexe I**, p. 178).

D-I-3. Attaques séquentielles du sédiment

Elles permettent d'atteindre les concentrations des métaux dans les phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle. Notre protocole est basé sur les travaux de Tessier et al. (1979), de Martin et al. (1987) et de Tessier et Campbell (1988). Il se rapproche de celui défini par le bureau européen des références (**BCR**) qui propose à partir d'un sédiment de référence (le CRM 601) trois extractions successives des métaux présents à l'état de traces : Cd, Cr, Ni, Pb et Zn (Quevauviller et al., 1997).

Fraction carbonate — 0,5 g de sédiment est introduit dans un tube en Téflon. On y verse alors 15 ml d'un tampon acide acétique (J.T. Baker ; 99-100 %)/acétate de sodium (Merck ; *pro analysi*) de concentration molaire et on agite le mélange pendant 12 heures en maintenant le pH constant à 5 pendant la réaction. Le filtrat est ensuite récupéré après centrifugation du tube et filtration du surnageant. Il contient les métaux présents dans la phase carbonate.

Fraction oxyde — Le résidu est ensuite attaqué à 95°C pendant 6 heures par 20 ml d'un mélange H₂O+CH₃COOH (75/25 v/v) contenant de l'hydroxylamine à 0,04 M. Comme précédemment, le tube est centrifugé puis le surnageant est filtré.

Fraction organique et sulfure — L'attaque de cette fraction se fait à 85°C, à pH 2 en utilisant 3 ml d'acide nitrique à 0,02 M et 8 ml de peroxyde d'hydrogène (Merck ; *suprapur*) qui sont ajoutés en deux fois en raison de l'instabilité de ce produit. Au bout de 5 heures de réaction, on introduit 5 ml d'une solution concentrée d'acétate d'ammonium (3,2 M dans une solution aqueuse d'acide nitrique à 20 % en volume) afin de stabiliser les métaux en solution. Cette étape dure environ 30 minutes sous agitation.

Fraction résiduelle — L'attaque de la dernière fraction se fait en ajoutant dans un premier temps 5 ml d'acide fluorhydrique puis 6 ml d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide nitrique (avec la même procédure que celle décrite pour l'attaque totale).

L'ensemble de nos extractions séquentielles a été réalisé sur la fraction fine des sédiments séchés à l'air (que l'on a isolée par tamisage et qui regroupe les particules de diamètre

inférieur à 63 μm). Néanmoins, il nous a paru intéressant d'étudier, sur un échantillon sédimentaire anoxique, les artefacts possibles liés au séchage de l'échantillon, en présence ou non d'oxygène. En effet, en contact avec ce gaz dissous, une partie du fer(II), du manganèse(II) et des sulfures s'oxyde dans les phases liquide et sédimentaire entraînant des modifications minéralogiques de nature à modifier la réactivité d'un certain nombre d'éléments métalliques face aux différentes extractions (Billon et al., 2001a).

Le sédiment d'étude a été prélevé en baie d'Authie au point A (voir *figure I-3*, p. 11) à 10-15 cm de profondeur, puis homogénéisé sous azote. Les attaques séquentielles ont été réalisées sur des échantillons humides ou séchés, à l'abri ou en présence d'oxygène [les traitements sous azote ont nécessité l'élimination de l'oxygène (par bullage d'azote) des solutions de la première extraction et de rinçage] et l'ensemble des résultats est regroupé dans l'**annexe II**, p. 179. Notons que chaque expérience a été réalisée 3 fois et que parallèlement, des attaques ont été entreprises sur un sédiment de référence (MESS-1) afin de valider nos teneurs totales en métaux (seules les concentrations en cadmium et en aluminium ne correspondent pas aux valeurs certifiées). Par ailleurs, nous observons globalement une bonne reproductibilité de nos résultats bien que l'on soit contraint de travailler sur du sédiment brut. Cela confirme la bonne homogénéité du sédiment (tant au niveau de sa composition chimique que physique) et valide la bonne conduite de nos prises d'essai.

Il apparaît qu'un certain nombre d'éléments ne sont sensibles ni au séchage, ni à la présence d'oxygène. C'est notamment le cas pour les éléments alcalino-terreux comme le calcium, le strontium et le magnésium qui constituent la matrice carbonate sédimentaire, détruite dès la première extraction. Le calcium se retrouve dans tous les cas à plus de 95 % dans la fraction carbonate (voir **annexe II**, p. 179) et les pourcentages en strontium et en magnésium dans cette fraction restent également constants à respectivement 90 ± 2 % et 49 ± 1 % (**annexe II**).

Les métaux réfractaires majeurs de constitution sélectionnés pour ce travail sont l'aluminium et le titane (ces deux éléments entrent dans la composition des argiles et forment également des oxydes stables comme TiO_2 et Al_2O_3). Ils se trouvent respectivement à plus de 90 et 98 % dans la fraction résiduelle (**annexe II**) et sont donc peu réactifs vis-à-vis du séchage et de l'oxygène. Ainsi, aucune variation importante de leurs teneurs dans les quatre phases n'a été observée selon les différents traitements.

Le chrome, qui est considéré comme élément réfractaire mineur, a également été analysé et son comportement rejoint celui de l'aluminium et du titane ; le séchage et la présence

d'oxygène ne perturbe pas son extraction dans les phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle.

Le fer, généralement à l'état d'oxydation +III dans les milieux oxygénés, est réduit dans des proportions variables en fer(II) dans les sédiments anoxiques. Il peut alors former de la sidérite ou s'insérer dans les carbonates de calcium. En présence de sulfure, il a tendance à précipiter rapidement pour former des sulfures de fer plus ou moins stables. Le séchage à l'air du sédiment a donc pour conséquence d'oxyder une partie du fer(II) de sorte que l'on observe une diminution de 30 % des concentrations en fer dans la fraction carbonate (*Fig. I-7*, p. 23) par rapport à celles mesurées dans cette même fraction après séchage du sédiment sous azote et sans séchage, mais suivi du traitement chimique en présence d'oxygène. Des expériences similaires ont également été entreprises sur du sédiment prélevé en amont de la baie d'Authie (point B, *figure I-3*, p. 11) et le séchage à l'air avait également mis en évidence une diminution importante du fer (> 50 %) dans la fraction carbonate.

D'autre part, nous avons évalué la quantité de sulfures de fer peu stables présente dans ce sédiment. Ce sont des sulfures détruits en milieu acide à température ambiante et regroupés sous le nom d'**AVS** qui est une abréviation venant de l'anglais pour "Acid Volatile Sulfides" ; leur présentation et le protocole de leur extraction seront détaillés au chapitre II, p. 54. Nous trouvons $1500 \pm 150 \text{ mg.kg}^{-1}$ de fer (nous avons supposé que les sulfures minéraux sont essentiellement sous la forme chimique FeS). Au cours du second chapitre, nous étudierons en détail le comportement des **AVS** vis-à-vis du séchage et des extractions séquentielles. Il ressort notamment que les **AVS** sont peu détruits lorsque l'on travaille avec du sédiment humide à l'abri de l'air ce qui expliquerait les faibles teneurs en fer dans la fraction carbonate du sédiment humide traité sous azote. Cependant, l'instabilité de certains sulfures de fer, ainsi que leur extraction partielle mais simultanée avec celle du carbonate de fer rendent les résultats de la première attaque très approximatifs. Par contre, les sommes des teneurs en fer mesurées dans les fractions carbonate et oxyde sont très voisines d'un traitement à l'autre de sorte que le fer non extrait (lors de la première attaque après séchage du sédiment sous oxygène et sans séchage avec traitement sous azote) se retrouve alors dans la fraction oxyde. Ainsi, en suivant le protocole des extractions proposé par Tessier et ses collaborateurs (1979), la spéciation du fer ne permet pas d'accéder séparément aux teneurs en fer dans les carbonates, les sulfures peu stables et les oxydes.

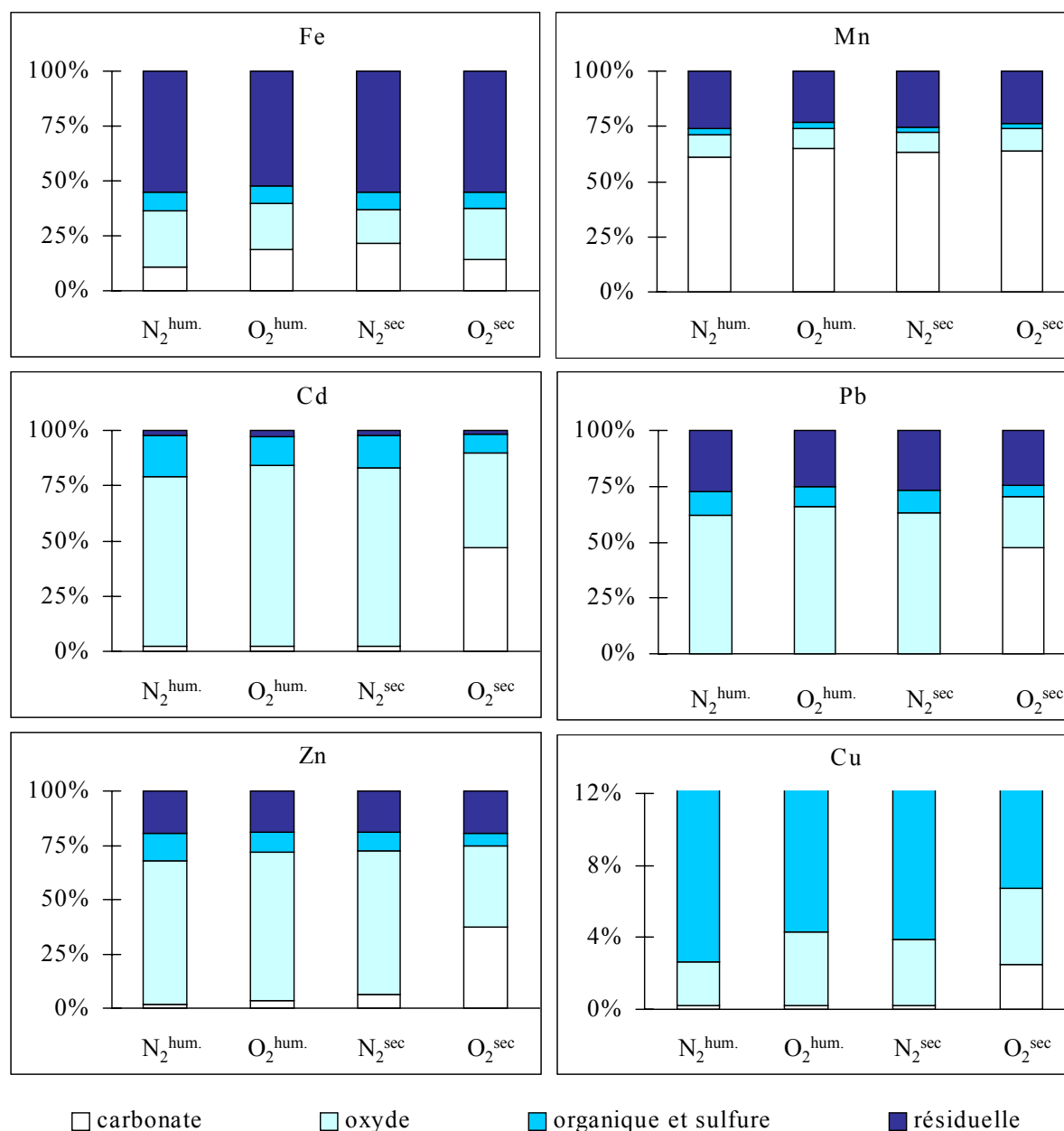


Figure I-7 : Répartition (en pourcentage) du fer, du manganèse, du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc dans les fractions carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle dans un sédiment anoxique provenant de la baie d'Authie après différents conditionnements : sédiment brut traité sous azote (N₂^{hum.}) ; sédiment brut traité sous air (O₂^{hum.}) ; sédiment séché et traité sous azote (N₂^{sec}) ; sédiment séché et traité sous air (O₂^{sec}). Notons que pour le cuivre, l'échelle ne va pas au delà de 12 % pour bien mettre en évidence les différences de concentrations observées lors des extractions des phases carbonate et oxyde.

Le manganèse présent dans les oxydes est principalement sous sa forme +IV. Dans les conditions anoxiques de nos sédiments, une partie de Mn(IV) particulière est réduite en Mn(II) qui s'associe ensuite avec les carbonates de calcium et les sulfures de fer (signalons qu'aux cours des chapitres III et IV, nous montrerons que le manganèse ne peut pas former les phases

pures MnCO_3 et MnS dans nos sédiments). Un comportement chimique similaire à celui du fer est donc prévisible. Cependant, le manganèse semble être beaucoup moins affecté par le séchage ou par la présence d'oxygène (des expériences réalisées sur un sédiment prélevé en amont de l'estuaire de l'Authie ont également mis en évidence ce phénomène). Nous pouvons donc supposer que le manganèse extrait lors de l'attaque à pH 5 provient essentiellement des carbonates.

Le cuivre, le cadmium, le plomb et le zinc (dosés dans chacune des fractions par spectroscopie d'absorption atomique) ont des comportements chimiques globalement similaires comme le montre la *figure I-7* : les teneurs de ces métaux dans la fraction carbonate sont au moins dix fois plus élevées dans les sédiments séchés à l'air que dans les sédiments humides ou séchés sous azote. Nous pensons que ces résultats ne dépendent finalement qu'indirectement des différents traitements réalisés sur notre sédiment. En effet, le séchage sous oxygène contribue à oxyder les sulfures peu stables et susceptibles de passer en solution lors de l'extraction séquentielle à pH 5. Par contre, les autres conditionnements du sédiment permettent une solubilisation partielle, lors de la première attaque, des sulfures de fer non oxydés. Ainsi, la présence de sulfure dissous, même en milieu faiblement acide, permet d'envisager la formation de CdS , CuS , PbS et ZnS à partir de Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} solubilisés lors de la dissolution de la fraction carbonate. Notons que Boust et ses collaborateurs (1999) ont, pour le cadmium, obtenu des résultats similaires à partir de sédiments anoxiques dopés au ^{109}Cd . Leur interprétation diffère cependant puisqu'ils considèrent que CdS s'oxyde rapidement à l'air. Ce cadmium initialement lié au sulfure s'adsorbe alors sur d'autres phases et est libéré lors de la première extraction à pH 5.

Pour conforter notre hypothèse, nous avons réalisé un calcul d'équilibre (à l'aide du logiciel MINEQL^+ dont la présentation sera détaillée au chapitre III, p. 86) pour savoir si l'état de saturation de ces quatre métaux vis-à-vis de CdS , CuS , PbS et ZnS était atteint. Nous avons pour ce faire déterminé par titration, avec une solution de chlorure de cadmium (voir chapitre II, p. 54), la teneur en sulfure dans les filtrats issus des attaques du sédiment humide réalisées sous air ; nous trouvons $[\text{HS}^-] \cong 5.10^{-5} \text{ M}$; et pour effectuer nos calculs, nous avons pris les valeurs des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn trouvées dans les filtrats recueillis après les extractions menées sur le sédiment séché à l'air. Nous avons ainsi pu déterminer le cologarithme de l'indice de saturation de chaque composé MeS (avec $\text{Me} = \text{Cd}$, Cu, Pb et Zn ; voir *figure I-8*, p. 25). L'indice de saturation, noté IS, est défini ici par :

$IS(MeS) = (Me^{2+}) \cdot (S^{2-}) / K_s^{MeS}$ [où (Me^{2+}) et (S^{2-}) sont respectivement les activités des ions Me^{2+} et S^{2-} en solution, et K_s^{MeS} est le produit de solubilité du précipité MeS].

Ces calculs mettent en évidence un état de sursaturation pour CuS , PbS , ZnS et un état de saturation pour CdS , ce qui explique les faibles teneurs de ces métaux lorsque tous les sulfures de fer ne sont pas préalablement oxydés (Wallman et al., 1993). A partir de cette conclusion, il est alors possible de prévoir que les pertes en Cd , Pb et Zn , observées dans la fraction carbonate pour trois des quatre traitements, vont être compensées par les teneurs présentes dans la fraction oxyde puisque CdS , PbS et ZnS sont solubles en milieu acide à $pH \sim 2$. Par contre les composés à base de sulfure et de cuivre (CuS , $Cu_{1,12}S$, $Cu_{1,39}S$, $Cu_9S_5...$) sont nettement moins solubles (Cooper et Morse, 1998) de sorte que ces derniers, formés lors de l'extraction des carbonates, ne sont pas totalement détruits lors de l'extraction des oxydes. C'est donc lors de la troisième extraction que les sulfures de cuivre formés sont quantitativement détruits. Ainsi, lorsque l'on additionne les teneurs en cuivre des fractions carbonate, oxyde et organique obtenues après les différents traitements, les résultats sont assez voisins.

Par ailleurs, nous avons également représenté sur la *figure I-8* les indices de saturation de FeS et MnS qui montrent que le fer et le manganèse extraits au cours de l'attaque à $pH 5$ ne peuvent pas précipiter avec les sulfures.

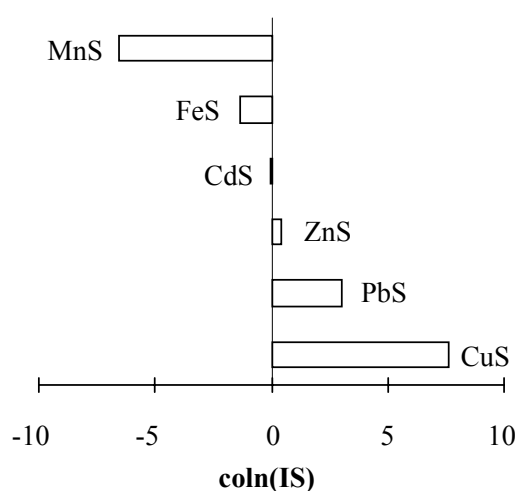


Figure I-8 : Indices de saturation de CuS , PbS , ZnS , CdS , FeS et MnS dans le filtrat recueilli après extraction de la fraction carbonate du sédiment séché à l'air, en imposant la teneur en sulfure total à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Enfin, l'extraction du vanadium dans la fraction carbonate montre globalement que, plus le milieu est anoxique, plus les concentrations dans les filtrats sont faibles. Nous pensons que, lors du traitement du sédiment humide sous azote, une partie du vanadium se trouve au degré

d'oxydation +IV qui d'une part est moins soluble que le vanadium V, et d'autre part se fixe très facilement sur les oxydes comme TiO₂, MnO₂ ou encore FeOOH (Wehrli et Stumm, 1988). De plus, les teneurs plus faibles observées lors des extractions à pH 5, particulièrement pour le sédiment humide traité sous azote, se trouvent compensées par celles mesurées lors de l'extraction de la fraction oxyde (on peut supposer que V(IV) adsorbé sur les oxydes est alors libéré). L'extraction en présence d'oxygène d'un sédiment anoxique préalablement séché à l'air semble donc surestimer la quantité de vanadium adsorbé et/ou co-précipité dans les carbonates.

Traitement	Extraction	Al	Ca	Cd	Cr	Cu
humide N ₂	HCl 1M	540 ± 5	75100 ± 500	0,154 ± 0,006	2,41 ± 0,03	1,0 ± 0,2
	carbo. + oxyde	440 ± 50	68300 ± 700	0,130 ± 0,003	3,1 ± 0,3	0,09 ± 0,04
humide O ₂	HCl 1M	517 ± 4	75300 ± 300	0,160 ± 0,006	2,3 ± 0,2	1,2 ± 0,1
	carbo. + oxyde	600 ± 60	70500 ± 700	0,14 ± 0,01	3,6 ± 0,3	0,17 ± 0,02
sec N ₂	HCl 1M	450 ± 20	73100 ± 900	0,178 ± 0,006	2,10 ± 0,06	2,1 ± 0,1
	carbo. + oxyde	500 ± 30	70000 ± 2000	0,139 ± 0,008	3,09 ± 0,05	0,13 ± 0,03
sec O ₂	HCl 1M	440 ± 20	73100 ± 300	0,171 ± 0,003	2,11 ± 0,08	2,3 ± 0,1
	carbo. + oxyde	570 ± 90	69900 ± 600	0,141 ± 0,004	3,5 ± 0,4	0,25 ± 0,06

Traitement	Extraction	Fe	Mg	Mn	P	Pb
humide N ₂	HCl 1M	2250 ± 40	1500 ± 30	73,1 ± 0,5	199 ± 4	5,6 ± 0,2
	carbo. + oxyde	2100 ± 100	1650 ± 30	73,0 ± 0,5	180 ± 20	5,8 ± 0,3
humide O ₂	HCl 1M	2100 ± 40	1420 ± 40	70 ± 2	199 ± 7	5,3 ± 0,2
	carbo. + oxyde	2500 ± 200	1700 ± 20	77 ± 1	220 ± 10	6,6 ± 0,5
sec N ₂	HCl 1M	1920 ± 90	1460 ± 50	69 ± 2	189 ± 3	5,9 ± 0,5
	carbo. + oxyde	2190 ± 10	1692 ± 7	77 ± 2	200 ± 10	5,9 ± 0,3
sec O ₂	HCl 1M	1880 ± 60	1440 ± 20	69 ± 2	192 ± 7	5,8 ± 0,3
	carbo. + oxyde	2300 ± 200	1699 ± 5	78 ± 3	220 ± 20	6,8 ± 0,3

Traitement	Extraction	Sr	Ti	V	Zn
humide N ₂	HCl 1M	180 ± 4	16 ± 1	4,3 ± 0,2	18,2 ± 0,2
	carbo. + oxyde	185 ± 3	0,53 ± 0,09	4,5 ± 0,2	18,4 ± 0,7
humide O ₂	HCl 1M	174 ± 3	15,4 ± 0,8	4,1 ± 0,2	17,3 ± 0,2
	carbo. + oxyde	198 ± 7	0,7 ± 0,2	5,4 ± 0,5	21 ± 2
sec N ₂	HCl 1M	175 ± 3	15,3 ± 0,8	3,9 ± 0,2	17,8 ± 0,5
	carbo. + oxyde	199 ± 5	0,65 ± 0,05	4,6 ± 0,2	19,7 ± 0,5
sec O ₂	HCl 1M	174 ± 3	16 ± 1	3,9 ± 0,3	17,5 ± 0,2
	carbo. + oxyde	210 ± 20	0,8 ± 0,3	5,0 ± 0,3	19,6 ± 0,6

Tableau I-3 : Teneurs (en mg.kg⁻¹) de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sr, Ti, V et Zn extraits par HCl 1 M dans un sédiment anoxique de la baie d'Authie, traité à l'air ou sous azote, humide ou après séchage. Nous avons également mentionné les concentrations de ces

éléments (en mg.kg^{-1}) présentes dans la somme des fractions carbonate et oxyde (carbo. + oxyde).

Pour compléter cette étude, nous avons réalisé sur le même sédiment (toujours avec ou sans séchage et à l'abri ou en présence d'oxygène) des attaques avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire ; les éléments ainsi extraits sont considérés être réactifs au sein du sédiment. Les résultats des analyses effectuées chaque fois sur trois réplicats sont présentés dans le *tableau I-3* (Billon et al, 2001a). Il apparaît que les modifications du sédiment, liées au séchage et à la présence d'oxygène, n'ont pour la majorité des éléments (Al, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sr, Ti, V et Zn) aucune influence significative vis-à-vis de l'extraction par HCl 1 M. Finalement, seules les teneurs en cuivre dépendent du traitement imposé : plus le sédiment est dans un état oxydé (ou plus exactement, moins il y a de sulfures disponibles), plus les teneurs en cuivre sont fortes. On retrouve donc le même comportement que celui observé dans le cadre des extractions séquentielles : une partie du cuivre extrait des fractions carbonate et oxyde précipite avec les sulfures provenant principalement de la dissolution de FeS.

Nous avons également comparé ces résultats à ceux issus de la somme des fractions carbonate et oxyde (*tableau I-3*). Les valeurs sont tout à fait comparables hormis pour le titane et le cuivre qui sont nettement plus solubilisés en milieu HCl 1M.

En conclusion, le protocole d'extraction séquentielle proposé par Tessier et ses collaborateurs (1979) a pour objectif d'obtenir la répartition des métaux au sein des quatre grandes phases sédimentaires suivantes : les carbonates, les oxydes, la matière organique et la fraction résiduelle (constituée notamment des silicates et des aluminosilicates). Nous avons pu constater qu'un certain nombre d'éléments comme le calcium, le magnésium, le strontium, le chrome, l'aluminium, le titane et le manganèse, se prêtent bien à ces extractions successives. Par contre, d'autres métaux, comme le vanadium, pourraient s'oxyder à l'air et réagir ensuite différemment lors des deux premières attaques. Le cuivre, le cadmium, le plomb et le zinc posent quant à eux problèmes dans le cas où les sulfures de fer solubles lors de la première attaque à pH 5 ne sont pas préalablement oxydés (par exemple par séchage du sédiment à l'air). En effet, les sulfures solubilisés précipitent alors Cd, Cu, Pb et Zn extraits de la fraction carbonate ce qui a pour conséquence de sous-estimer significativement leurs teneurs dans cette fraction (et de surestimer leurs teneurs dans la fraction oxyde). Enfin, la spéciation du fer est difficile à établir dans tous les cas pour les raisons suivantes : (i) le fer lié au carbonate et

une partie difficilement quantifiable des **AVS** sont détruits simultanément lors de la première attaque ; et (ii) l'autre partie des **AVS** et les oxydes de fer sont ensuite solubilisés lors de la seconde extraction.

Par ailleurs, les artefacts liés au séchage et à l'oxygène ne modifient pas l'extraction par l'acide chlorhydrique de concentration molaire des éléments étudiés sauf pour le cuivre qui précipite en partie avec les sulfures solubilisés, malgré le milieu fortement acide. Enfin, excepté pour le cuivre et le titane, l'extraction par HCl 1 M et la somme des extractions des fractions carbonate et oxyde sont globalement comparables pour ce type de sédiment.

D-II. Dosage des métaux

Le dosage de la plupart des métaux dans les sédiments et les eaux interstitielles a été réalisé avec un appareil d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES ; Varian, Liberty Serie II, observation axiale). Les conditions opératoires utilisées lors de ces analyses ICP-AES sont regroupées dans le *tableau I-4*. Nous n'envisageons pas ici de détailler le fonctionnement de cet appareil mais plutôt de mettre l'accent sur les problèmes analytiques à travers un exemple concret.

Puissance (kW)	1,0
Tension du photomultiplicateur (V)	650
Temps d'intégration (s)	1-5
Correction de fond	mode dynamique
Débit d'argon plasmagène (dm ³ .min ⁻¹)	15
Débit d'argon auxiliaire (dm ³ .min ⁻¹)	1,5
Vitesse de pompe péristaltique (rpm)	15
Pression de nébulisation (kPa)	300

Tableau I-4 : Paramètres instrumentaux utilisés lors des dosages des métaux par ICP-AES.

Lors de la première attaque séquentielle, le filtrat à doser est constitué d'un tampon à pH 5 d'acide acétique/acétate de sodium de concentration molaire. En raison du pourcentage important de CaCO₃ dans nos sédiments ($\cong 40\%$), cette attaque acide a introduit des concentrations élevées en calcium (de l'ordre de 1 à 2 g.dm⁻³ avec notre protocole). Le *tableau I-5* (p. 29) regroupe les résultats d'analyse d'un standard à 10 mg.kg⁻¹ en Al, Cd, Fe, Mg, Mn, P, Pb, V et Zn dans différentes matrices.

Matrice utilisée	Al	Cd	Fe	Mg	Mn	P	Pb	V	Zn
	mg.kg ⁻¹								
Eau Milli Q	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ca = 1g.dm ⁻³	8,8	8,6	8,1	8,7	8,2	9,5	8,6	8,7	8,1
Ca = 2g.dm ⁻³	8,4	8,1	7,3	7,9	7,5	9,4	8,1	8,2	7,6
Ac	7,9	7,8	7,9	7,1	7,4	9,4	7,3	7,4	7,2
Ac + Ca = 1g.dm ⁻³	8,4	7,7	7,1	6,1	7,1	9,1	7,9	6,8	6,6
Ac + Ca = 2g.dm ⁻³	8,4	7,6	6,9	6,0	6,9	9,1	7,8	6,5	6,5

Tableau I-5 : Concentrations apparentes d'un standard à 10 mg.kg⁻¹ en Al, Cd, Fe, Mg, Mn, P, Pb, V et Zn, préparé dans différentes matrices. **Abréviation** : Ac, tampon acide acétique/acétate de sodium 1 M.

Il apparaît clairement que le calcium, à des concentrations supérieures ou égales à 1g.dm⁻³, atténue de façon variable le signal d'émission des autres métaux (par rapport aux mesures effectuées en l'absence de calcium). En moyenne, l'atténuation du signal d'émission atomique induite par les teneurs en Ca dans les échantillons analysés est d'environ 15-20 %. Lorsque l'on prépare les solutions dans la matrice acide acétique/acétate de sodium 1 M, l'atténuation du signal d'émission est encore plus importante (souvent supérieure à 20 %). Par contre, l'effet du calcium en présence de cette matrice diminue fortement. Ainsi, dans ce cas précis, la somme des atténuations n'est pas égale à l'atténuation globale. Cette expérience met en évidence les précautions à prendre dès qu'il s'agit de doser des éléments dans une matrice complexe. En conséquence, il est indispensable de reconstituer la matrice et de l'ajouter aux solutions standards.

Pour certains métaux, notamment le cadmium, lorsque la sensibilité de la torche à plasma est trop faible, ou bien quand le volume d'échantillon ne dépasse pas 2 ml, nous avons eu recours à la technique d'absorption atomique électrothermique avec correction Zeeman (GFAAS-ZC ; Varian ; modèle SpectrAA-300). En général, les problèmes de matrice rencontrés avec cette technique sont inévitables. Dans ces conditions, il est alors nécessaire : (i) de préparer les standards dans la même matrice que l'échantillon ; (ii) d'utiliser un modificateur de matrice pour séparer l'absorption spécifique de l'analyte de celle attribuée à la matrice ; et (iii) d'optimiser le programme électrothermique (notamment, les étapes de pyrolyse et d'atomisation). Nous allons, à titre d'exemple, détailler le protocole mis au point pour le dosage du cadmium dans les eaux interstitielles salines de la baie d'Authie (*tableau I-6 et figure I-9*).

étape	température °C	temps s	débit d'azote dm ³ .min ⁻¹	mesure
1	120	20	3,0	non
2	600	15	3,0	non
3	600	8,0	3,0	non
4	1700	4,0	0,4	non
5	1700	0,6	0,4	oui
6	1700	2,5	0,4	oui
7	2700	4,0	3,0	non
8	2700	3,0	3,0	non

Tableau I-6 : Programme électrothermique utilisé pour la détermination du cadmium dans des eaux interstitielles estuariennes.

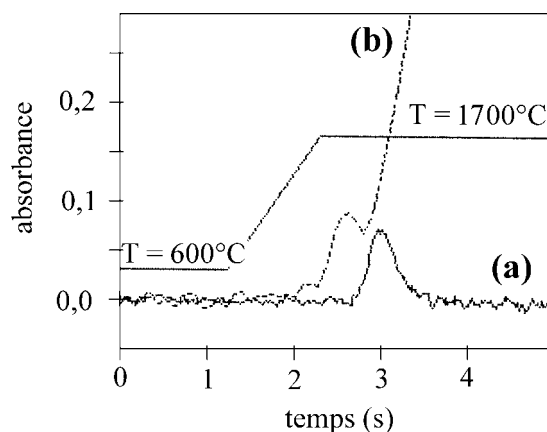


Figure I-9 : Signaux d'absorption observés : **(a)** : absorption spécifique du cadmium en présence d'orthophosphate d'ammonium ; **(b)** absorption non spécifique due à la matrice.

Le cadmium étant un élément volatil, nous avons utilisé des fours en graphite à recouvrement pyrolytique avec plate-forme pour que l'atomisation soit homogène. Afin de s'affranchir le plus possible de la matrice, nous avons eu recours à un modificateur de matrice : l'orthophosphate d'ammonium à 1% dans l'eau. Dans ce cas précis, l'utilisation de modificateurs de matrice habituellement utilisés comme le nitrate de palladium et/ou l'acide ascorbique n'a pas donné de résultats aussi favorables. De plus, un faible courant d'argon a été conservé lors de la mesure afin de diminuer encore l'effet de la matrice (avec cependant une baisse de près de 40 % de la sensibilité). Enfin, les paramètres relatifs à l'atomisation et à la pyrolyse ont été optimisés pour obtenir la sensibilité la plus importante possible (signalons que selon l'usure du four, ces optimisations paramétriques sont souvent réajustées avant les dosages).

Ces deux exemples résument les difficultés d'analyse rencontrées lors de la mise au point d'une technique de dosage. Pour les eaux interstitielles notamment, où selon les prélèvements, la salinité peut varier d'un facteur 10, les programmes analytiques des appareils d'absorption et d'émission atomiques, ainsi que la composition des standards, ont été à chaque fois optimisés afin de minimiser l'erreur attribuée au dosage.

D-III. Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité (ou réserve alcaline) est la quantité d'acide fort qu'il faut introduire dans un échantillon pour neutraliser l'ensemble des bases présentes dans l'échantillon. En toute rigueur, les principales bases à considérer dans les eaux marines sont les carbonates, les hydrogénocarbonates, les borates, les fluorures, les silicates et les phosphates. Ouddane (1990) a mis au point un programme informatique permettant, à partir de la courbe de dosage de l'alcalinité, de déterminer les concentrations de ces divers composants. Cependant, dans nos eaux interstitielles, les hydrogénocarbonates sont très majoritaires par rapport aux autres formes et nous considérerons par la suite que la valeur de l'alcalinité est égale à la concentration du carbone inorganique soluble (et principalement H_2CO_3 et HCO_3^-).

Les mesures de l'alcalinité dans les eaux interstitielles ont été effectuées par dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm ; modèle 736 GP Titrino). Afin de minimiser les quantités d'eau interstitielle utilisées pour ce dosage, nous avons choisi de travailler avec 1 ml d'échantillon. Le montage se présente donc sous une forme miniaturisée comprenant 1 tube en polyéthylène (de diamètre 5 mm) muni d'un micro-agitateur, d'une arrivée d'azote afin de créer une atmosphère inerte au-dessus de l'échantillon, d'une micro-électrode de verre combinée (Ingold) et d'un capillaire pour les ajouts d'acide. Les paramètres du programme de titration ont été optimisés et un exemple de courbe de titrage est présenté sur la *figure I-10*.

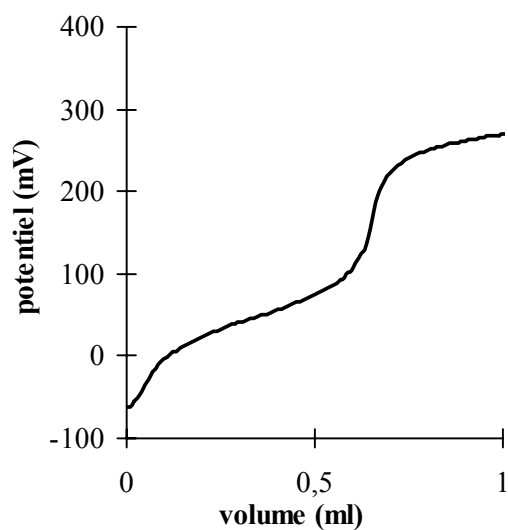


Figure I-10 : Courbe de dosage de l'alcalinité obtenue à partir d'un volume d'échantillon de 1 ml. Les volumes ajoutés d'acide sont constants et égaux à 10 μl ; $[\text{HCl}] = 0,030 \text{ mol}.\text{dm}^{-3}$.

CONCLUSION

Les sédiments estuariens de surface sont le siège de transformations biogéochimiques importantes (diagenèse précoce) dont la principale réaction est la dégradation de la matière organique par les bactéries. Pour ce faire, celles-ci consomment l'oxygène, puis les nitrates, les oxydes de fer et de manganèse et enfin les sulfates comme accepteurs d'électrons. Le milieu devient alors suboxique ou anoxique ce qui engendre une redistribution des métaux dans les phases solide et liquide au sein de la colonne sédimentaire par le biais de réactions de complexation, d'adsorption, de redissolution/précipitation...

Deux sites ont été sélectionnés pour étudier ces mécanismes concernant l'évolution des métaux dans les sédiments : la baie d'Authie avec des activités anthropiques relativement faibles est prise comme site propre de référence ; elle sera comparée à l'estuaire de la Seine, site beaucoup plus pollué de part la concentration industrielle importante qui borde ce fleuve.

Les prélèvements de sédiments nécessitent un certain nombre de précautions dont la plus importante est la préservation de l'anoxie des échantillons. De ce fait, tous les traitements sont réalisés sous atmosphère inerte, en particulier le découpage des carottes sédimentaires, qui est effectué juste après le prélèvement, et l'isolation par centrifugation des eaux interstitielles.

Par ailleurs, dans les sédiments minéralisés totalement ou de façon séquentielle, ainsi que dans les eaux interstitielles, les dosages des métaux ont été effectués par spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ou par spectroscopie d'absorption atomique four avec correction Zeeman, selon le volume des échantillons et les concentrations des éléments métalliques au sein des solutions.

Le comportement d'un certain nombre de métaux (As, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Zn...) est étroitement lié au cycle du soufre dans les sédiments, comme nous avons d'ailleurs déjà pu le constater lors de l'étude concernant les extractions séquentielles, en présence ou non d'oxygène (Billon et al, 2001a). En effet, certains métaux toxiques forment des sulfures minéraux très stables et donc peu biodisponibles ; le sédiment est alors considéré comme un puits pour ces polluants métalliques. D'autres métaux précipitent également avec les sulfures générés par les bactéries sulfato-réductrices, mais leurs formes sont plus facilement oxydables et/ou solubles ce qui les rendent davantage disponibles ; dans ce cas, la colonne sédimentaire accumule ces éléments métalliques en devenant alors potentiellement toxique pour les organismes benthiques mais également pélagiques, lors d'une remise en suspension de particules sédimentaires.

C'est dans ce contexte que nous allons maintenant présenter en détail le cycle du soufre ainsi que les techniques mises au point au cours de ce travail pour doser les sulfures, le soufre élémentaire, le thiosulfate et les sulfites dans les eaux interstitielles présents à l'état de traces. Dans la phase solide, deux attaques acides successives permettent de différencier les sulfures peu stables (AVS) des composés plus réfractaires, essentiellement les composés pyritiques et le soufre élémentaire (CRS). Enfin, les comportements de ces deux types de sulfures minéraux vis-à-vis de l'oxygène, du séchage et des extractions séquentielles seront détaillés.

LE SOUFRE DANS
L'ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE

La compréhension du cycle du soufre dans l'environnement sédimentaire est essentielle pour l'étude de la diagenèse précoce. En effet, les fortes variations de potentiels d'oxydoréduction, mesurées en fonction de la profondeur, qui modifient l'état chimique des sédiments de surface, ont des répercussions importantes sur la distribution du soufre sédimentaire ainsi que sur celles des éléments qui lui sont liés comme les métaux lourds (Cd, Pb, Hg...).

Nous allons tout d'abord, détailler les mécanismes biochimiques et physico-chimiques qui régissent le cycle du soufre ainsi que les différentes formes de soufre présentes dans les eaux interstitielles et dans la phase solide du sédiment (*figure II-1*, p. 45).

Dans une seconde partie, nous nous attacherons à décrire précisément les techniques d'analyse développées au sein de notre équipe et utilisées pour doser les diverses formes minérales du soufre dans les phases solide et liquide de nos sédiments. Enfin, nous examinerons le comportement des sulfures de fer peu stables (AVS) vis-à-vis du séchage, de l'oxygène et des extractions séquentielles (traitements chimiques successifs utilisés pour réaliser la spéciation des métaux dans notre matrice sédimentaire).

A. LE CYCLE DU SOUFRE DANS L'ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE

A-I. Présentation du soufre à l'état dissous

Les degrés d'oxydation du soufre dans l'environnement naturel sont compris entre -II et +VI selon les conditions oxydoréductrices du milieu. Dans les sédiments côtiers, les formes minérales stables sont les sulfures, le soufre élémentaire et les sulfates. D'autres formes sont cependant présentes comme les sulfites, les thiosulfates, et les polysulfures. La répartition des espèces organiques soufrées est encore plus complexe. On distingue quelques grandes familles de composés du soufre qui sont constituées essentiellement des thiols, des sulfures, des disulfures, des sulfonates, des sulfoxydes, des sulfones ainsi que tous les composés soufrés cycliques (Luther III et Church, 1992).

A-I-1. Mécanisme de réduction des sulfates

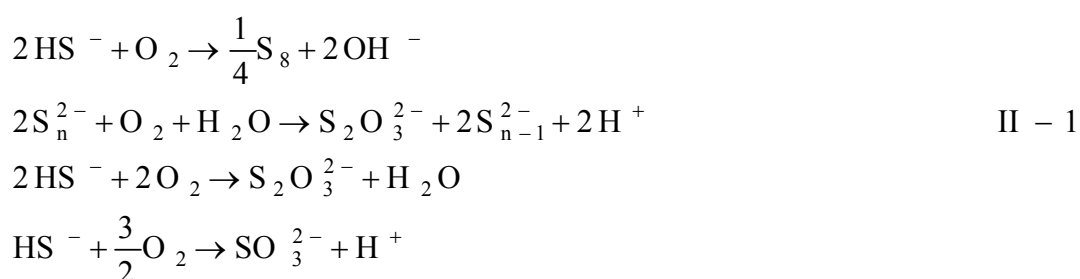
Le soufre parvient à l'interface eau-sédiment essentiellement sous forme de sulfate, mais également sous forme organique. Le principal processus de réduction des sulfates dans les sédiments implique un certain nombre d'étapes au cours desquelles des micro-organismes transforment la matière organique en molécules plus petites (lactates, acétates, alcools...). Ces molécules sont ensuite oxydées en dioxyde de carbone par les bactéries sulfatoréductrices qui utilisent les sulfates comme des accepteurs d'électrons. La réduction des sulfates produit du sulfure d'hydrogène qui, comme nous le verrons par la suite, peut être réoxydé ou bien peut rester à l'état d'oxydation -II soit dans la phase dissoute, soit en formant des précipités comme FeS (*figure II-1*, p. 45).

La matière organique soufrée suit également le processus de minéralisation. Les chaînes organiques sont peu à peu réduites et conduisent dans certains cas (par exemple les acides aminés soufrés) à la formation de H₂S. D'autres molécules plus stables comme les sulphonates aliphatiques et les hétérocycles soufrés sont plus résistantes à la minéralisation.

A-I-2. Présentation des sulfures

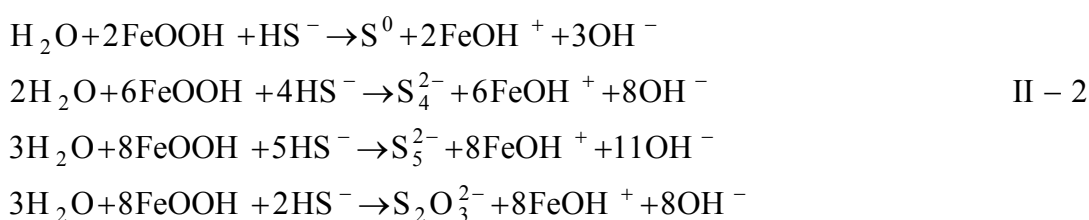
Les sulfures sont les formes les plus réduites du soufre que l'on trouve dans le milieu naturel. Ils regroupent le sulfure d'hydrogène (H₂S), la forme amphotère qui lui est associée (HS⁻) et des sulfures organiques comme les thiols.

La majorité des sulfures inorganiques issue de la réduction des sulfates est réoxydée par des procédés chimiques (Berner, 1984) et biologiques (Jorgensen, 1982) formant des sulfates et des composés intermédiaires (sulfite, thiosulfate...). Les réactions ci-dessous illustrent quelques-unes de ces transformations :

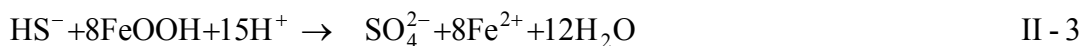


Il faut noter qu'il existe d'autres agents chimiques oxydants que l'oxygène, principalement les hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que les nitrates. Dans l'eau de mer, MnO_2 réagirait totalement avec le sulfure d'hydrogène en dix minutes et les oxydes de fer amorphes oxyderaient 50 % de H_2S en une demi heure (Moeslund et al., 1994).

Pysik et Sommer (1981) proposent une série de réactions d'oxydation des sulfures par la goethite, la plus importante source d'oxyde de fer, comme suit :



Canfield (1989) propose la réaction suivante :



D'autre part, Chen et Morris (1972) ont examiné l'oxydation catalytique des sulfures par des métaux (pour $7 < \text{pH} < 9$). Il en ressort le classement suivant par force décroissante d'action catalytique : $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$. Ces métaux induisent une oxydation des sulfures 45 à 100 fois plus rapide.

Les composés organiques comme les phénols, les aldéhydes ou l'urée augmentent ce taux d'oxydation de 2 à 20 fois. Par contre, des complexants comme l'EDTA, le NTA, le citrate diminuent par 5 l'oxydation des sulfures (Cline et Richards, 1969).

L'autre partie des sulfures non oxydés réagit d'une part avec le fer sédimentaire pour former des sulfures de fer minéral (voir paragraphe A-II-1, p. 40) et d'autre part avec la matière organique pour former des organosulfures (Kohnen et al., 1989).

Les réactions de formation des différentes phases de sulfure de fer sont contrôlées principalement par la disponibilité de la matière organique métabolisable, par les concentrations en sulfate et en sulfure, et par la teneur et la réactivité du fer (Berner, 1970).

Enfin, il est intéressant de constater à quel point les teneurs en sulfure dans les eaux interstitielles peuvent varier, d'un site à un autre, d'un facteur 100 selon les conditions biogéochimiques du milieu :

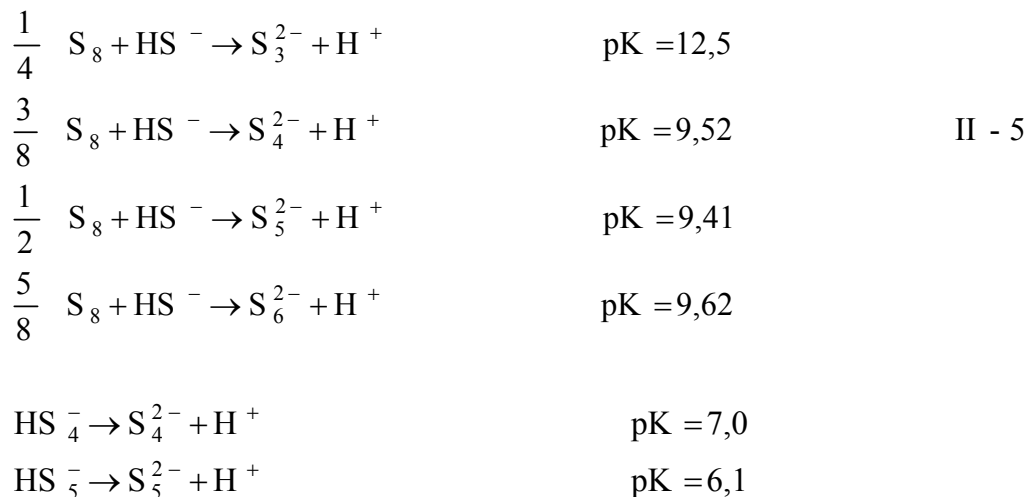
- Fjord Framvaren : 6 mM (Anderson et al., 1988) ;
- Mer Noire : 0,425 mM (Zhang et Millero, 1994) ;
- Lac Chevreuil (Québec) : 0,05-8 μ M (Huerta Diaz et al., 1998) ;
- Bassin de Santa Barbara (Californie) : 2-20 nM (Kuwabara et al., 1999).

A-I-3. Polysulfures et soufre élémentaire

Les polysulfures regroupent les composés formés d'un sulfure minéral associé à des atomes de soufre (entre 2 et 5). Ils peuvent être produits par oxydation des sulfures mais aussi par réaction entre les sulfures et le soufre élémentaire (Rickard, 1975) :



Boulègue et Michard (1978) ont récapitulé les constantes thermodynamiques de la formation des polysulfures dans l'eau à 25 °C, ainsi que les constantes d'acidité des polysulfures les plus souvent rencontrés dans le milieu naturel.



Les polysulfures jouent un rôle important dans la conversion des sulfures de fer en pyrite (Gagnon et al., 1995) et la complexation des métaux présents à l'état de traces (Boulègue et al., 1982). Par exemple, Cu(I) serait complexé fortement en $\text{Cu}(\text{S}_4)_2^{3-}$ et Cu(II) en $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$. Ces deux complexes ont des constantes de stabilité de l'ordre de 10^{18} .

Dans la littérature, nous avons trouvé peu d'études sur le soufre élémentaire. Cependant, il pourrait être formé à partir de l'oxydation des sulfures par les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse (Hoffman, 1977 ; Pysik et Sommer, 1981 ; Burdige et Nealson, 1986). McKibben et Barnes (1986) précisent que le soufre élémentaire ne proviendrait pas de l'oxydation de la pyrite. En effet, l'étude qu'ils ont menée en milieu acide ($\text{pH} < 4$) en présence de divers oxydants, comme le fer(III) ou l'oxygène, montre que l'oxydation de la pyrite conduit essentiellement à la formation de sulfate et de fer(III).

A-I-4. Thiosulfate et sulfite

Le thiosulfate est un composé intermédiaire important entre les sulfates et les sulfures (Fossing et Jorgensen, 1990 ; Zhang et Millero, 1993). En effet, c'est le premier composé issu de la décomposition de la pyrite et des polysulfures (Luther III, 1987). Par ailleurs, le thiosulfate est un important nucléophile et peut ainsi se substituer aux halogènes et aux hydroxydes au sein de la matière organique pour produire des thiols et des sulfates (Oae et Bernardi, 1985).

Le thiosulfate peut être réduit en sulfure par les réducteurs chimiques et biochimiques du sulfate (Postgate, 1984) mais également par les bactéries réductrices du manganèse et du fer (Perry et al., 1993). Quant à son oxydation, elle peut être effectuée soit par la bactérie *thiobacilli* (Kelly, 1985), soit chimiquement. Néanmoins, Xu et Schunen (1995) précisent que l'oxydation du thiosulfate par l'oxygène, formant du sulfite, du sulfate et du tétrathionate, n'a lieu qu'en présence d'un catalyseur comme la pyrite.

Enfin, le thiosulfate peut se dismuter selon la réaction :



Les ions sulfites (SO_3^{2-}) et tétrathionates ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) sont des formes relativement instables du soufre dans le milieu naturel. En effet, ils réagissent quantitativement et assez rapidement avec l'oxygène (Xu et Schunen, 1995) et sont de ce fait rarement observés dans le milieu sédimentaire.

A-I-5. La matière organique soufrée

Le rôle de la matière organique soufrée dans le cycle du soufre et des éléments présents à l'état de traces n'est pas encore bien compris de nos jours en raison de la diversité des composés organiques. Nous pouvons cependant distinguer deux types de molécules susceptibles d'être présentes dans l'environnement :

- les composés volatils comme le diméthylsulfure (DMS) ou le diméthyldisulfure (DMDS) ;
- les composés organiques non volatils comme les thiols (R-SH), les sulfures (R-S-R), les disulfures (R-S-S-R) ou bien encore des acides humiques et fulviques. Ces substances sont généralement issues des réactions entre les sulfures minéraux et des molécules organiques de hauts poids moléculaires. Ils peuvent ensuite être décomposés par des voies biologiques pour former d'autres composés plus volatils (Balzer, 1982).

A-II. Le soufre dans la phase solide

L'élément soufre présent à l'état solide est principalement sous forme réduite. En effet, les sulfures, formés lors de la réduction des sulfates par les bactéries, précipitent avec la plupart des métaux et principalement avec le fer ferreux qui est abondant dans les sédiments anoxiques.

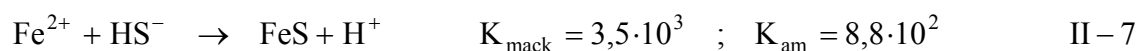
La forme la plus stable, d'un point de vue purement thermodynamique, entre le fer et le soufre réduit est la pyrite (FeS_2). Cependant, d'autres composés intermédiaires métastables existent comme notamment le sulfure de fer amorphe (FeS_{am}). Ces deux types de composés se retrouvent dans les sédiments dans des proportions très variables qui dépendent d'un grand nombre de paramètres tels que les cinétiques de réactions de formation et de disparition, la température, le pH, l'activité bactérienne et les concentrations des différentes espèces participant à ces divers processus biogéochimiques.

A-II-1. Mécanismes de formation des sulfures de fer

Les sulfures métalliques qui se forment dans les sédiments sont principalement : le sulfure de fer amorphe (FeS_{am}), la greigite (Fe_3S_4) et la mackinawite ($\text{FeS}_{(1-x)}$). Ils sont généralement peu stables et détruits en milieu acide. On les regroupe sous le nom de **AVS** ("Acid Volatile Sulfides") (Canfield et al., 1986). D'autres métaux comme le cadmium, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc sont susceptibles de précipiter, plus facilement que le fer, avec les sulfures, car les valeurs des produits de solubilité de MeS (où $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Hg}, \text{Ni}, \text{Pb}$ et Zn) sont plus faibles que celles de FeS (Morse et Luther III, 1999). Néanmoins, ces métaux sont en général minoritaires par rapport au fer, sauf dans certains sites pollués, et n'affectent donc pas les mécanismes réactionnels généraux régissant les comportements du fer et du soufre sédimentaire.

Les réactions généralement admises pour expliquer la formation des sulfures de fer sont énoncées ci-dessous (les valeurs des constantes de réaction présentées ici sont celles établies par Morse et ses collaborateurs (1987) :

- Formation de la mackinawite et du sulfure de fer amorphe :



En toute rigueur, la mackinawite est légèrement déficitaire en soufre : sa formule exacte est en fait FeS_{1-x} . On admet qu'en moyenne x est voisin de 0,06 (Ward, 1970).

- Formation de la greigite :



Un nombre important d'études a été mené afin d'établir laquelle des trois espèces réactionnelles décrites ci-dessus contrôlait le comportement du soufre dans les sédiments anoxiques. Berner (1967) avait proposé la mackinawite comme minéral dominant dans les sédiments d'eau douce. Les études menées par Boulègue et al. (1982) ont quant à elles suggérées que le sulfure de fer amorphe était majoritaire dans les sédiments marins. Cependant, au vu d'autres études, et notamment celles présentées par Morse et al. (1987), il apparaît que les différents résultats mentionnés dans la littérature sont loin d'être généralisables et qu'il convient de rester très prudent.

A-II-2. La pyrite

La pyrite est un composé chimiquement plus stable que les sulfures de fer. Son attaque chimique, telle qu'elle est menée au laboratoire, se fait à chaud, en milieu acide et fortement réducteur par ajout de Cr(II) [les sulfures ainsi extraits (voir paragraphe B-II-1, p. 54) sont regroupés sous le nom de **CRS** ("Chromium Reducible Sulfur"). Notons que ce traitement chimique détruit également le soufre élémentaire mais pas les composés organiques soufrés comme la taurine, la cystéine ou la méthionine (Canfield et al., 1986).

La réaction de formation de la pyrite utilise généralement les sulfures de fer :

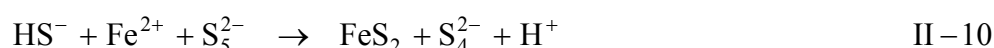


Des études, notamment menées par Wang et Morse (1996), ont montré que cette réaction se fait en réalité en plusieurs étapes. Le sulfure de fer amorphe précipiterait dans un premier

temps. Il serait par la suite transformé en greigite et en mackinawite avant l'ultime transformation en pyrite. Pour expliquer ces phénomènes, Wang et Morse (1996) ont mis au point des synthèses de la pyrite réalisées dans des conditions expérimentales voisines de celles trouvées dans le milieu sédimentaire anoxique. Ainsi, deux mécanismes de nucléation de la pyrite ont été proposés :

- une nucléation hétérogène au cours de laquelle la pyrite grossit progressivement sur un minéral quelconque ;
- une formation puis une nucléation de la pyrite à la surface des sulfures de fer, cette dernière pouvant alors être accélérée.

Un autre schéma de formation de la pyrite a été avancé par Morse et ses collaborateurs (1987), qui ont suggéré que le soufre élémentaire ne jouerait un rôle important dans la formation de la pyrite que sous la forme de polysulfures.



Enfin Morse et Wang (1997) ainsi que Peiffer et Stubert (1999) ont mis en évidence le rôle de la matière organique sur la formation de la pyrite : les composés organiques inhiberaient la nucléation et la croissance de la pyrite tandis qu'ils accéléreraient la sulfuration de la goethite.

A-II-3. Facteurs de formation des sulfures de fer et de la pyrite dans les sédiments

La formation puis la précipitation des sulfures dans les sédiments anoxiques suivent des étapes intermédiaires et des cinétiques complexes. Plusieurs facteurs peuvent être limitants : la quantité de matière organique métabolisable par les bactéries, la diffusion et la concentration des sulfates, la concentration et la réactivité du fer minéral, la production de soufre élémentaire, et finalement la bioturbation (Morse et al., 1987).

Trois rapports exprimant l'étendue de la sulfuration sont généralement utilisés afin de mieux comprendre ces mécanismes complexes (Gagnon et al., 1995) : il s'agit du rapport AVS/CRS, du degré de sulfuration (**DOS**) et du degré de pyritisation (**DOP**).

$$\begin{aligned} \frac{\text{AVS}}{\text{CRS}} &= \frac{\text{Fe}_{\text{AVS}}}{\text{Fe}_{\text{CRS}}} \\ \text{DOS} &= \frac{\text{Fe}_{\text{CRS}} + \text{Fe}_{\text{AVS}}}{\text{Fe}_{\text{CRS}} + \text{Fe}_{\text{réac}}} \\ \text{DOP} &= \frac{\text{Fe}_{\text{CRS}}}{\text{Fe}_{\text{CRS}} + \text{Fe}_{\text{réac}}} \end{aligned}$$

avec :

Fe_{AVS} : concentration en fer calculée à partir de la teneur en **AVS** (en supposant que FeS soit le composé majoritaire).

Fe_{CRS} : concentration en fer calculée à partir de la teneur en **CRS** (en supposant que FeS_2 soit le composé majoritaire).

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

Le rapport $\frac{AVS}{CRS}$ rend compte de l'évolution relative entre les **AVS** et les **CRS**. On admet que si ce rapport est compris entre 0,3 et 1,6 le phénomène de pyritisation est rapide (Gagnon et al., 1995).

Les degrés **DOS** et **DOP** donnent des indications sur la limitation de formation des sulfures de fer et de la pyrite. Ainsi, un degré de sulfuration faible indique une mauvaise réduction des sulfates ou une mauvaise disponibilité en fer(II), due par exemple à un milieu trop peu anoxique, un manque de sulfate, une activité bactérienne peu intense ou bien encore à une absence de matière organique métabolisable.

Un exemple intéressant a été observé par Gagnon et ses collaborateurs (1995) : des valeurs importantes de **DOS** ont été mesurées avec néanmoins des faibles valeurs de **DOP**. Dans ce cas, le processus sédimentaire de sulfuration se fait convenablement mais l'absence quasi totale de soufre élémentaire et de sulfure dans les eaux interstitielles a pour conséquence d'inhiber la réaction de formation de la pyrite.

Par analogie au **DOP**, un quatrième rapport exprimant le degré d'association des métaux avec la pyrite (Huerta Diaz et Morse, 1992) mérite d'être cité : le **DTMP** ("Degree of Trace Metal Pyritization").

$$DTMP = \frac{Me_{CRS}}{Me_{CRS} + Me_{réac}}$$

avec :

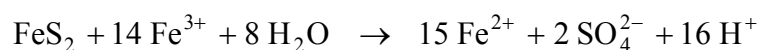
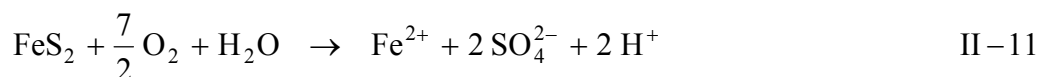
Me_{CRS} : concentration en métal lié à la pyrite dans le sédiment.

$Me_{réac}$: concentration en métal réactif dans le sédiment, généralement attaqué par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire.

Ce rapport permet de rendre compte du pourcentage d'un métal (comme Cd, Cu, Co, Ni, Mn, Pb ou Zn) lié à FeS_2 , c'est-à-dire d'un point de vue plus environnemental, de connaître la part d'un métal lié aux sulfures difficilement remobilisables dans le milieu naturel. D'un concept aisé, le calcul du **DTMP** se base sur des mesures de concentration provenant d'extractions qui sont assez délicates à mettre en œuvre (notamment l'extraction de la pyrite qui sera détaillée au cours du paragraphe B-II-2, p. 56).

A-II-4. Mécanismes de réoxydation des sulfures

L'oxydation des sulfures minéraux réfractaires (comme la pyrite) est en fait une succession de réactions complexes qui sont fréquemment catalysées par des bactéries appartenant au groupe des *thiobacillus* (Nordstrom, 1982). Dans le cas de la pyrite, deux réactions bilans sont fréquemment proposées :



Dans ces réactions, le fer ferreux peut dans un deuxième temps s'oxyder en fer ferrique puis précipiter.

McKibben et Barnes (1986) ainsi que Moses et al. (1987) ont, pour leur part, travaillé sur les oxydations purement chimiques de la pyrite en présence de divers oxydants comme le fer(III) ou l'oxygène. Le travail de McKibben et Barnes (1986) mené en milieu acide montre que l'oxydation de la pyrite conduit essentiellement à la formation de sulfate. Moses et ses collaborateurs (1987) ont élargi l'étude à une gamme de pH plus vaste. A pH 7 notamment (pH avoisinant celui de nos milieux sédimentaires estuariens), la production majoritaire de sulfate est bien confirmée. Elle est cependant accompagnée par la formation de composés

intermédiaires (essentiellement des thiosulfates et des polythionates) qui représentent un pourcentage de l'ordre de 15 % du soufre dissous total formé.

Pour les sulfures moins stables, notamment le sulfure de fer amorphe, la greigite et la mackinawite, l'oxydation se fait par simple contact avec un oxydant comme l'oxygène sans nécessairement avoir recourt à l'activité bactérienne. Nous analyserons d'ailleurs ultérieurement les résultats des expériences que nous avons effectuées permettant de mieux quantifier ces oxydations purement chimiques.

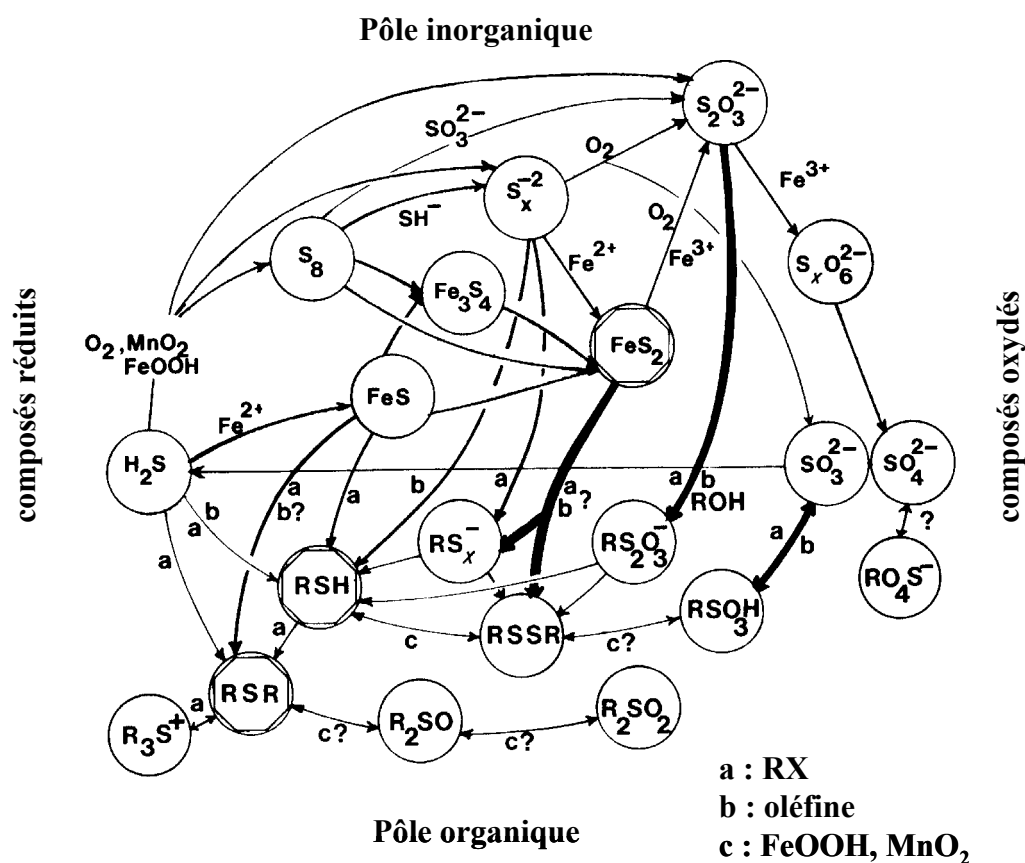


Figure II-1 : Schéma du cycle du soufre (Luther III et Church, 1992). Les flèches dessinées en gras indiquent que ces transformations n'ont pas été observées dans l'environnement marin.

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

La complexité du comportement du soufre dans les sédiments anoxiques de surface nous a amenés à réaliser un protocole de spéciation de cet élément dans la phase liquide et dans la phase solide.

Dans les eaux interstitielles, les sulfates sont dosés par néphélométrie et les autres formes envisagées (sulfite, thiosulfate, soufre élémentaire et sulfure) sont dosées par redissolution cathodique sur goutte de mercure pendante. Nous présenterons également une étude réalisée sur des composés organiques soufrés plus ou moins solubles.

Dans le sédiment, les **AVS** et les **CRS** sont successivement extraits en milieu acide puis en milieu réducteur. Enfin, la pyrite, qui est une phase dense, est séparée de l'ensemble du matériel sédimentaire par différence de densité, à l'aide d'un solvant organique de masse volumique importante, puis purifiée avant d'être minéralisée.

B-I. Spéciation du soufre dans les eaux interstitielles

B-I-1. Les sulfates

Les sulfates sont analysés par spectrophotométrie (AFNOR, 1990a) en se positionnant à une longueur d'onde de 650 nm après leur précipitation avec des ions Ba^{2+} en présence de monolaurate de polyéthylènesorbitan (commercialisé sous le nom de Tween 20) qui est un tensio-actif assurant la dispersion du précipité BaSO_4 formé. La limite de dosabilité de cette méthode en utilisant des cuves de 1 cm de largeur est de 5 mg.dm^{-3} .

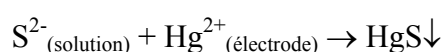
B-I-2. Les sulfures réduits [S(-II) et S(0)]

Les sulfures réduits sont composés des sulfures et du soufre élémentaire, éventuellement complexés pour former des polysulfures. Leurs teneurs dans les eaux interstitielles sont déterminées par redissolution cathodique sur goutte de mercure (Luther III et al., 1985 ; Davison et al., 1988 ; Luther III et al., 1991 ; Ciglenecki et al., 1996 ; Rozan et al., 2000). L'équipement polarographique se compose d'un microprocesseur Autolab, équipé du module IME 663 Metrohm. L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure pendante

(HMDE : Hanging Drop Mercury Electrode). Une électrode en carbone vitreux est utilisée comme électrode auxiliaire et une électrode Ag/AgCl ($[KCl] = 3 \text{ mol.dm}^{-3}$) est employée comme électrode de référence.

Le principe de dosage des sulfures réduits (et plus généralement des composés soufrés, organiques ou non) est basé sur la forte affinité qu'ils possèdent avec le mercure.

Dans un premier temps, on procède à une phase de dépôt à une valeur de potentiel permettant d'oxyder partiellement le mercure en présence de sulfure. Il se forme alors un composé HgS insoluble selon l'équation :



Une courte phase de repos est observée, dans un deuxième temps, afin d'homogénéiser le dépôt du composé insoluble HgS généré sur la goutte de mercure.

La troisième étape consiste en un balayage dans le sens des potentiels négatifs afin de réduire le mercure et de libérer S^{2-} (l'intensité du signal a été trouvée proportionnelle à la concentration en sulfure dans la solution). Pour des teneurs en sulfure supérieures à 500 nmol.dm^{-3} , la technique **LSCSV** ("Linear Sweep Cathodic Stripping Voltammetry") est suffisamment sensible. Pour des teneurs comprises entre 50 nmol.dm^{-3} et 500 nmol.dm^{-3} , il devient nécessaire d'utiliser la technique **SWCSV** ("Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry"). La totalité des paramètres a été optimisée et les valeurs optimales sont regroupées dans le *tableau II-1*, p. 50 ; un exemple de voltammogramme est également présenté sur la *figure II-2*, p. 49.

La préparation et le traitement de l'échantillon suivent un protocole rigoureux afin d'obtenir des valeurs reproductibles à 5 % près :

Il est tout d'abord nécessaire de travailler sous atmosphère inerte afin d'éviter des transformations chimiques (dus à la présence de l'oxygène) d'espèces présentes dans l'eau interstitielle telles que la précipitation du fer, l'oxydation des sulfures...

Les sulfures étant peu stables à $pH = 7$ (valeur moyenne trouvée dans nos eaux interstitielles), nous avons tamponné le milieu à $pH = 10$ avec une solution tampon HCO_3^-/CO_3^{2-} . Notons que pour cela, la solution étalon de sulfure a été préparée quotidiennement avec de l'eau MilliQ désaérée en milieu basique. Pour ces analyses, la méthode des ajouts dosés a été utilisée car l'eau interstitielle représente une matrice complexe. Cependant, cette méthode nous oblige à

diluer préalablement l'eau interstitielle car les sulfures sont généralement à l'équilibre avec le fer ferreux. Sans cette précaution, les ajouts de sulfures précipitent le Fe(II) présent dans l'échantillon avant même son analyse polarographique.

B-I-3. Le soufre élémentaire

Afin d'accéder aux teneurs en soufre élémentaire dans les eaux interstitielles, il est nécessaire d'éliminer les sulfures présents dans la solution. Pour cela, le milieu est tamponné à pH = 5 avec une solution d'acide acétique/acétate de sodium. Le sulfure d'hydrogène est éliminé en purgeant la cellule pendant 10 minutes avec un courant d'azote. Finalement, la solution résultante est analysée par **LSV** (un exemple de voltammogramme est donné à la *figure II-2*, p. 49) ou par **SWV** en utilisant les paramètres mentionnés dans le *tableau II-1*, p. 50. La méthode des ajouts dosés est également employée pour le dosage du soufre élémentaire. Enfin, il est nécessaire de travailler dans un solvant mixte (50% eau + 50% méthanol) car le soufre élémentaire est très peu soluble en milieu purement aqueux (Batina et al., 1992).

B-I-4. Les sulfures

Les deux techniques d'analyse précédemment exposées permettent d'atteindre les teneurs en sulfures réduits et en soufre élémentaire. Par différence, il est donc possible d'atteindre les teneurs en sulfures dissous par la relation :

$$[\text{sulfures réduits}]_{\text{total}} - [\text{soufre élémentaire}] = [\text{sulfures}]$$

Cette concentration doit néanmoins être considérée comme une approximation car, en milieu basique, le signal voltammétrique regroupe les sulfures, les polysulfures, le soufre élémentaire dans un état plus ou moins colloïdal et certains soufres organiques qui ont des affinités différentes vis-à-vis du mercure.

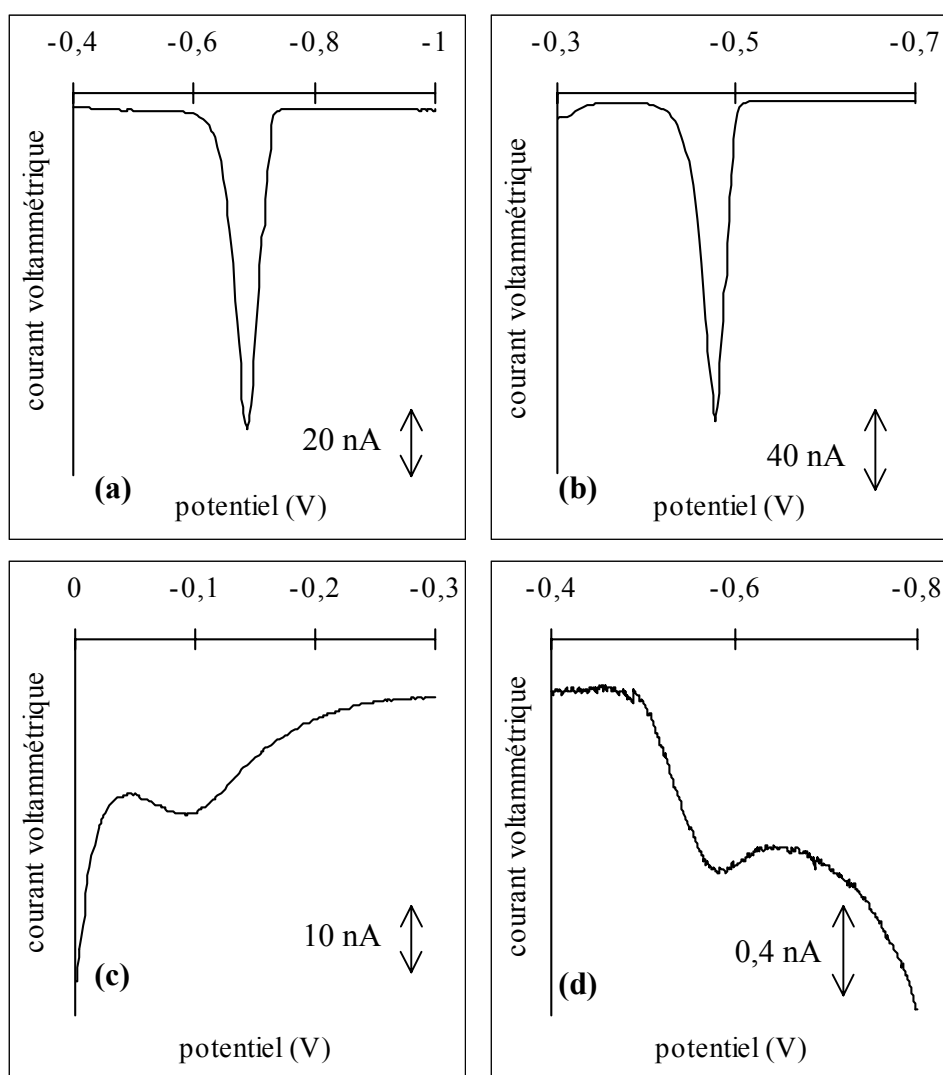


Figure II-2 : Voltammogrammes typiques détectés à température ambiante pour les composés soufrés suivants, présents dans les eaux interstitielles : **(a) Soufre réduit**, $[\text{Red. S}] = 0,25 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$, analysé par LSV à pH 10. **(b) Soufre élémentaire**, $[\text{S el.}] = 0,8 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$, analysé par LSV à pH 5 en présence de méthanol. **(c) Thiosulfate**, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 7,5 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$, analysé par SWV dans une eau interstitielle brute. **(d) Sulfite**, $[\text{SO}_3^{2-}] = 1,5 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$, analysé par DPV dans une eau interstitielle brute. Les conditions opératoires sont celles présentées dans le *tableau II-1*.

B-I-5. Les thiosulfates et les sulfites

La mise au point des dosages par voltammétrie de ces deux espèces soufrées partiellement réduites a également été réalisée (*tableau II-1*). Cependant, la quantité d'eau interstitielle nécessaire à la réalisation de leurs analyses ne nous a pas permis d'effectuer de profils des concentrations de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et de SO_3^{2-} sur les carottes étudiées. Un travail comparatif sur des sédiments provenant de la baie d'Authie, de la baie de Fresnaye et de l'estuaire de la Seine a néanmoins été entrepris et a donné lieu à une publication (Billon et al., 2001b) présentée dans l'**annexe III**, p. 181. La *figure II-2* montre des exemples de voltammogrammes réalisés sur des eaux interstitielles en vue d'analyser les ions thiosulfate et sulfite.

Les sulfites sont analysés directement dans les eaux interstitielles, sans dilution préalable ni modification du pH, en utilisant la technique **DPV** ("Differential Pulse Voltammetry") et en procédant par ajouts dosés (Luther III et al., 1985). Les différents paramètres instrumentaux fixés pour l'analyse électrochimique sont regroupés dans le *tableau II-1*.

L'analyse de l'ion thiosulfate (effectuée dans les eaux interstitielles n'ayant subi également aucun traitement préalable) a été mise au point à partir des travaux réalisés par Luther III et al. (1985) et Ciglenecki et Cosovic (1997) en utilisant la technique voltamétrique **SWV** dont les paramètres instrumentaux sont regroupés dans le *tableau II-1*.

	Soufre réd.		Soufre él.		Thiosulfate	Sulfite
Technique de redissolution cathodique	LSV	SWV	LSV	SWV	SWV	DPV
pH	10	10	5	5	pH naturel	pH naturel
Potentiel de dépôt (V)	-0,20	-0,20	-0,20	-0,20	0,0	-0,30
Temps de dépôt (s)	30	30	30	30	20	0
Potentiel d'arrivée (V)	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	-0,50	-1,0
Fréquence (Hz)	-	100	-	100	150	5
Vitesse de balayage (V.s^{-1})	0,1	-	0,1	-	-	-
Potentiel de marche (V)	-	0,005	-	0,005	0,008	0,001
Amplitude de modulation (V)	-	0,04	-	0,04	0,05	0,075
Temps de modulation (s)	-	-	-	-	-	0,05
Limite de dosabilité (en nmol.dm^{-3})	500	50	500	50	5000	100

Tableau II-1 : Valeurs optimisées des paramètres d'analyses voltamétriques utilisés en redissolution cathodique pour le dosage du soufre réduit, du soufre élémentaire, des thiosulfates et des sulfites.

Lors de nos travaux sur la détermination des sulfures inorganiques, du soufre élémentaire et des thiosulfates dans les eaux interstitielles, nous avons constaté l'existence d'une réponse voltammétrique qui pouvait dans certains cas interférer avec nos espèces analysées. Nous nous sommes alors intéressés à la matière organique soufrée qui nous a paru être la cause de ces interférences.

B-I-6. Le soufre organique

Lors des expériences menées sur le soufre élémentaire inorganique et sur les thiosulfates, nous avons constaté l'existence d'un large pic se situant entre -0,10 V et -0,35 V (vs Ag/AgCl) à pH = 5 (*figure II-3*). De plus, nous avons réalisé des analyses électrochimiques par CSV sur de la matière organique naturelle préalablement mise en contact avec un courant de sulfure d'hydrogène pendant 1 heure à température ambiante (*figure II-4*). Cette matière organique a été au préalable extraite, avec du méthanol, d'une suspension principalement constituée de phytoplancton benthique collectée juste à l'extrême surface de sédiments de la baie d'Authie. D'après nos observations (voir *Fig. II-3 et II-4*), il semble que la matière organique soufrée soit à l'origine d'un tel courant de réduction.

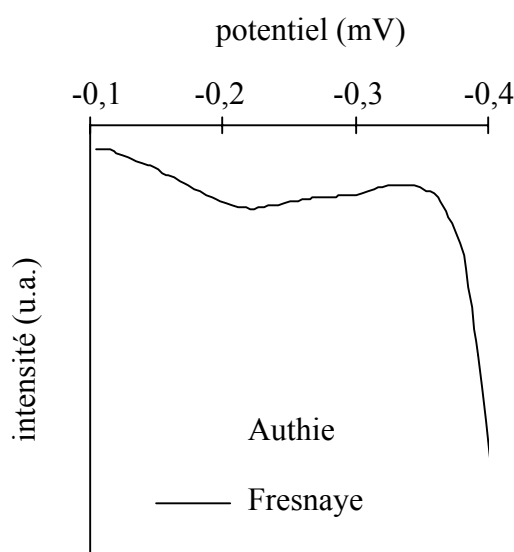


Figure II-3 : Voltammogrammes observés pour la matière organique soufrée présente dans des eaux interstitielles provenant de la baie d'Authie et de la baie de Fresnaye. Le potentiel est donné par rapport à l'électrode Ag/AgCl.

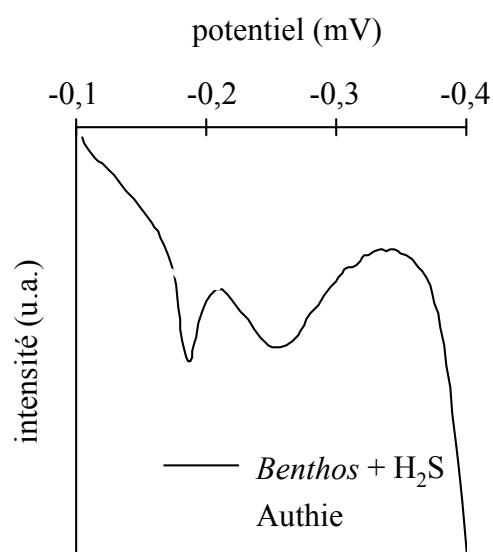


Figure II-4 : Voltammogramme typique obtenu pour des composés organiques soufrés (qui ont été extraits d'une suspension de *benthos* et traités avec H₂S gazeux) ; et les signaux comparés à ceux correspondants à des eaux interstitielles de la baie d'Authie. Le potentiel est donné par rapport à l'électrode Ag/AgCl.

Pour conforter cette hypothèse, nous avons réalisé un ensemble de mesures par CSV (à pH 10 et à pH 5) sur des composés organiques soufrés dont les fonctions sont susceptibles d'être présentes dans le milieu naturel : le 2-mercapto-éthanol, les acides thioglycolique et dithioglycolique, le méthylsulfure, le thiophène, le dithiothréitol, le dyméthyldisulfure et le tertiobutylthiol. La *figure II-5* présente les voltammogrammes relatifs à ces composés organiques à pH 5. L'étalement des positions des signaux semble indiquer que dans le milieu naturel, la réponse du soufre organique constitue un mélange complexe de divers entités organiques soufrées se présentant sous forme d'un pic très large.

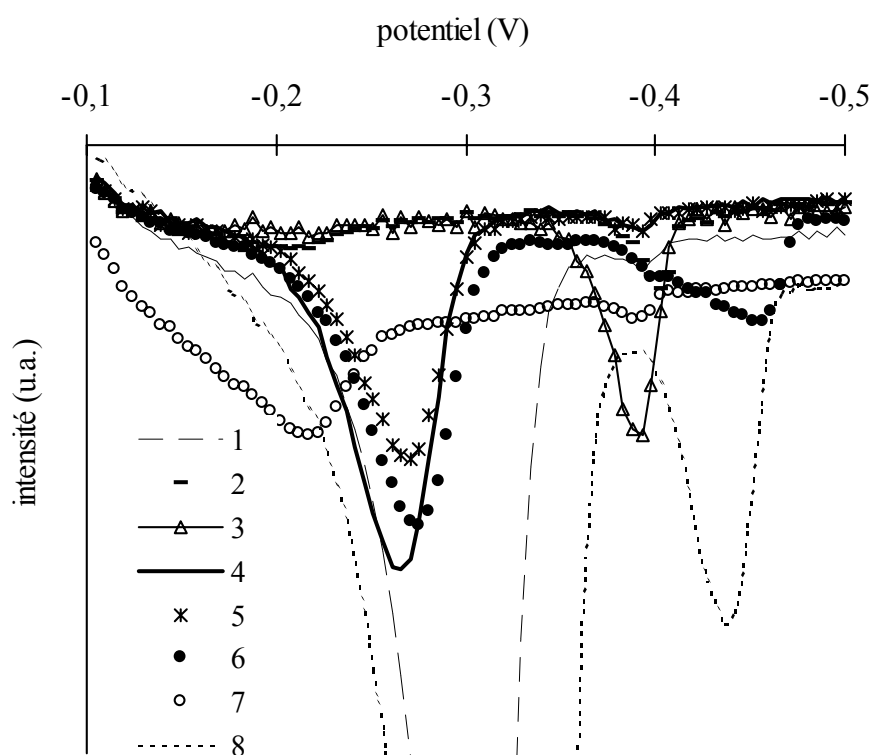


Figure II-5 : Voltammogrammes typiques réalisés par la technique LSV avec différents composés organiques soufrés de synthèse : (1) tertiobutylthiol ; (2) diméthyldisulfure ; (3) dithiothréitol ; (4) 2-mercapto-éthanol ; (5) acide thioglycolique ; (6) acide dithioglycolique ; (7) méthylsulfure ; (8) thiophène. Les valeurs du potentiel sont données par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Ces investigations montrent que les techniques voltamétriques utilisées au cours de ce travail permettent non seulement d'étudier les formes soufrées inorganiques mais également les composés soufrés organiques. Malheureusement, les mesures des teneurs en matière organique soufrée dans le milieu sédimentaire sont difficiles de part la grande diversité des groupes fonctionnels, des polarités et de la taille des molécules qui sont des facteurs importants dans les processus électrochimiques mis en jeu lors des analyses voltamétriques (comme ceux liés à l'absorption sur la goutte de mercure lors de la phase de dépôt). Ceci est d'ailleurs confirmé par l'importante variation des valeurs des constantes d'Ilkovic, K_{IL} , qui caractérisent les affinités entre les substances étudiées et la goutte de mercure. En effet, nous avons effectué le calcul de ces constantes pour les différentes molécules organiques analysées (*tableau II-2*) à partir de la formule :

$$K_{IL} = \frac{i_p}{[\text{organique}]}$$

où i_p représente l'intensité du courant voltamétrique par unité de surface de goutte (exprimée en $A.m^{-2}$) ; et où [organique] est la concentration du composé organique analysé (exprimée en $mol.dm^{-3}$).

En conséquence, il n'est pas possible de déterminer avec précision les teneurs en matière organique soufrée dans les eaux interstitielles par voltamétrie. Néanmoins, en effectuant la moyenne des constantes d'Ilkovic et à partir des calculs d'aire des pics observés dans nos eaux interstitielles, la teneur en sulfure organique électroactif est estimée à environ $10 \mu mol.dm^{-3}$.

	solution pH 5			solution pH 10		
	U_{red} (V)	Stabilité	$K_{IL}.10^{-9} *$	U_{red} (V)	Stabilité	$K_{IL}.10^{-9} *$
Tertiobuthylthiol	-0,31	non	-	-0,64	non	-
Dimethyldisulfure	-0,22 ; -0,46	non	-	-0,53 ; -0,70	non	-
Dithiothréitol	-0,40	oui	210	-0,75	oui	150
Mercapto 2 éthanol	-0,27	oui	47	-0,56	oui	46
Acidethioglycolique	-0,28	oui	80	-0,54	oui	70
Acide dithioglycolique	-0,28 ; -0,45	oui	0,58 ; 0,30	-0,54 ; -0,65	oui	0,87 ; 1,1
Methylsulfure	-0,22	non	-	-0,54	non	-
Thiophène	-0,33	non	-	-0,65	non	-

* : Constantes d'Ilkovic exprimées en Ampère mole par litre (de solution) par mètre carré (de surface de goutte de mercure).

Tableau II-2 : Constantes d'Ilkovic des composés organiques soufrés. **Abréviation** : U_{red} , potentiel vs Ag/AgCl de redissolution cathodique du composé organique étudié.

B-II. Spéciation du soufre dans les sédiments

B-II-1. Détermination des AVS et des CRS

Les sulfures présents dans le sédiment sont regroupés en deux grandes familles : les sulfures peu stables, souvent fraîchement précipités (**AVS**) et des composés plus stables, essentiellement la pyrite et dans une moindre mesure le soufre élémentaire (**CRS**).

La méthode d'extraction des **AVS** se déroule de la manière suivante. Environ 1 g de sédiment est prélevé à l'intérieur d'un sac à gants rempli d'azote puis est introduit dans le réacteur du montage d'extraction (voir *figure II-6*, p. 55), préalablement purgé à l'azote afin d'éviter l'oxydation des sulfures. 40 ml d'acide chlorhydrique 6 M sont alors introduits dans le réacteur. La décomposition des **AVS** libère du sulfure d'hydrogène qui est véhiculé par un courant d'azote jusqu'à une solution antioxydante basique (commercialisée sous la dénomination SAOBII) dans laquelle il est piégé (Cornwell, 1987 ; Lasorsa et Casas, 1996). La réaction est effectuée à température ambiante et le temps de réaction a été optimisé à 1 heure (voir **annexe IV**, p. 192).

Les **CRS** sont ensuite décomposés (après renouvellement du piège) en attaquant le résidu de la réaction précédente par 40 ml d'une solution de chrome II (Canfield et al., 1986). Celui-ci est synthétisé *in situ* dans une colonne de Jones par réduction de Cr(III) sur un amalgame zinc-mercure en milieu acide (Charlot, 1961). La réaction s'effectue à 100°C et le temps de réaction a été optimisé à 6 heures (voir **annexe IV**). De la même façon la décomposition des **CRS** entraîne la formation de sulfure d'hydrogène qui est comme précédemment piégé dans la solution antioxydante basique (*figure II-6*).

Le dosage des sulfures présents dans cette solution est effectué par potentiométrie, en utilisant une solution de nitrate d'argent comme solution titrante. L'électrode de mesure est une électrode spécifique des ions sulfures (Orion) et l'électrode de référence est une électrode de sulfate mercurieux. Néanmoins, la précipitation de AgCl et/ou Ag₂O qui se produit juste après la fin de la titration des sulfures rend la courbe de dosage légèrement asymétrique. Ainsi, nous avons par la suite remplacé le nitrate d'argent par le chlorure de cadmium qui permet d'obtenir une courbe plus symétrique et donc plus facilement exploitable [(Green et Schnitker, 1974) et *figure II-7*, p. 56].

Pour valider nos mesures, nous avons réalisé sept extractions des **AVS** sur un même sédiment avec deux montages différents et nous avons estimé un écart type relatif de 8 % sur les concentrations en soufre dans les **AVS** (voir **annexe IV**, p. 192). Cette incertitude nous a également permis de déterminer les incertitudes commises sur les valeurs du **DOS**, du **DOP** et du rapport AVS/CRS (voir **annexe IV**). Enfin, nous avons estimé la limite de dosabilité de cette méthode à 20 mg.kg⁻¹ de soufre réduit pour 25 ml de solution piège et 1 g de sédiment.

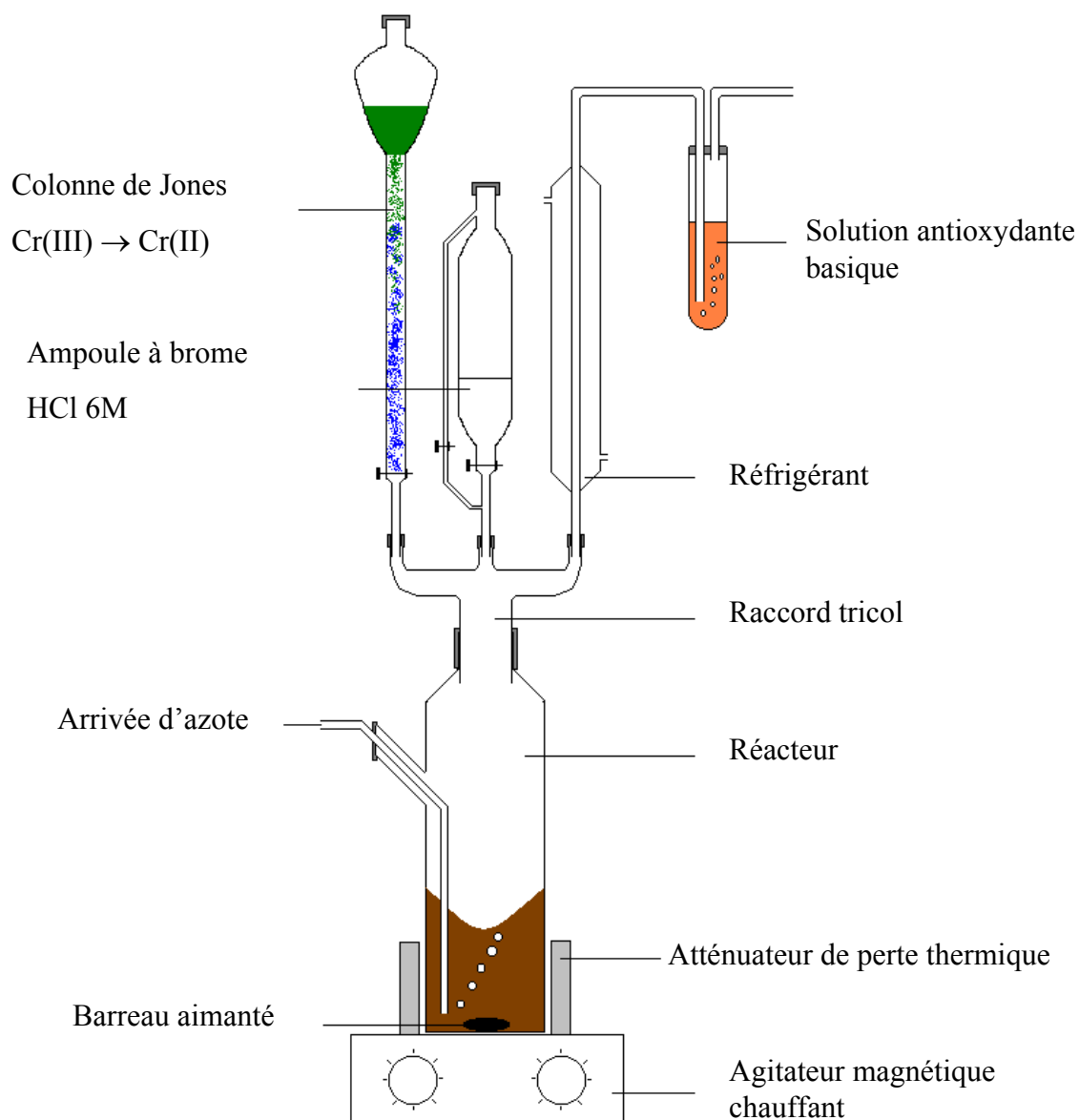


Figure II-6 : Montage d'extraction des **AVS** et des **CRS**.

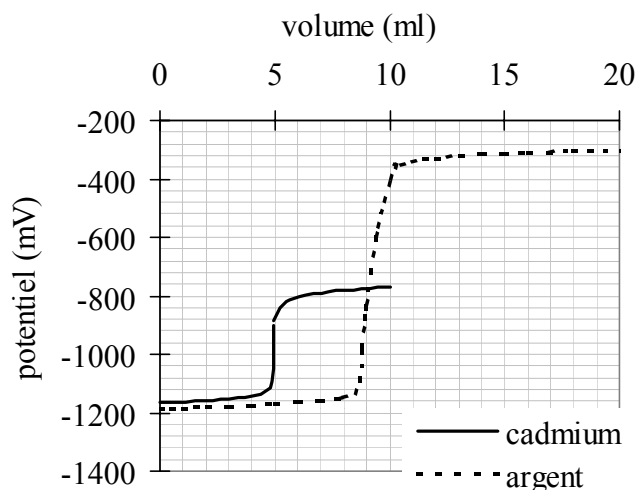


Figure II-7 : Exemples de courbes de dosage d'une solution de sulfure à $\sim 0,09$ M par une solution de chlorure de cadmium ($8,90 \cdot 10^{-4}$ M) et de nitrate d'argent ($1,00 \cdot 10^{-3}$ M).

B-II-2. Extraction de la pyrite

La pyrite constitue, au sein du sédiment, une phase dense ($d = 4,95-5,03$), réfractaire et elle s'avère être un puits important pour des métaux à haute toxicité comme le cadmium, le plomb, le nickel, le mercure ou le zinc. Huerta Diaz et ses collaborateurs (1993) proposent deux voies d'extraction de la pyrite :

- une extraction purement chimique qui consiste à détruire un certain nombre de phases dont les carbonates et les aluminosilicates puis à attaquer la pyrite dans une ultime étape ;
- une séparation physique par différence de densité des phases lourdes (au sein desquelles se trouve la pyrite) du reste du sédiment, en utilisant un solvant organique de masse volumique égal à $3,0 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Cette extraction est ensuite suivie d'attaques chimiques successives pour purifier la pyrite avant de la minéraliser.

• Présentation de l'extraction

Par souci de simplifier le protocole compliqué de l'extraction de la pyrite et d'éviter au maximum les contaminations métalliques, nous avons choisi d'utiliser la méthode de séparation physique par différence de densité évoquée ci-dessus. Environ 5 g de sédiment sont introduits dans un tube en verre contenant 50 ml de 1,1',2,2' tétrabromoéthane (Merck, pureté $> 98,5$ %). L'ensemble est tout d'abord plongé dans un bac à ultrason pendant 5 heures, agité ensuite fortement pendant 12 heures puis enfin centrifugé. On recueille alors les phases

dites denses ($d \geq 3$) qui sont ensuite purifiées par deux traitements acides successifs à température ambiante : (i) un traitement à l'acide chlorhydrique de concentration molaire pendant 24 heures pour éliminer notamment les carbonates, les **AVS** et les oxydes de fer et de manganèse restants ; et (ii) un traitement à l'acide fluorhydrique pendant 12 heures pour minéraliser les silicates et les aluminosilicates. Enfin, l'attaque de la pyrite est effectuée avec de l'acide nitrique concentré (Merck, *suprapur*) pendant 6 heures.

Etant donné les faibles pourcentages de pyrite présents dans le sédiment, les techniques d'analyses conventionnelles n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Aussi, pour tester l'efficacité des extractions chimiques utilisées pour la purification et la minéralisation de la pyrite, des analyses micro-Raman [effectuées au Laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman (LASIR) de l'Université de Lille] ont été entreprises après les traitements à l'acide fluorhydrique et nitrique.

- **Validation de l'efficacité de l'extraction par analyses micro-Raman (Billon et al., 2001c)**

La spectroscopie Raman complète la spectroscopie infrarouge pour l'étude des mouvements (vibrations et rotations) des liaisons dans les molécules. Elle correspond à la diffusion de la lumière à travers un composé avec changement de fréquence (contrairement à la diffusion de Rayleigh). Le phénomène Raman résulte en fait d'une collision inélastique entre le photon incident et une molécule.

Lorsque l'on dispose de très peu de minéraux fins, pas forcément homogènes, l'analyse micro-Raman permet d'effectuer des analyses ponctuelles et de déterminer ainsi la nature chimique des minéraux correspondant à chacun des micrograins.

Les spectres ont été réalisés (après séchage des échantillons) au moyen d'un micro-spectromètre DILOR-JOBIN-YVON LABRAM en utilisant une source laser He-Ne (632,8 nm), de puissance 1,5 mW, placée à proximité immédiate de l'échantillon. Nous avons utilisé le spectromètre en mode point (qui couvre une surface d'échantillon d'environ $1\mu\text{m}^2$) en ayant recourt à un objectif de fort grossissement avec une ouverture numérique importante ($\times 100/0,9$) afin de recueillir un maximum d'intensité du signal émis.

L'appareil est également muni d'une platine motorisée de sorte qu'il est possible de cartographier par imagerie Raman une zone prédéfinie. Par exemple, une surface de $40\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$ sera découpée en 1200 fenêtres de $1\mu\text{m}^2$ qui seront chacune analysées séparément pour obtenir à la fin de cette analyse 1200 spectres Raman (l'enregistrement d'un spectre dure 15 s). Chaque spectre de diffusion est dans un premier temps décomposé en une combinaison linéaire de spectres de références correspondant aux minéraux présents (Sharonov et al., 1994a ; Sharonov et al., 1994b). L'image Raman est ensuite réalisée en attribuant à chaque minéral une couleur choisie de façon arbitraire.

Le couplage d'un microscope optique à un spectromètre micro-Raman nous a permis, au cours de cette étude, d'obtenir des informations morphologiques et chimiques sur nos échantillons après les traitements à l'acide fluorhydrique (*Fig. II-8*, p. 59) et à l'acide nitrique (*Fig. II-9*, p.60). Notons néanmoins que la microanalyse a l'inconvénient majeur, par rapport à l'analyse conventionnelle, d'analyser une petite surface d'un échantillon sédimentaire en général hétérogène et que de ce fait, seules des informations qualitatives d'identification peuvent être obtenues.

Après traitement à l'acide fluorhydrique, les spectres Raman indiquent la présence de zircon, d'anatase, de rutile, de kaolin et de pyrite (en plus des raies attribuées au filtre) ; et les spectres obtenus après traitement à l'acide nitrique confirment bien la minéralisation de la pyrite (et des métaux qui lui sont associés) par l'absence de toutes traces de ce minéral dans les grains non attaqués et récupérés sur le filtre. Ces analyses nous ont permis d'en conclure que le fer minéralisé lors de cette étape provient essentiellement de la pyrite. Ainsi, en analysant les métaux contenus dans cette extraction (par spectroscopies d'émission atomique et d'absorption atomique), il est alors possible de calculer les valeurs de degré de pyritization des métaux présents à l'état de traces (**DTMP**) dans nos sédiments estuariens.

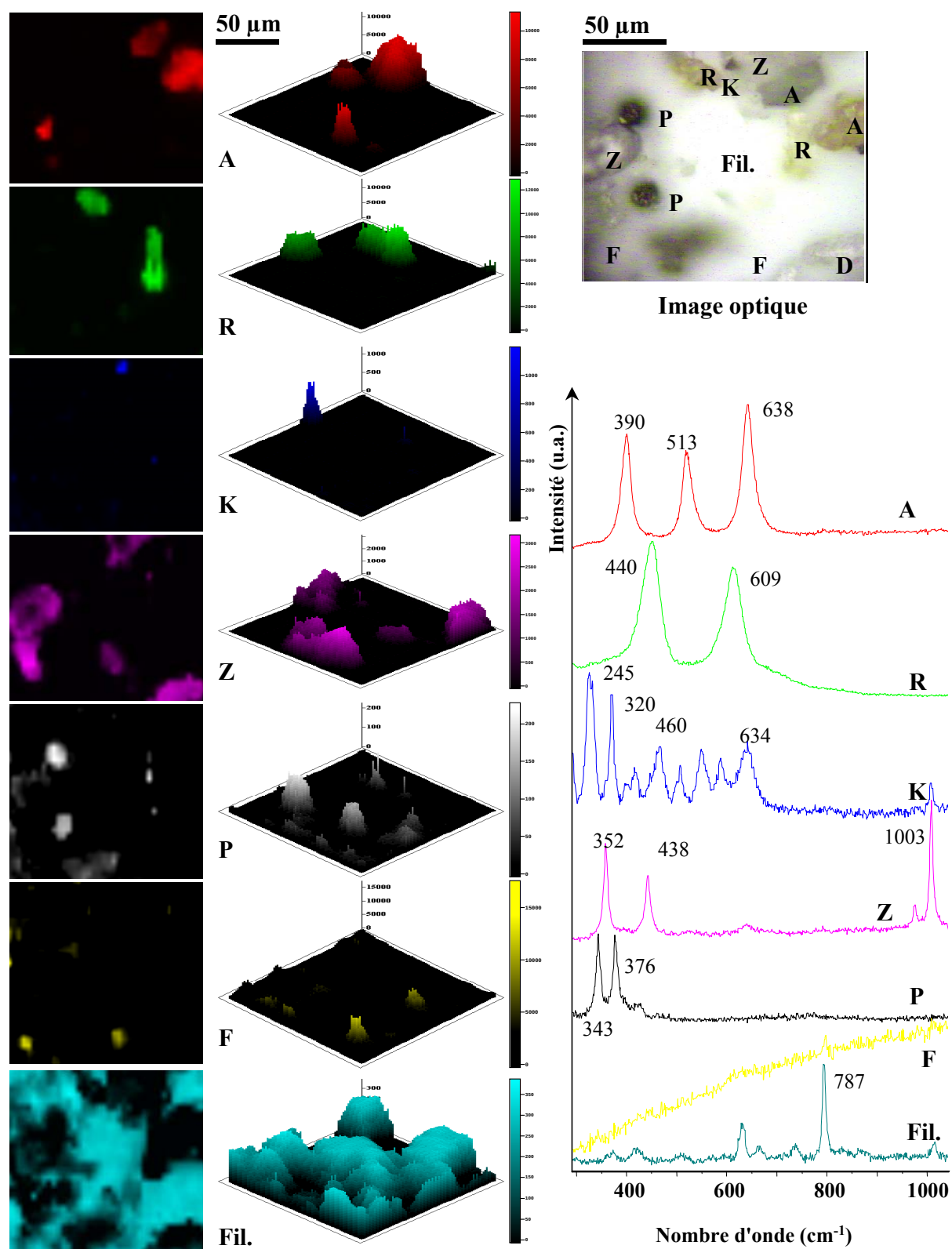


Figure II-8 : Résultats d'analyse en imagerie Raman 2D et 3D des phases denses (avec leur spectre Raman correspondant) d'un échantillon sédimentaire (après extraction par la méthode de séparation par densité en utilisant un solvant organique dense puis par attaques à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique des solides récupérés). **Symboles** : **A**, anatase ; **R**, rutile ; **K**, kaolin ; **Z**, zircon ; **P**, pyrite ; **F**, espèces fluorescentes ; **Fil.**, filtre.

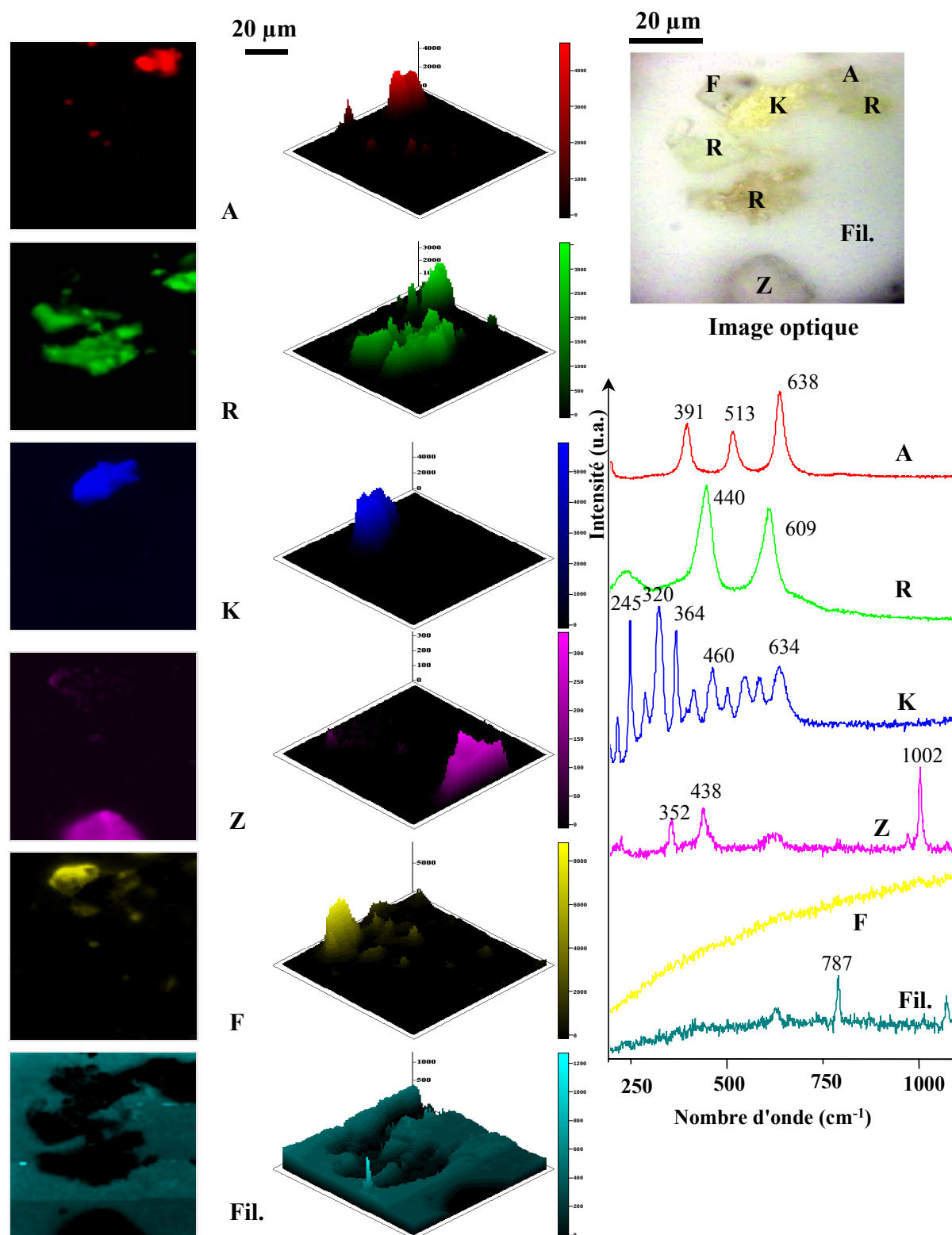


Figure II-9 : Résultats d'analyse en imagerie Raman 2D et 3D de l'attaque à l'acide nitrique concentré des phases denses (avec leur spectre Raman correspondant) d'un échantillon sédimentaire (après extraction par la méthode de séparation par densité en utilisant un solvant organique dense puis par attaques à l'acide chlorhydrique et fluorhydrique des solides récupérés). **Symboles** : A, anatase ; R, rutile ; K, kaolin ; Z, zircon ; F, espèces fluorescentes ; Fil., filtre.

B-III. Stabilité des AVS et des CRS (Billon et al., 2001a)

L'analyse des teneurs en **AVS** et en **CRS** au sein de nos carottes sédimentaires nous a amenés à réfléchir sur la stabilité de ces sulfures vis-à-vis de divers traitements physico-chimiques : leurs comportements face au séchage sous atmosphère inerte ou non, ainsi que leurs réactivités envers les solutions servant aux extractions séquentielles des métaux dans les sédiments proposées par Tessier et ses collaborateurs (1979) (voir Chapitre I, p. 20).

B-III-1. Comportement au séchage et à l'oxydation par l'oxygène

Un sulfure minéral, réfractaire ou non, est susceptible de subir d'importantes transformations selon les modifications physico-chimiques du milieu dans lequel il se trouve. Nous avons ici considéré deux perturbations possibles et fréquemment rencontrées dans le milieu naturel : (i) l'oxydation du sédiment par l'oxygène lors, par exemple, de la bioturbation ou d'une remise en suspension provoquée par les courants marins ; et (ii) le séchage du sédiment intervenant à chaque fois que les carottes sont prélevées dans les zones d'estran ce qui a été le cas pour toutes nos campagnes sédimentaires.

Le sédiment étudié a été prélevé dans la partie amont de l'estuaire de l'Authie. Le sédiment a ensuite été homogénéisé sous atmosphère inerte puis introduit dans une seringue avant d'être congelé. Par ailleurs, chaque expérience d'extraction des **AVS** et des **CRS** (après les différents traitements de séchage et/ou d'oxydation) a été réalisée deux fois.

Les teneurs en **AVS** et en **CRS** mesurées sur le sédiment brut sont respectivement de $1400 \pm 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ et de $1700 \pm 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ (*figure II-10*, p. 62). Signalons que nous avons pris soin de considérer pour notre étude un sédiment dans lequel les quantités d'**AVS** et de **CRS** sont relativement importantes afin de mettre clairement en évidence les variations de leurs concentrations lors des différents traitements.

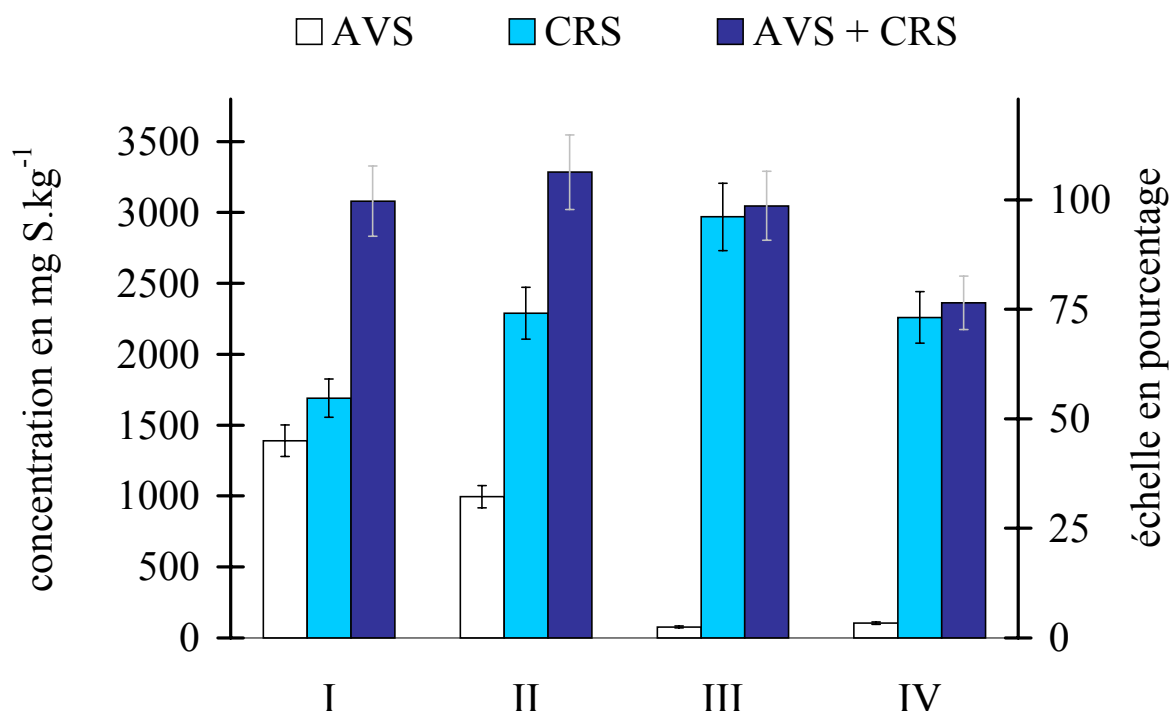


Figure II-10 : Concentrations en **AVS** et en **CRS** (exprimées en mg.kg⁻¹ de S) présentes dans les sédiments après les traitements suivants : **(I)** sédiment brut sans traitement (toutes les manipulations ont été effectuées sous azote) ; **(II)** sédiment séché sous azote à température ambiante ; **(III)** sédiment séché sous air à température ambiante ; et **(IV)** sédiment séché sous air à 60°C.

Le séchage du sédiment sous oxygène fait apparaître des fortes variations des teneurs en **AVS** et en **CRS** dans le sédiment d'étude (il nous apparaît important de préciser que tous les traitements du sédiment dans nos expériences ont été suivis d'une purge du réacteur et de tout le système d'extraction. Sans cette précaution, le sulfure d'hydrogène fraîchement formé lors de l'attaque acide aurait été susceptible d'être oxydé, faussant ainsi les résultats). En effet, les teneurs en sulfures volatils chutent fortement pour atteindre environ 77 mg.kg⁻¹ c'est-à-dire seulement 6 % des **AVS** présents initialement (*Fig. II-10*). A l'inverse, les teneurs en **CRS** augmentent de façon significative pour atteindre 2970 mg.kg⁻¹ en soufre. Si maintenant nous effectuons le pourcentage du soufre total réduit (**AVS + CRS**) restant (par rapport à la teneur initiale de 3070 mg.kg⁻¹), nous trouvons 99 %. Cette expérience met en évidence la faible stabilité des **AVS** face au dessèchement et/ou à l'oxydation du sédiment. Par ailleurs, elle montre que l'oxydation des **AVS** semble se faire au profit des **CRS** (*Fig. II-10*).

Ainsi, pour estimer les modifications dues au séchage seul, nous avons réalisé une seconde expérience au cours de laquelle le sédiment a été séché sous atmosphère d'azote. Les résultats

montrent qu'il reste 72 % d'**AVS** (la perte étant toujours compensée par l'augmentation des teneurs en **CRS**). Néanmoins, nous pensons que cette valeur est certainement sous-estimée dans le sens où le séchage a duré 24 heures dans un sac à gant avec la présence inévitable de traces d'oxygène. Nous pouvons donc en conclure que le séchage semble participer, mais dans une moindre mesure que l'oxygène, à la conversion des **AVS** en **CRS**.

L'ensemble de ces résultats nous amène à penser que, au sein de la colonne sédimentaire, au moins une partie des **CRS** est formée à partir de l'oxydation des **AVS** (ces processus seront davantage détaillés lors de l'analyse des carottes sédimentaires). D'un point de vue expérimental, cela montre que l'analyse des **AVS** et des **CRS** doit obligatoirement se faire sur du sédiment humide sans contact préalable avec l'oxygène malgré les problèmes d'homogénéité fréquemment rencontrés lorsque l'on entreprend de travailler sur du sédiment brut.

B-III-2. Place des sulfures dans les extractions séquentielles proposées par Tessier

Pour chacune de nos carottes, nous avons réalisé des extractions séquentielles en utilisant le protocole proposé par Tessier et al. (1979) ainsi que Tessier et Campbell (1988), afin de déterminer les teneurs en métaux dans les phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle. Considéré comme un protocole de référence, nous nous sommes néanmoins interrogés sur sa validité vis-à-vis de son aptitude à détruire sélectivement les métaux liés aux sulfures. En effet, le séchage sous air à température ambiante du sédiment modifie fortement la distribution des sulfures, comme nous avons pu le constater précédemment. Notons à ce propos qu'une troisième expérience a été réalisée sur du sédiment séché dans une étuve à 60 °C [le protocole de Tessier et al. (1979) préconise un séchage à 105°C]. Dans ces conditions, les **AVS** disparaissent à plus de 90 % (*Fig. II-10*, p. 62), mais cette perte n'est néanmoins pas totalement compensée par l'augmentation des teneurs en **CRS**. On observe en effet une perte globale en soufre réduit (**AVS** + **CRS**) de plus de 20 %.

Nous avons tout d'abord commencé par considérer l'effet de l'attaque de la fraction carbonate (menée à pH 5 et 20°C) sur les sulfures.

La première expérience d'extraction a été réalisée sur du sédiment brut en absence d'oxygène (le traitement sous azote nous a amenés à purger la solution d'extraction pour éliminer l'oxygène dissous). Nous constatons que 30 % des **AVS** ont disparu au profit des **CRS**. Une extraction similaire a été réalisée, cette fois sous oxygène, sur du sédiment humide. Dans ce cas, le pourcentage d'**AVS** transformé en **CRS** est de 70 % ; c'est-à-dire que 40 % de la

transformation est ici liée à la présence d'oxygène. Enfin, deux extractions ont été menées sur du sédiment séché sous azote et à l'air. Dans le premier cas, après extraction, il reste encore 15 % d'AVS alors que dans le second cas, seulement 2% d'AVS n'ont pas été transformés en CRS (voir *figure II-11*). L'ensemble de ces résultats conforte le rôle de l'oxygène et du séchage dans la conversion $\text{AVS} \rightarrow \text{CRS}$, et met en évidence l'instabilité relative des AVS vis-à-vis de l'extraction de la phase carbonate. Il semble cependant préférable, pour conserver au maximum l'intégrité de la composition du sédiment, de travailler sous azote avec du matériel brut.

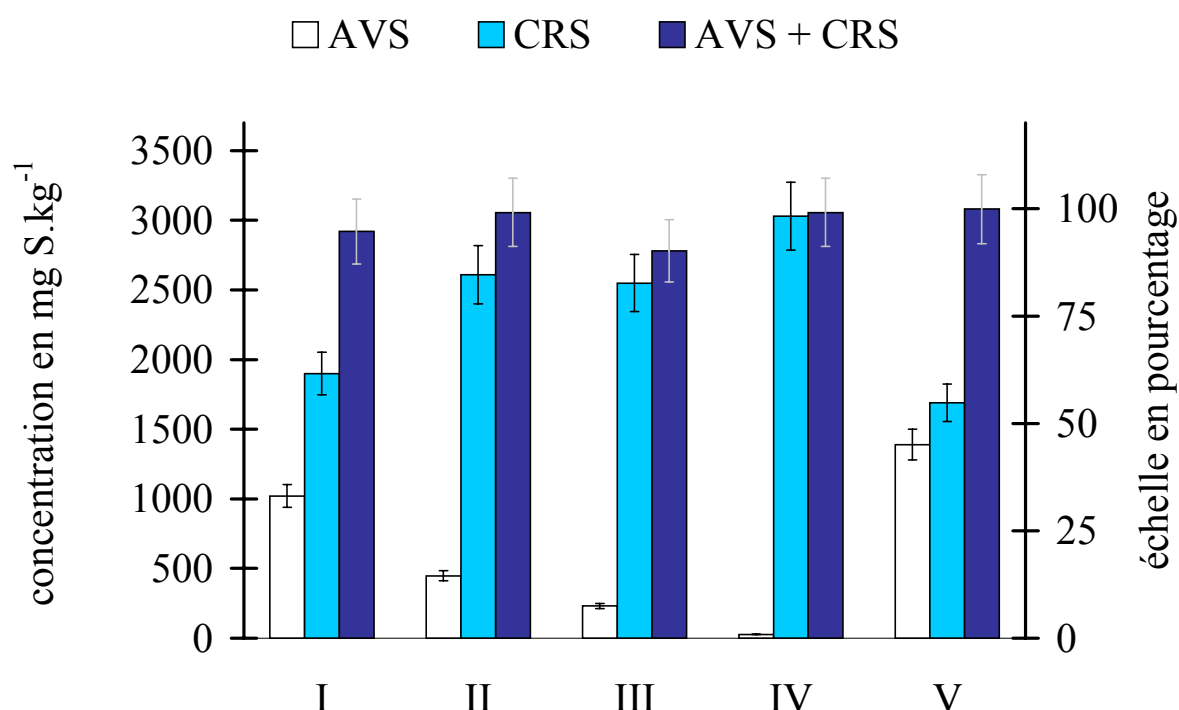


Figure II-11 : Concentrations en AVS et en CRS mesurées dans le sédiment à la suite de l'extraction de la fraction carbonate à pH 5 pendant 5 heures avec les conditions suivantes : **(I)** sous azote avec du sédiment humide ; **(II)** sous oxygène avec du sédiment humide ; **(III)** sous azote avec du sédiment sec ; **(IV)** sous oxygène avec du sédiment sec. Les concentrations en AVS et en CRS dans le sédiment brut sont mentionnées à titre comparatif **(V)**.

L'étude du comportement du soufre réduit, vis-à-vis de l'attaque de la fraction oxyde, a ensuite été réalisé (voir *figure II-12*). A partir du sédiment brut, plus de 99 % des AVS sont éliminés. Le pourcentage des CRS restant demeure élevé puisqu'il est proche de 90 %.

L'extraction de la fraction oxyde sur du sédiment séché à l'air donne des résultats cohérents avec ce qui précède ; en effet, les **AVS** sont également détruits mais la quantité de **CRS** est plus importante car, lors du séchage, une bonne partie des **AVS** s'est déjà transformée en **CRS**. Il semble néanmoins qu'une partie des **CRS** produits lors du séchage soit éliminée par l'extraction de la fraction oxyde.

Enfin, nous avons observé la disparition à plus de 95 % des sulfures réfractaires lors de l'extraction de la fraction organique du sédiment (voir *figure II-12*).

En conclusion, ces expériences, menées sur du matériel suboxique, ont montré que pour conserver au maximum la distribution initiale des deux grandes classes de sulfures minéraux (**AVS** et **CRS**) au sein du sédiment, il est préférable de travailler sur du sédiment brut à l'abri de l'oxygène. Dans ce cas, les **AVS** ne sont que partiellement détruits lors de l'extraction des carbonates et sont alors principalement éliminés au cours de l'extraction de la phase oxyde. Les **CRS** sont pour leur part détruits en même temps que la matière organique (*Fig. II-12*).

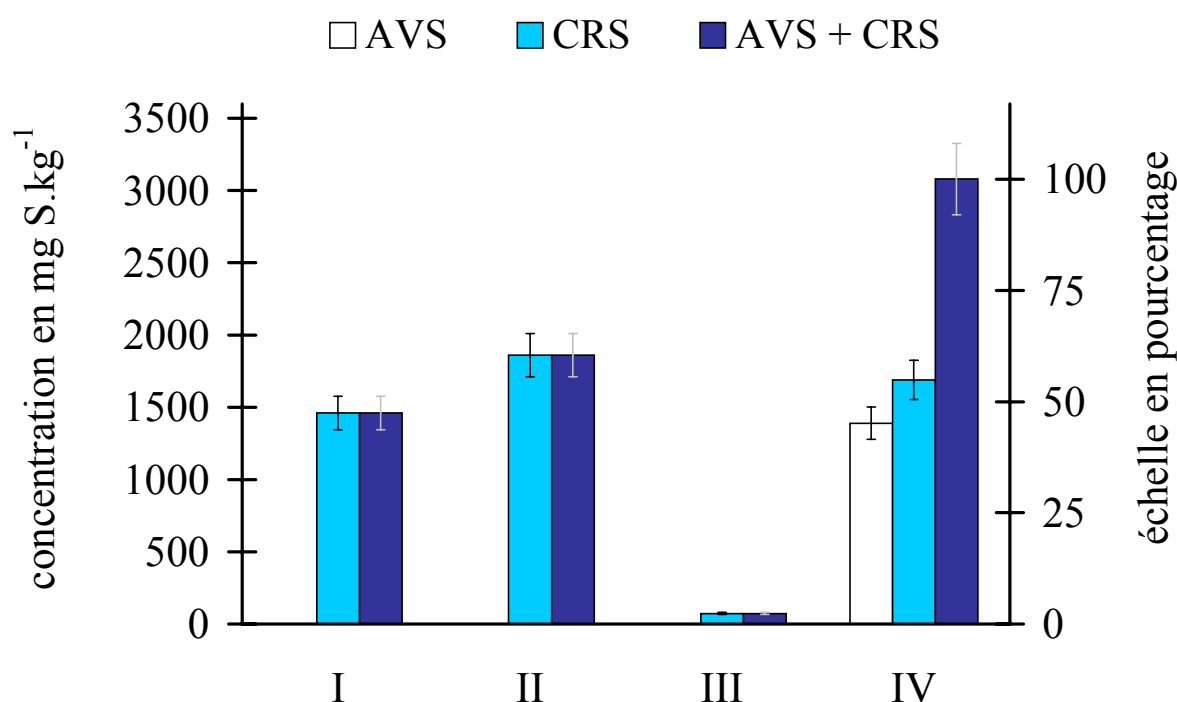


Figure II-12 : Présentation des concentrations en **AVS** et en **CRS** après : **(I)** extraction de la fraction oxyde sous azote ; **(II)** extraction de la fraction oxyde sous oxygène ; et **(III)** extraction de la fraction organique sous oxygène. Comme sur la *figure II-10*, les concentrations en **AVS** et en **CRS** dans le sédiment brut sont mentionnées **(IV)**.

CONCLUSION

Le soufre dans l'environnement sédimentaire suit une multitude de transformations selon les conditions biogéochimiques du milieu. Il parvient généralement sous forme de sulfate à la surface du sédiment et est progressivement réduit en sulfures par les bactéries sulfato-réductrices. Ces derniers peuvent précipiter avec des métaux et principalement le fer pour former des phases métastables (**AVS**) ou des composés plus réfractaires comme la pyrite (**CRS**). Dans les compartiments sédimentaires, les sulfures peuvent également être réoxydés par des voies chimiques et/ou biochimiques.

Afin de suivre l'évolution du soufre dans la colonne sédimentaire, nous avons mis au point une spéciation du soufre dans les eaux interstitielles. Les sulfates sont dosés par néphélométrie et les sulfites, thiosulfates, sulfures et soufre élémentaire sont dosés par voltammétrie, selon la procédure de redissolution cathodique sur goutte de mercure pendante (Billon et al., 2001b). Dans la phase solide, une méthode d'extraction chimique sélective nous a permis de différencier le soufre issu des **AVS** de celui constitutif des **CRS**. Nous avons également réussi à extraire de la pyrite naturelle par la méthode de séparation par densité au moyen d'un solvant organique dense ; et nous nous sommes attachés à vérifier par spectroscopie micro-Raman (Billon et al., 2001c), la validité du protocole d'extraction proposé par Huerta Diaz et Morse (1992).

Enfin, nous avons réalisé une série d'expériences (sur un sédiment prélevé en amont de l'estuaire de l'Authie) pour mieux évaluer le rôle des agents extractants sur l'extraction des sulfures au cours des différentes étapes d'extractions séquentielles proposées par Tessier et al. (1979). Nous avons tout d'abord montré que les **AVS** sont transformés significativement en **CRS** au cours de l'étape de séchage du sédiment surtout si celle-ci est réalisée à l'air. Nous avons ensuite constaté que, au cours des extractions séquentielles, les **AVS** sont principalement détruits dans la phase oxyde et dans une moindre mesure dans la fraction

carbonate, alors que les **CRS** sont quant à eux extraits en même temps que l'attaque de la matière organique (Billon et al., 2001a).

Le travail réalisé au cours des deux premiers chapitres nous a donc permis de prendre connaissance des principaux mécanismes liés à la diagenèse précoce dans l'environnement sédimentaire estuarien. Nous avons en outre pu résoudre, ou tout du moins mesurer toute la difficulté des problèmes liés aux prélèvements et aux conditionnements des échantillons, ainsi qu'aux extractions séquentielles dans les sédiments anoxiques. Enfin, nous avons mis au point une spéciation du soufre minéral dans les phases liquide et solide de nos sédiments en vue de mieux appréhender les phénomènes thermodynamiques et cinétiques survenant dans ces milieux lors des transformations biogéochimiques.

*L'ensemble de ces considérations théoriques et pratiques va être mis à profit au cours des deux derniers chapitres pour étudier les mécanismes diagenétiques (d'un point de vue essentiellement chimique) de carottes sédimentaires issues de l'estuaire de l'Authie et de la vasière nord de l'estuaire de la Seine. Outre la comparaison du marquage anthropique entre les différents sites, nous détaillerons notamment le comportement des **AVS** et des **CRS**, et plus généralement les phénomènes de sulfuration au sein des sédiments en fonction de la profondeur. Nous examinerons également les réactions d'oxydoréduction et de précipitation observées et prédites dans les eaux interstitielles et le rôle des carbonates et des sulfures dans le piégeage des métaux présents à l'état de traces.*

DYNAMIQUE DIAGENETIQUE
EN BAIE D'AUTHIE

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui ont lieu lors de la diagenèse précoce, nous avons réalisé plusieurs carottages en baie d'Authie (en aval et en amont) et dans l'estuaire de la Seine (au niveau de la vasière nord). L'objet de ce chapitre est l'analyse des carottes réalisées sur une zone de dépôt sédimentaire en aval de la baie d'Authie (site noté par la suite "Authie aval") recouverte à chaque cycle de marée (points A sur la *figure I-3*, p. 11).

Ces carottes ont été découpées tous les deux centimètres, sur place et à l'abri de l'oxygène, en utilisant le protocole opératoire détaillé au cours du premier chapitre, p. 15. La première carotte a été consacrée à l'étude du soufre minéral, la seconde à l'étude des métaux et la troisième a servi à mesurer les paramètres physico-chimiques (pourcentage en eau, granulométrie...).

A. PRESENTATION DE LA CAROTTE "AUTHIE AVAL"

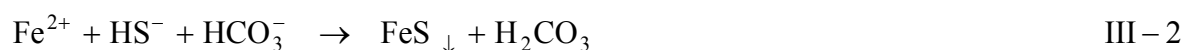
A partir de l'échantillonnage sédimentaire et de la séparation des phases liquide et solide par centrifugation, il est possible d'obtenir les profils des concentrations des éléments, choisis pour notre étude, en fonction de la profondeur, aussi bien dans les eaux interstitielles que dans la phase solide. Nous allons donc exposer nos résultats, en commençant par les caractéristiques générales de notre sédiment, c'est-à-dire les pourcentages en eau, en carbone organique et minéral, le pH, le potentiel d'oxydoréduction, la granulométrie et les mesures par diffraction X sur le sédiment qui permettent d'atteindre sa composition minérale cristalline globale.

A-I. Les paramètres physico-chimiques

Les valeurs du pH, mesuré à l'aide d'une électrode de verre combinée de pénétration (Ingold), et du potentiel d'oxydoréduction, mesuré à l'aide d'une électrode combinée en platine rempli d'un électrolyte gel pour une meilleure stabilité (Ingold), ont été déterminées directement sur le site du prélèvement juste après le carottage. Une rapide diminution du potentiel d'oxydoréduction a été enregistrée dès les premiers centimètres (*Fig. III-1*, p. 70) pour atteindre un palier à environ -400 mV vs Ag/AgCl à partir de 5 cm de profondeur, ce qui

indique une anoxie marquée du milieu. Nous avons donc une activité bactérienne intense qui crée un milieu réducteur propice aux mécanismes que l'on se propose d'étudier.

Le pH dans le sédiment décroît sur les 5 premiers centimètres de 7,2 à 7,0. Il reste ensuite constant jusqu'à 12 cm puis décroît lentement pour atteindre 6,9 à 20 cm de profondeur (*Fig. III-1*). Ces valeurs, toujours plus faibles que celles mesurées dans la colonne d'eau (pH ~ 7,7-8,0), indiquent que les transformations liées à la diagenèse précoce ont lieu au moins en partie dans nos sédiments. En effet, par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices, la matière organique va subir une dégradation après son dépôt à la surface de la colonne sédimentaire. L'un des produits finaux de la transformation de la matière organique est l'ion hydronium (voir *réaction I-5*, p. 6) qui contribue à abaisser le pH au sein du sédiment. Notons que certaines réactions de précipitation avec les sulfures et les carbonates sont également productrices d'acidité comme le montrent les *réactions III-1 et III-2* :



Les quantités d'eau interstitielle dans chaque tranche de sédiment ont été déterminées par différence de masse entre le sédiment humide et après séchage à 60°C jusqu'à poids constant (*Fig. III-1*). Nous avons trouvé que le pourcentage en eau au sein de la carotte diminue légèrement jusqu'à 7 cm, puis reste globalement constant (~ 35 %) en fonction de la profondeur.

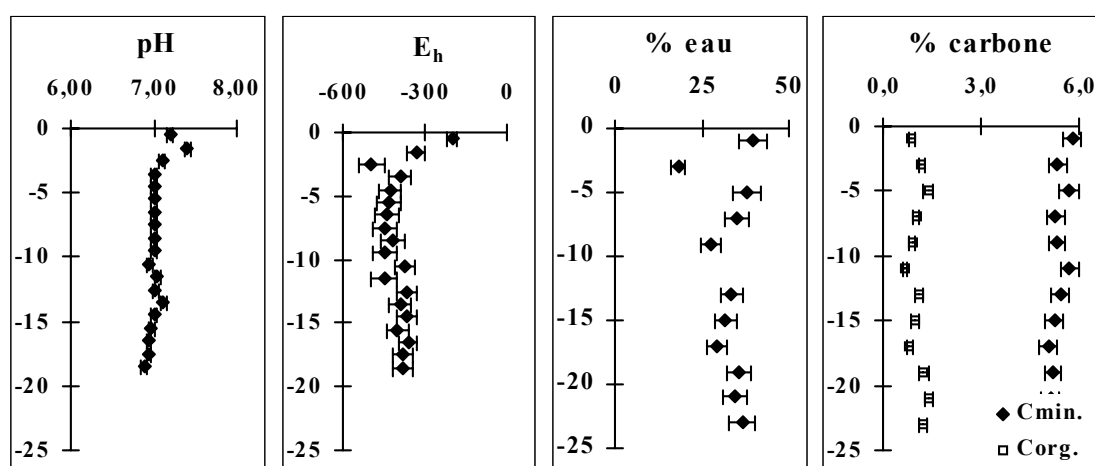


Figure III-1 : Profils du pH, du potentiel d'oxydoréduction E_h [en mV vs (Ag/AgCl)], du pourcentage en eau et des pourcentages en carbone organique particulaire et en carbone minéral particulaire, en fonction de la profondeur (carotte Authie-aval, 15/11/98, point A sur la *figure I-3*, p. 11).

Nous avons également entrepris sur nos échantillons sédimentaires des analyses granulométriques laser (Malvern ; lentille de focale 300 mm pour mesurer des particules comprises entre 1,2 et 600 μm). Le pourcentage des particules de taille inférieure à 63 μm varie entre 55 % et 71 % (avec un mode situé à environ 100 μm quel que soit l'échantillon). Il semble donc que notre carotte sédimentaire reste homogène au niveau de sa texture, minimisant ainsi les artefacts éventuels provenant d'une modification purement physique du sédiment.

Par ailleurs, nous avons réalisé des analyses minéralogiques par diffraction X sur du sédiment sec non tamisé [avec un diffractomètre PHILIPS PW 1730 utilisé avec une vitesse de balayage de 1° par minute (en 2θ), avec un pas de mesure de $0,01^\circ$, et en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre (filtré avec le nickel)]. Nous avons mis en évidence la présence d'un certain nombre de minéraux (*Fig. III-2*) : du quartz, des feldspaths, de l'hématite, de la calcite (~ 35 % d'après des mesures calcimétriques), de la dolomite, des micas, de la pyrite et des argiles.

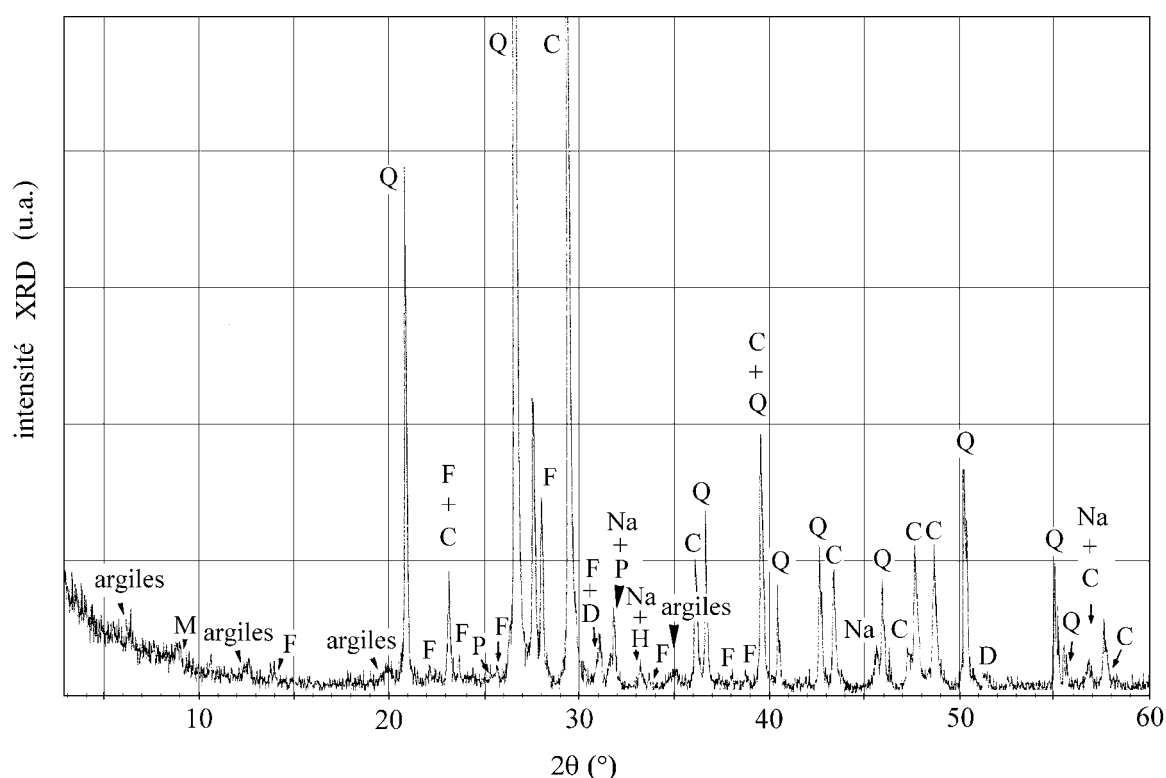


Figure III-2 : Diffractogramme par rayon X obtenu sur du sédiment de la baie d'Authie (point A, voir *figure I-3*). **Abréviations** : C, calcite ; D, dolomite ; F, feldspath ; H, hématite ; M, mica, Na, chlorure de sodium ; P, pyrite ; Q, quartz.

Les argiles ont pour leur part été analysées plus précisément par diffraction X au Laboratoire de Sédimentologie et Géodynamique de Lille (*Fig. III-3*, p. 73), après leur extraction qui se déroule de la façon suivante (Holtzapffel, 1985) : (i) le sédiment est tout d'abord décarbonaté avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire, puis lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée pour défloculer les argiles ; (ii) la solution est ensuite agitée fortement puis laissée au repos pendant 75 minutes ; et finalement (iii) les particules surnageantes prélevées à l'aide d'une seringue sont essentiellement celles dont le diamètre est inférieur à 2 μm , c'est-à-dire celles qui correspondent à la classe granulométrique des argiles. Après séchage, trois analyses **RX** sont successivement réalisées sur cette fraction dans le but d'évaluer sa composition (chlorite, illite, kaolinite et smectite) : (i) la première sur le matériel brut ; (ii) la seconde après glycolation (pour séparer les pics entre les chlorites et les smectites) ; et (iii) la dernière après chauffage à 450°C pendant 2 heures, ce qui supprime les pics de diffraction X attribués à la kaolinite. Ces diffractogrammes permettent de déterminer les pourcentages des principales classes d'argile : chlorite ~ 6 % ; illite ~ 38 % ; kaolinite ~ 21 % ; et les argiles mixtes ou interstratifiés : illite/smectite ~ 35 %. La classe d'argile la plus importante, présente dans nos sédiments est donc celle qui regroupe les illites et les illite/smectite puisque son pourcentage représente ~ 73 % de la fraction argileuse totale. La valeur du pourcentage des argiles dans le sédiment est estimée quant à elle à environ 2 %. Pour ce faire, nous avons évalué la teneur en aluminium dans notre sédiment et nous avons effectué le calcul en supposant que : (i) l'aluminium est essentiellement présent dans les argiles et (ii) le pourcentage d'aluminium moyen dans les argiles est de 10 % (Caillère et al., 1982).

La quantité de matière organique a également été évaluée par des mesures de concentration en carbone sur la fraction fine du sédiment (qui regroupe les particules dont le diamètre est inférieure à 63 μm) au moyen d'un analyseur élémentaire CHNS (LECO ; modèle 932) : on mesure tout d'abord les teneurs en carbone total dans l'échantillon, puis après calcination (à $T = 450^\circ\text{C}$ pendant 12 heures), on mesure les teneurs en carbone minéral. Par différence des deux valeurs, on accède aux teneurs en carbone organique dans le sédiment. Les concentrations fluctuent entre 0,7 et 1,5 % tout au long de la carotte ce qui indique un site plutôt pauvre en matière organique comparé à ceux cités dans la littérature : Solar Lake (Sinai), 39 % (Habicht et Canfield, 1997) ; Logten Lagon (Danemark), 33 % (Habicht et Canfield, 1997) ; Mangrove Lake (Bermude), 38 % (Canfield et al., 1998) ; St Andrew Bay

(Floride), 2-10 % (Brüchert, 1998). Pour le carbone inorganique, nous avons obtenu des pourcentages compris entre 5,0 et 5,8 %. Signalons que ces teneurs correspondent approximativement aux quantités de carbonate de calcium. En effet, 5% de carbone correspond à 42 % de CaCO_3 . En réalisant le même calcul à partir des teneurs en calcium dans nos sédiments, nous trouvons en moyenne 43 % de carbonate de calcium. Le calcium est donc principalement sous forme de carbonate.

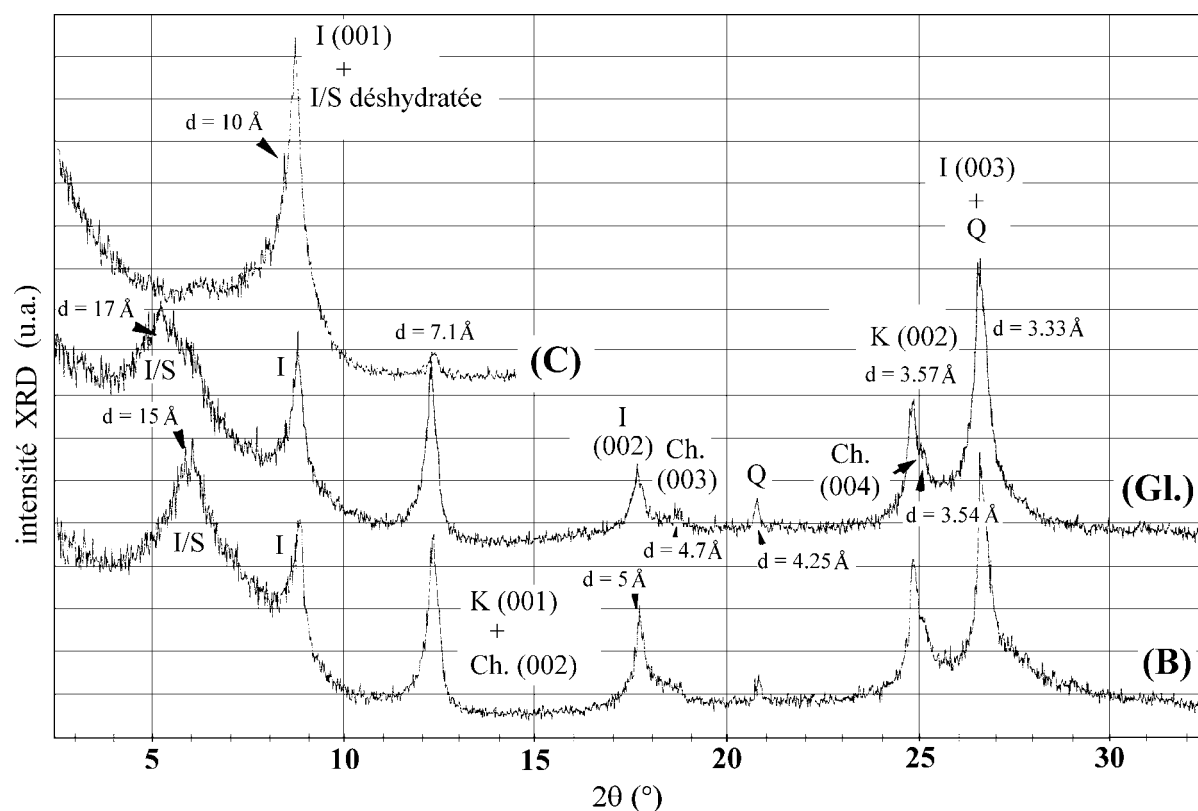


Figure III-3 : Diffractogrammes par rayon X sur des argiles provenant de la baie d'Authie. **Abréviations** : **B**, argiles brutes, non traitées ; **GL**, argiles glycolées ; **C**, argiles chauffées à 450°C pendant 2 heures ; **Ch**, chlorite ; **I**, illite ; **I/S**, argiles interstratifiées ou mixtes illite/smectite ; **K**, kaolinite ; **Q**, quartz.

A-II. Analyses chimiques de la phase solide

Plusieurs types d'analyses ont été réalisés sur la phase solide afin d'évaluer les teneurs en métaux présents dans les sédiments ainsi que leurs répartitions dans les phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle (voir chapitre I, p. 20). En parallèle, nous avons estimé les quantités d'**AVS** et de **CRS** présentes dans chacun des échantillons. Enfin, pour atteindre les valeurs du **DOS** et du **DOP**, nous avons entrepris l'extraction du fer dans la fraction disponible du sédiment (la procédure expérimentale a été détaillée au chapitre I, p. 19).

A-II-1. Les métaux

Afin de déterminer les concentrations des principaux éléments métalliques, des attaques totales ont été réalisées sur la fraction fine de nos sédiments (qui regroupe les particules dont les diamètres sont inférieurs à 63 μm et qui sont généralement présumées être les plus réactives). Les résultats sont présentés dans le *tableau III-1*, p. 75. Notons que, comme les teneurs des différents éléments analysés restent globalement constantes avec la profondeur, nous avons simplement présenté la moyenne de toutes nos mesures. Nous pouvons distinguer deux types d'éléments : (i) ceux dits majeurs comme l'aluminium, le magnésium, le titane, le phosphore, le calcium et le fer qui sont à la base de la composition du sédiment et dont les teneurs varient généralement en fonction de l'origine et de la nature du bassin versant ; et (ii) ceux dits mineurs comme le chrome, le cuivre, le manganèse, le molybdène, le scandium, le vanadium, le zinc, le plomb et le cadmium. Naturellement présents en faibles quantités dans les sédiments, leurs teneurs peuvent augmenter de façon significative en raison d'une pollution véhiculée jusqu'à la surface de la colonne sédimentaire par les cours d'eau, l'océan, l'atmosphère ou les eaux de ruissellement du bassin versant. C'est pourquoi nous avons comparé les teneurs métalliques trouvées en aval de la baie d'Authie aux valeurs de référence (*tableau III-1*) fournies par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (2000) et considérées comme le fond géochimique de la région. Ces dernières représentent les concentrations en deçà desquelles il n'y a pas de contamination significative du sédiment. D'après les données présentes dans le *tableau III-1*, nous pouvons remarquer que les valeurs de références sont souvent supérieures ou proches de celles mesurées, ce qui nous amène à penser que le site A (voir *figure I-3*, p. 11) n'est pas un site contaminé par les activités anthropiques.

Me	Al	Ca	Cd	Cr
Authie aval	20400 ± 700	167000 ± 80000	0,36 ± 0,09	29 ± 2
Valeurs ref.	-	-	0,5	25

Me	Cu	Fe	Mg	Mn
Authie aval	10 ± 2	11900 ± 800	5600 ± 200	219 ± 8
Valeurs ref.	20	10000	-	250

Me	P	Pb	Sc	Sr
Authie aval	680 ± 70	10 ± 4	3,8 ± 0,2	430 ± 30
Valeurs ref.	-	20	-	-

Me	Ti	V	Zn
Authie aval	1600 ± 200	34 ± 2	55 ± 5
Valeurs ref.	-	-	75

Tableau III-1 : Teneurs moyennes (mg.kg⁻¹) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn dans la fraction fine des sédiments de la baie d'Authie (point A). Des valeurs de référence (exprimées en mg.kg⁻¹) fournies par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (2000) pour Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn sont également présentées.

Sur chaque échantillon, nous avons ensuite réalisé des attaques séquentielles afin de préciser la distribution des métaux dans les phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle (*figure III-4*, p. 76).

La fraction carbonate regroupe un certain nombre de minéraux, principalement les diverses formes de carbonates de calcium et éventuellement de magnésium ainsi que des composés mixtes associant Ca, Mg et CO₃ dans des proportions variables (un des composés défini étant bien entendu la dolomite). Notre travail montre en effet que le calcium et le magnésium se trouvent principalement dans la fraction carbonate. Le strontium est également présent en quantité importante dans cette fraction et nous verrons par la suite au cours de nos calculs thermodynamiques si ce métal s'associe avec les carbonates pour générer une phase discrète (SrCO₃) ou s'il s'insère dans les réseaux d'autres minéraux carbonatés.

La fraction oxyde est constituée, d'après Tessier et al. (1979), principalement des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse mais l'étude précédente (voir p. 62) montre qu'une partie provient également des sulfures de fer peu stables. Le phosphore est également largement présent dans cette fraction car il a une grande affinité pour les oxydes et les hydroxydes de fer (Golterman, 1995) et peut exister sous forme d'apatites dans nos sédiments. Dans ce contexte, nous avons attaqué séquentiellement de la fluoroapatite cristallisée et avons remarqué que sa minéralisation devient quantitative lors de l'étape d'extraction des oxydes.

La fraction dite "organique et sulfure" regroupe deux types de particules : (i) la matière organique constituée d'acides humiques et fulviques, d'organismes vivants comme les bactéries, ce qui explique que le phosphore est également largement présent dans cette fraction ; et (ii) les sulfures réfractaires ainsi que les sulfures instables qui se sont transformés en **CRS** au cours du séchage et des attaques successives (voir chapitre II, p. 61-65).

Enfin, la dernière fraction dite résiduelle est constituée des aluminosilicates et du cortège argileux. L'aluminium, le titane, et dans une moindre mesure le magnésium, ont des pourcentages élevés dans cette fraction. Il en est de même pour le chrome, le cuivre, le scandium, le vanadium et le zinc qui sont des éléments présents à l'état de traces mais néanmoins constitutifs des aluminosilicates. Le phosphore y est également présent (30 % du phosphore total) puisqu'on le retrouve dans des minéraux très résistants tels que la monazite (regroupant les phosphates naturels de terres rares), la xénotime (phosphate d'yttrium) (Williams et al., 1980) ainsi que dans les réseaux cristallins de quelques silicates (Ruttenberg, 1990).

Nous avons de plus évalué le pourcentage massique de cette dernière fraction à 60 % (par pesée après séchage de la fraction résiduelle). Si l'on néglige la fraction argileuse (~ 2 % d'après nos calculs, voir paragraphe A-I, p. 72), nous pouvons alors estimer que ce pourcentage correspond à celui des silicates dans la fraction fine.

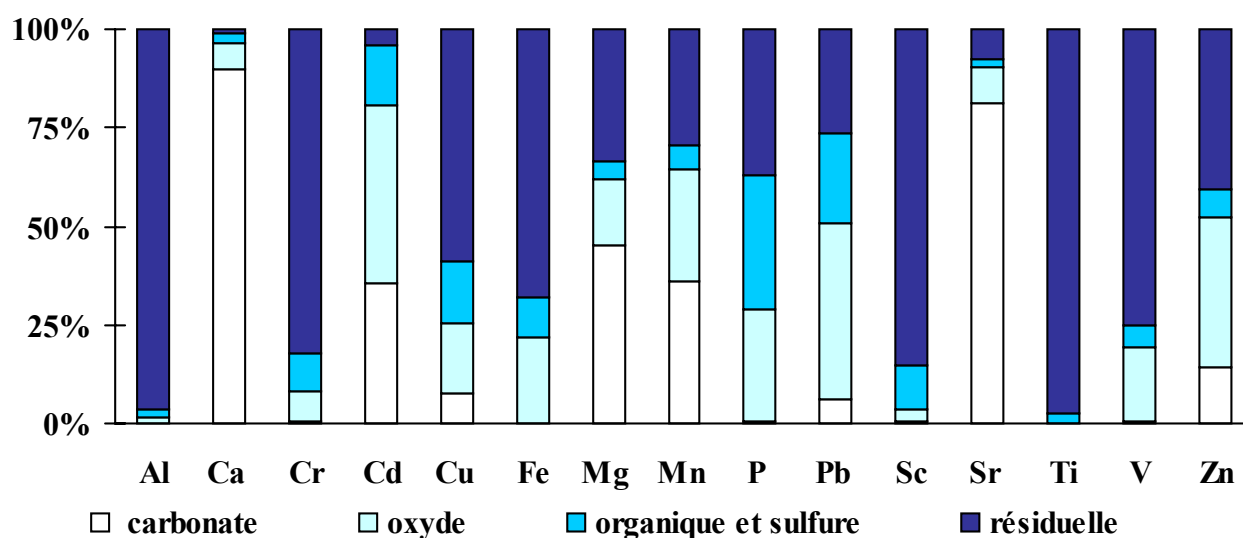


Figure III-4 : Répartition moyenne de Al, Ca, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle.

Il est néanmoins important de mentionner que certains métaux (comme Cd, Cu, Pb et Zn) ont une distribution dans chacune des phases qui dépend davantage de l'environnement sédimentaire ; si l'on considère le cas du cuivre, nous constatons que 7 % se trouve dans les carbonates, 18 % dans les oxydes, 16 % dans la fraction organique et 59 % dans la fraction résiduelle. Cette distribution dépend de la réactivité de chaque phase support vis-à-vis du cuivre et de l'histoire du sédiment. En effet, dans un sédiment riche en matière organique et/ou qui subit une sulfuration importante, les teneurs en cuivre dans la fraction organique et sulfure auraient tendance à augmenter au détriment des phases carbonate et/ou oxyde.

A-II-2. Les sulfures

Les sulfures ont dans le sédiment une place très particulière dans le sens où ce sont des minéraux qui se forment, dès les premiers centimètres, dans des proportions importantes, souvent supérieures au dixième de pour cent par rapport à la masse totale du sédiment. De plus, ils sont susceptibles de piéger, de façon définitive ou non, un nombre important de métaux lourds comme le plomb, le cadmium et le mercure (Huerta Diaz et Morse, 1990 ; Morse et Arakaki, 1993 ; Huerta Diaz et al., 1993 ; Gagnon et al., 1995 ; Brumbaugh et Arms, 1996 ; Huerta Diaz et al., 1998 ; Simpson et al., 1998 ; Morse et Luther III, 1999). Deux types de sulfures minéraux vont être considérés lors de ce travail : les sulfures fraîchement précipités, souvent métastables que l'on regroupe sous la dénomination **AVS** et les sulfures plus réfractaires constitués essentiellement de la pyrite (**CRS**) (pour plus de détails, voir Chapitre II).

Les profils des sulfures minéraux (présentés sur la *figure III-5*) indiquent une augmentation progressive des teneurs en **AVS** jusqu'à 1200 mg.kg^{-1} en soufre suivi d'un palier à partir de 10 cm. Pour les **CRS**, l'augmentation est plus forte en surface (la courbe passe même par un maximum) et un palier est également atteint à la même profondeur que celle trouvée pour les **AVS**. Il semble donc que les mécanismes de sulfuration soient activés préférentiellement en surface du sédiment (Brüchert, 1998 ; Suits et Arthur, 2000).

Cette hypothèse est confirmée par les valeurs du **DOS** qui augmentent régulièrement jusqu'à 10 cm, suivi d'un palier entre 10 et 20 cm (en effet, le **DOS** atteint des valeurs proches de 1 ce qui signifie que l'ensemble du fer disponible est sous forme de sulfure). L'aspect sulfuration sera toutefois détaillé ultérieurement lorsque nous évoquerons les profils du soufre et du fer dans les eaux interstitielles (la précipitation des sulfures est en effet étroitement liée à la composition de la phase liquide).

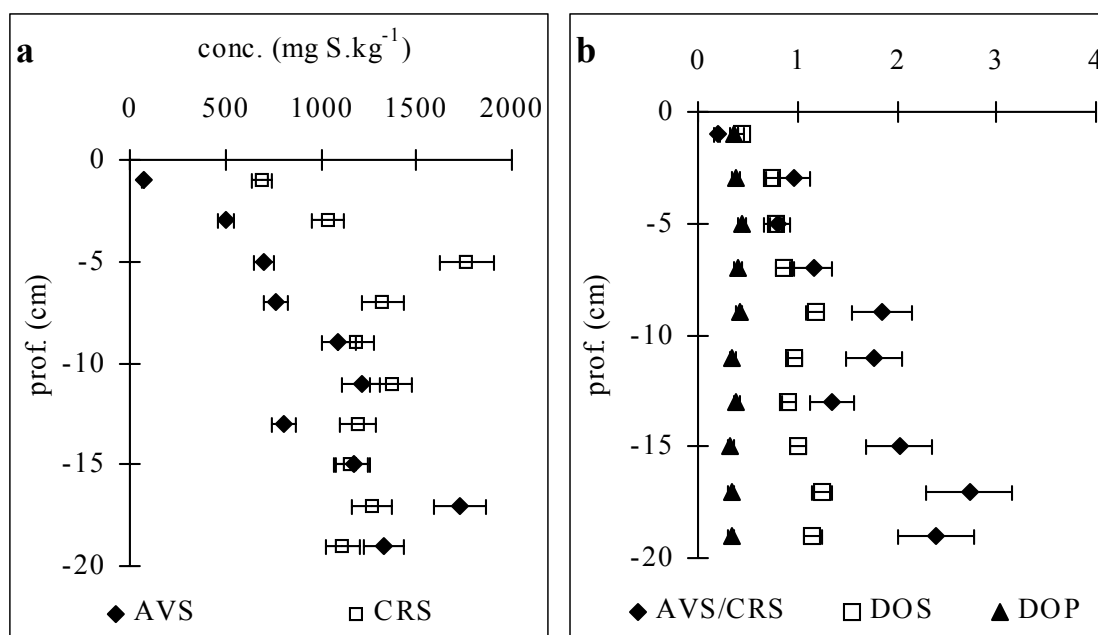


Figure III-5 : Profils des concentrations en **AVS** et en **CRS** (**a**), du rapport **AVS/CRS**, du **DOS** et du **DOP** (**b**) en fonction de la profondeur (les rapports **AVS/CRS**, **DOS** et **DOP** sont calculés à partir des teneurs en fer réactif et des teneurs en fer présent dans les **AVS** et les **CRS**, voir p. 43).

D'autre part, l'étude que nous avons réalisée sur la stabilité des **AVS** et des **CRS** vis-à-vis du séchage et surtout de l'oxygène permet d'envisager le mécanisme suivant de transformation des sulfures minéraux : en surface, où le potentiel d'oxydoréduction n'indique pas une zone d'anoxie trop marquée (en raison des effets de la bioturbation, de la percolation des eaux de surface ...), les **AVS** sont partiellement transformés en **CRS** par réaction avec le soufre élémentaire (Bernier, 1970 ; Luther III et al., 1991), ce qui n'exclut pas une formation de la pyrite directement par les polysulfures (Morse et al., 1987). Plus le potentiel d'oxydoréduction devient négatif, plus la stabilité des **AVS** est importante et l'augmentation des **CRS** se trouve alors ralentie. Cet aspect est naturellement confirmé par le profil du rapport **AVS/CRS**. Celui-ci augmente sensiblement en fonction de la profondeur ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la stabilité des **AVS** se ferait en partie au dépend de la formation des **CRS**. Par ailleurs, le **DOP** reste sensiblement constant en fonction de la profondeur ce qui signifie que plus la concentration en fer réactif est importante, plus il y a formation de pyrite. Autrement dit, le fer disponible est ici l'étape limitante dans la formation de la pyrite (Passier et al., 1996 ; Hennecke et al., 1997 ; Suits et Arthur, 2000).

Une étude complémentaire a été menée sur le degré de pyritization des métaux suivants : Cd, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn. Elle sera présentée au chapitre suivant dans le cadre de la comparaison entre les différentes carottes réalisées dans la baie d'Authie et dans l'estuaire de la Seine.

A-III. Analyses chimiques de l'eau interstitielle

La phase liquide a également fait l'objet d'une étude la plus exhaustive possible. Nous avons pour chaque tranche de sédiment évalué l'acalinité, les teneurs en sulfate, en soufre réduit total, en soufre élémentaire, en fluorure ainsi que les concentrations d'un certain nombre d'éléments cationiques majeurs comme le magnésium, le calcium, le sodium et de métaux présents à l'état de traces tels que le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc.

Notons toutefois qu'en raison de problèmes divers, les teneurs en carbone organique dissous n'ont pas pu être mesurées sur tous nos échantillons (elles sont de l'ordre de quelques dizaines de mg.dm^{-3}) et les résultats ne seront donc pas présentés ici.

A-III-1. Les métaux majeurs

L'intérêt d'étudier les métaux majeurs dans les eaux interstitielles réside dans le fait qu'ils sont de bons indicateurs de l'influence marine au sein des sédiments estuariens. D'un point de vue plus analytique, ils permettent de mieux cerner la composition de la matrice, laquelle serait susceptible d'atténuer ou d'exalter certaines mesures si l'on n'en tenait pas compte (voir chapitre I, p. 29).

Nous avons évalué les concentrations en sodium, en magnésium et en calcium dans nos échantillons et tracé leurs profils en fonction de la profondeur (*figure III-6*, p. 80). Globalement constants, ils indiquent néanmoins une légère augmentation des teneurs de ces trois éléments vers le bas de la carotte. Les concentrations moyennes sont de 370 mM pour Na, 27 mM pour Mg, et 6,7 mM pour Ca ce qui traduit un apport marin important. En supposant à juste titre que le sodium, apporté principalement par les eaux marines au sein du sédiment, ne précipite pas dans la colonne sédimentaire, nous pouvons mesurer un éventuel enrichissement ou appauvrissement des teneurs en calcium et en magnésium dans les eaux interstitielles par rapport à la colonne d'eau. Les mesures effectuées en baie d'Authie montrent que, pour une concentration en sodium de 370 mM, les concentrations en Mg et Ca sont respectivement de 44 mM et 8,9 mM. Il y aurait donc une précipitation de 20 à 30 % du magnésium et du calcium dissous dans les sédiments, a priori sous forme de carbonate.

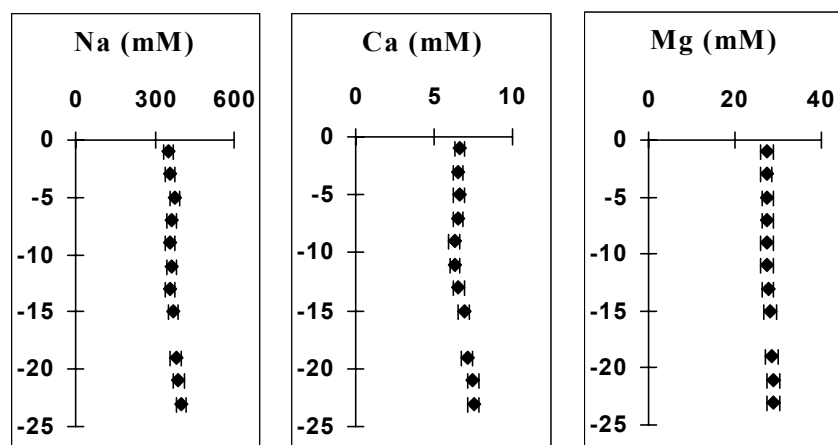


Figure III-6 : Concentrations des métaux majeurs Na, Ca et Mg dans les eaux interstitielles de la carotte Authie aval en fonction de la profondeur.

Par ailleurs, les travaux menés par Skiker (1997) permettent de déterminer l'origine, marine ou terrigène, des particules sédimentaires à partir du rapport massique Mg/Ca dans la fraction carbonatée. Ce rapport est estimé à 0,01 pour des particules fluviales et à 0,1 pour des particules marines. La résolution du système *d'équations III-3* permet alors d'obtenir le pourcentage des particules terrigènes et marines présentes dans l'échantillon.

$$\begin{cases} 0,1 \cdot A + 0,01 \cdot B = z \\ A + B = 1 \end{cases} \quad \text{III-3}$$

avec :

A : fraction des particules d'origine fluviale dans l'échantillon.

B : fraction des particules d'origine marine dans l'échantillon.

z : valeur du rapport massique $(\text{Mg/Ca})_{\text{carb}}$ dans l'échantillon considéré.

Nous trouvons $A = 0,89$ et $B = 0,11$ ce qui indique que notre environnement sédimentaire est formé de particules terrigènes à environ 90 %, au moins pour ce qui concerne les particules carbonatées. Par contre, les résultats obtenus sur les eaux interstitielles indiquent une influence marine marquée.

A-III-2. Les métaux mineurs

Les éléments présents à l'état de traces dans la phase liquide sont susceptibles de voir leur concentration évoluer rapidement lors d'une modification même infime de certains paramètres physiques ou chimiques (variation du potentiel d'oxydoréduction, du pH...). Nous allons dans ce sous-paragraphe présenter et interpréter les profils que nous avons obtenus pour le fer, le manganèse, le strontium, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc (*Fig. III-7*, p. 83).

Les concentrations en strontium restent globalement constantes en fonction de la profondeur. Naturellement présent dans les eaux marines (et dans une moindre mesure dans les eaux douces) et peu réactif, cet élément suit l'évolution du sodium du calcium et du magnésium.

Le fer est un élément très sensible aux variations du potentiel d'oxydoréduction. A l'état d'oxydation +III dans les zones oxiques, il précipite rapidement sous forme d'hydroxydes (Millero, 1995). En milieu plus réduit, la forme principale est le fer(II) qui est nettement plus soluble à $\text{pH} \leq 7$ en absence de sulfure. Le profil des teneurs en fer indique un comportement typique rencontré dans les sédiments estuariens : à l'interface eau-sédiment, le fer (à l'état d'oxydation +III) précipite et les concentrations sont alors en général de l'ordre de 10 nmol.dm^{-3} . Dès le premier centimètre, nous observons une augmentation importante des teneurs en fer due à l'effet de la réduction de ce métal. Il s'ensuit une diminution rapide car l'augmentation des sulfures et/ou des carbonates dans les eaux interstitielles conduit à la précipitation du fer(II) généré (voir paragraphes A-III-3, p. 84 et A-III-4, p. 85).

Le manganèse est, au même titre que le fer, un élément dont les concentrations varient fortement en fonction du potentiel d'oxydoréduction. En effet, si ses formes III et IV sont très peu solubles, la forme réduite Mn(II) l'est beaucoup plus. Cela explique : (i) qu'à l'interface eau-sédiment, le manganèse n'est détecté qu'à des concentrations inférieures ou même très inférieures à $1 \text{ } \mu\text{mol.dm}^{-3}$; et (ii) qu'une production importante de manganèse est observée dans les eaux interstitielles avec un maximum de $28 \text{ } \mu\text{mol.dm}^{-3}$ à une profondeur de 1 cm. Cependant, les teneurs diminuent ensuite rapidement ; en effet le manganèse peut également précipiter ou co-précipiter avec les sulfures de fer et les carbonates (notons que les processus d'adsorption sont également possibles).

Le zinc, le plomb, le cadmium et le cuivre ont été analysés par ICP-AES (Zn) et par GFAAS-ZC (Cd, Pb et Cu). Les valeurs trouvées sont relativement élevées ; en effet, les ordres de grandeur moyens pour le cadmium et le cuivre sont de quelques dizaines de nmol.dm^{-3} . Quant au plomb et au zinc, les concentrations sont souvent supérieures à la centaine de nmol.dm^{-3} . Cependant, ces niveaux de concentration sont, à l'exception du plomb, communément rencontrés dans la littérature (*tableau III-2*).

sites d'étude	Cu	Cd	Pb	Zn
	en nmol.dm^{-3}			
lacs, Ontario (Huerta Diaz et al., 1998)	5-60	2-20	2-20	1-500
lagon, Venise (Bertolin et al., 1997)	1-300	1-65	1-25	10-1500
lacs, Ontario (Tessier et al., 1985)	50-600	2-8	13-28	110-430
baie, Delaware, (Boulègue et al., 1982)	70-530	-	-	-
baie d'Authie, point A sur la <i>figure I-3</i> , p 11	29-110	2,7-47	19-310	310-520

Tableau III-2 : Gammes de concentration en Cu, Cd, Pb et Zn rencontrées dans les eaux interstitielles de différents sédiments marins, estuariens et lacustres.

Ces quatre métaux ont par ailleurs des profils qui ont les mêmes tendances (*Fig. III-7*) ; sur les 10-15 premiers centimètres, les valeurs sont globalement constantes. Cependant, les concentrations en Cu diminuent légèrement sur les dix premiers centimètres ce qui peut être dû à la précipitation et/ou la co-précipitation de sulfure de cuivre avec les sulfures de fer pour former la chalcoppyrite (CuFeS_2) (Lee et Kittrick, 1984 ; Wallmann, 1992).

Les teneurs augmentent ensuite d'un facteur 10 pour le plomb et le cadmium sur les derniers centimètres, d'un facteur 2 à 3 pour le cuivre et d'un facteur environ égal à 1,5 pour le zinc. Il semble donc qu'une accumulation de ces quatre métaux ait lieu en profondeur dans les eaux interstitielles de la carotte sédimentaire.

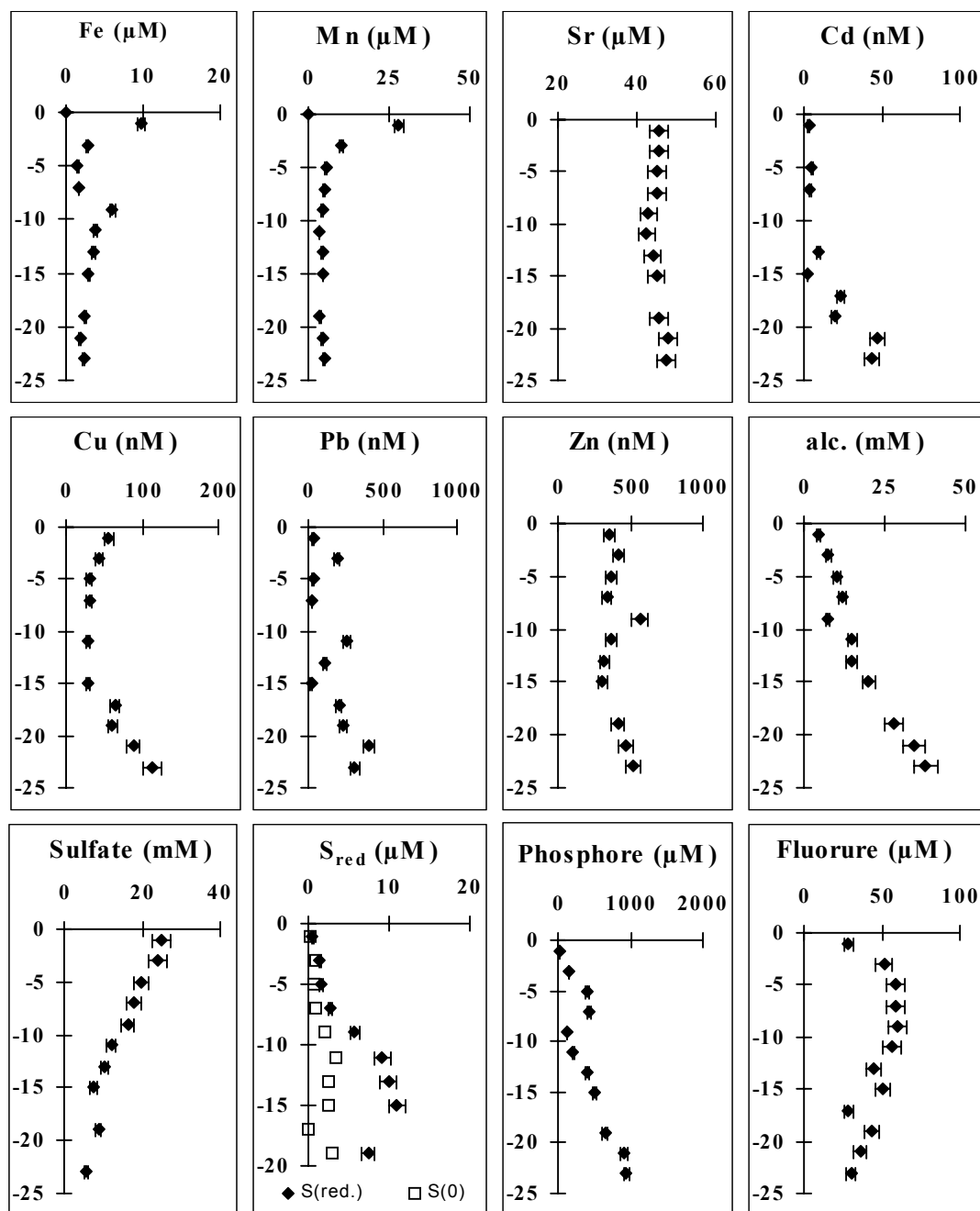


Figure III-7 : Concentrations (mesurées dans les eaux interstitielles de la carotte aval de la baie d'Audhie) en Fe, Mn, Sr, Cd, Cu, Pb, Zn, sulfate, soufre réduit [$S(\text{red.})$], soufre élémentaire [$S(0)$], phosphore, fluorure et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur.

A-III-3. Le soufre

Le soufre présent dans les eaux interstitielles est sous divers degrés d'oxydation. Nous avons pour notre part analysé les teneurs en sulfate, en soufre élémentaire et en soufre réduit total, ce qui nous permet d'accéder par différence aux concentrations des sulfures (voir Chapitre II, p. 48).

Le profil des teneurs en sulfates (*Fig. III-7*) montre une diminution progressive des concentrations avec la profondeur (d'un facteur quatre sur une vingtaine de centimètres). Ceci provient du fait que les bactéries sulfato-réductrices utilisent les sulfates comme accepteurs terminaux d'électrons pour décomposer la matière organique biodégradable.

Le profil des concentrations du soufre élémentaire (*Fig. III-7*) présente deux tendances d'évolution distinctes : tout d'abord une augmentation progressive des teneurs jusqu'à environ 10 cm, puis un palier à $2,4 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ qui peut s'expliquer par la limite de solubilité du soufre élémentaire [Batina et ses collaborateurs (1992) ont estimé la solubilité du soufre élémentaire en solution aqueuse à environ $1,7 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$].

Les teneurs en sulfure augmentent pour leur part régulièrement tout au long de la carotte (*Fig. III-7*) et sont donc en opposition avec celles des sulfates. De plus, les fortes teneurs en sulfures ($> 1 \mu\text{mol}.\text{dm}^{-3}$ dès la profondeur de 7 cm) se corrèlent bien avec les faibles concentrations en fer et en manganèse dans les eaux interstitielles. Ainsi, le profil de sulfuration au sein de notre carotte peut s'expliquer de la façon suivante : en surface, où un certain nombre d'oxydes de fer peu stables peuvent par réduction libérer du fer(II) soluble et où la production de sulfure est possible (présence de sulfate couplée à une activité bactérienne significative), nous assistons à la formation d'une quantité importante de sulfure de fer. Dans notre cas, le ralentissement du **DOS** dès que la profondeur atteint 10 cm peut s'expliquer vraisemblablement par le manque de disponibilité du fer(II) puisque l'on assiste à une accumulation des sulfures dans les eaux interstitielles.

Nous avons également mesuré un ralentissement de la formation de la pyrite à cette même profondeur de 10 cm. Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène : si l'on considère le schéma de formation de la pyrite avancé par Morse et al. (1987), directement à partir du fer(II) et des polysulfures, le manque de fer(II) présent dans les eaux interstitielles inhibe la pyritization de notre sédiment. Si par contre, la pyrite se forme plutôt à partir des sulfures de fer en présence de soufre élémentaire (Berner, 1970), nous

pensons que ces derniers deviennent avec le temps de plus en plus cristallisés et donc stables (Gagnon et al., 1995). Ainsi, la conversion des AVS en pyrite est de plus en plus difficile.

A-III-4. Les carbonates, les phosphates et les fluorures

L'alcalinité dans les eaux interstitielles, qui est constituée, comme nous l'avons vu au chapitre I (p. 31), essentiellement des hydrogencarbonates, augmente progressivement avec la profondeur (*Fig. III-7*). Cette accumulation (d'un facteur dix entre 0 et 20 cm) provient très certainement de la dégradation de la matière organique biodégradable qui conduit à la formation de bicarbonates. Notons qu'il pourrait s'agir également d'une redissolution partielle du carbonate de calcium, mais cette réaction ne semble pas être prépondérante car les teneurs en calcium dissous (*Fig. III-6*, p. 80) évoluent peu en fonction de la profondeur ($6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ en surface ; $7,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ à 23 cm de profondeur).

Les quantités de fluorure ont été mesurées à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorures (AFNOR, 1990b). Le profil présenté sur la *figure III-7* (p. 83) indique un enrichissement en fluorure dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire, par rapport à la colonne d'eau, suivi d'une décroissance progressive à partir de 8 cm qui peut être la conséquence d'une possible formation de fluoroapatite.

Le phosphore dans les eaux interstitielles a, quant à lui, été dosé par spectroscopie d'émission atomique. D'après les travaux effectués par Syers et al. (1973), Bray et al. (1973) et Atlas et al. (1976) sur la distribution du phosphore dans les eaux interstitielles, nous considérerons que cet élément est principalement sous la forme de phosphate minéral. Son profil de concentration se corrèle bien avec celui de l'alcalinité (coefficient de corrélation : 0,91) et nous pouvons supposer que la dégradation de la matière organique particulière induit une augmentation de phosphore minéral dans les eaux interstitielles (ce qui conforte l'hypothèse que les fluorures sont précipités par le phosphore).

L'étude détaillée de ces trois anions dans les eaux interstitielles va nous conduire à envisager dans les calculs d'équilibres entre les phases liquide et solide, la présence de carbonates ainsi que d'apatites et de fluoroapatites.

Nos résultats d'analyse ont permis de mieux connaître la composition de nos sédiments et d'envisager l'existence de certains mécanismes biogéochimiques, souvent cités dans la littérature, qui ont lieu au sein de notre carotte.

Nous allons maintenant nous intéresser plus précisément aux équilibres entre les phases liquide et solide par le biais de calculs thermodynamiques. Cela va nous permettre d'une part de savoir si certains éléments atteignent un état de saturation dans les eaux interstitielles, d'autre part de décrire plus précisément la distribution de certains métaux dans différents minéraux, notamment les carbonates et les sulfures (soit sous forme de solutions solides ou de composés cristallisés et définis), et finalement de prévoir l'existence d'un certain nombre de composés présents à l'état de traces.

B. EQUILIBRES CHIMIQUES ENTRE LES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE

Les analyses menées sur les eaux interstitielles nous ont permis d'accéder aux teneurs totales de chaque élément. Toutefois, pour effectuer des calculs d'équilibres, il est nécessaire d'évaluer la concentration, ou plus exactement l'activité, de sa forme libre. Cette démarche nous a donc conduits à utiliser le logiciel de calcul d'équilibre thermodynamique MINEQL⁺ (Schecher et McAvoy, 1998) qui permet, à partir des teneurs globales des constituants d'une eau de réaliser leur spéciation et ainsi d'atteindre les concentrations des différents complexes solubles existant dans les eaux interstitielles étudiées.

B-I. Présentation du logiciel de calculs d'équilibres thermodynamiques (MINEQL⁺)

Par souci de clarté, nous avons décidé de présenter le fonctionnement du logiciel de calculs d'équilibres thermodynamiques MINEQL⁺ à travers un exemple concret. Toutefois, nous ne présenterons ici que les fonctionnalités du logiciel qui nous ont servi lors de nos calculs, à savoir : (i) un pH imposé (celui qui est mesuré dans nos sédiments) ; (ii) un système fermé où le carbone inorganique est estimé à partir de l'alcalinité ; et (iii) une absence de précipité puisque nous avons entrepris manuellement les calculs de saturation et de coefficient de distribution.

Considérons donc un système composé de 4 constituants : H_2O , Ca^{2+} , CO_3^{2-} et H^+ . Pour les constituants Ca^{2+} et CO_3^{2-} (le pH est ici fixé à 7), il est possible d'écrire les équations de conservation de masse :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}]_t &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3]_{\text{aq}} + [\text{Ca}(\text{OH})^+] + [\text{CaHCO}_3^+] \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CaCO}_3]_{\text{aq}} + [\text{CaHCO}_3^+] \end{aligned} \quad \text{III-4}$$

D'autre part, chaque espèce peut-être exprimée en fonction des constituants du système à travers les différents équilibres mis en jeu. Pour le complexe H_2CO_3 par exemple, nous obtenons la relation suivante :

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \quad K = 10^{-16,68} \quad \text{III-5}$$

$$\text{d'où : } [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]^2}{10^{-10,33}}$$

L'ensemble de ces équations est regroupé dans le tableau des équilibres présenté ci-après (*tableau III-3*). La dernière colonne du tableau est destinée à l'enthalpie standard de réaction ΔH (exprimée en kcal/mol) relative à l'équilibre considéré. Cette grandeur permet de travailler à des températures variables en utilisant la loi de Van't Hoff. La dernière ligne correspond aux concentrations des constituants déterminées par analyse.

		Constituants					
		H_2O	H^+	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	Log(K)	ΔH
Complexes	OH^-	1	-1	0	0	-13,998	13,345
	CaOH^+	1	-1	1	0	-12,598	14,535
	CaHCO_3^+	0	1	1	1	11,330	1,79
	H_2CO_3	0	2	0	1	16,681	-2,247
	HCO_3^-	0	1	0	1	10,330	-3,617
	CaCO_3	0	0	1	1	3,150	4,03
Conc. totales		-	-	0,01	0,01		

Tableau III-3 : Tableau des équilibres du système (Ca^{2+} ; CO_3^{2-}) 0,01 M dans l'eau pure.

Il est alors désormais possible dans les équations de conservation de masse de remplacer chaque complexe par les constituants du système. Pour l'expression liée au calcium, nous obtenons donc à partir de l'équation III-4, la relation suivante :

$$\begin{aligned}
[\text{Ca}^{2+}]_t &= [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{3,15} \\
&\quad + \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}^+]} \cdot 10^{-12,598} + [\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{11,33}
\end{aligned}
\tag{III-6}$$

Enfin, en calculant la différentielle totale des expressions ainsi transformées, le système peut alors être écrit sous forme matricielle (*équation III-7*).

$$\begin{bmatrix} d[\text{Ca}^{2+}]_t \\ d[\text{CO}_3^{2-}]_t \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]_t}{\partial [\text{Ca}^{2+}]} & \frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]_t}{\partial [\text{CO}_3^{2-}]} \\ \frac{\partial [\text{CO}_3^{2-}]_t}{\partial [\text{Ca}^{2+}]} & \frac{\partial [\text{CO}_3^{2-}]_t}{\partial [\text{CO}_3^{2-}]} \end{bmatrix}}_{[J]} \cdot \begin{bmatrix} d[\text{Ca}^{2+}] \\ d[\text{CO}_3^{2-}] \end{bmatrix}
\tag{III-7}$$

A titre d'exemple,

$$\frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]_t}{\partial [\text{Ca}^{2+}]} = 1 + [\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{3,15} + \frac{1}{[\text{H}^+]} \cdot 10^{-12,598} + [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] \cdot 10^{11,33}
\tag{III-8}$$

La résolution d'un tel système non linéaire s'effectue par itération : on attribue à $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}}$ et $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{libre}}$ des valeurs initiales ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}})_0$ et ($[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{libre}})_0$, les plus proches possible de la réalité (pour augmenter la probabilité de convergence). On calcule alors $[\text{Ca}^{2+}]_t$ et $[\text{CO}_3^{2-}]_t$ à partir des relations de type III-6. On en déduit donc $\Delta[\text{Ca}^{2+}]_t$ et $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]_t$ (pour ce faire, on assimile $\Delta[X]_t$ à $d[X]$ ce qui mathématiquement n'est pas correct). On calcule ensuite J^{-1} (on effectue une inversion matricielle) pour atteindre $\Delta[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}}$ et $\Delta[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{libre}}$. Finalement, on obtient ($[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{libre}})_1$ et ($[\text{Ca}^{2+}]_{\text{libre}})_1$. Les itérations se poursuivent jusqu'à satisfaire au critère de convergence (c'est-à-dire que la valeur absolue de la différence de charge entre les espèces et les constituants soit au moins 10000 fois plus faible que la concentration de chaque espèce).

Les résultats permettent donc d'obtenir les teneurs en $[Ca^{2+}]_{\text{libre}}$ et $[CO_3^{2-}]_{\text{libre}}$ dans la solution. Ici, nous obtenons : $[Ca^{2+}]_{\text{libre}} = 9,71.10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ et $[CO_3^{2-}]_{\text{libre}} = 4,36.10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$.

Signalons pour terminer cette présentation que deux options proposées par le logiciel ont été utilisées : (i) le calcul de la concentration des carbonates à partir de la mesure de l'alcalinité ; et (ii) la correction de température (en utilisant les valeurs d'enthalpie de réaction). Par contre, nous n'avons pas réussi à obtenir des résultats cohérents en introduisant dans le programme MINEQL⁺, les valeurs du potentiel d'oxydoréduction (E_h) mesurées expérimentalement. En effet, les systèmes électrochimiques responsables des équilibres oxydoréducteurs sont des systèmes lents ou mixtes (combinaisons de plusieurs systèmes) et les valeurs du potentiel d'oxydoréduction mesurées sont alors mal définies et dépendent de la nature de l'électrode.

B-II. Etats de saturation des eaux interstitielles

Afin de quantifier l'état de saturation d'un élément X présent dans une eau interstitielle par rapport à un minéral X_pY_n formé ou non au sein du sédiment, nous avons utilisé le produit d'activité ionique (**PAI**) défini par : $\text{PAI} = [X]^n \cdot [Y]^p$ pour une réaction du type :



Si $\text{PAI} < K_s$, l'élément X est dit sous-saturé par rapport au précipité X_nY_p .

Si $\text{PAI} > K_s$, l'élément X est dit sur-saturé par rapport au précipité X_nY_p .

Si $\text{PAI} = K_s$, l'élément X est dit en équilibre avec le précipité X_nY_p .

Pour nos calculs, nous avons considéré les cations Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} et les anions Cl^- , CO_3^{2-} , F^- , PO_4^{3-} , S^{2-} et SO_4^{2-} . Par ailleurs, étant en milieu estuarien, donc dans des eaux où la salinité varie fortement, nous avons dû tenir compte, lors de nos calculs, de la force ionique. Elle a été calculée à partir de la relation établie par Gomez Parra et Forja (1994) :

$$\mu = \frac{19,919 \cdot S}{1000 - 1,00198 \cdot S} \quad \text{avec } S : \text{salinité du milieu.} \quad \text{III-10}$$

Les coefficients d'activité (γ) des espèces dissoutes chargées ont, pour leur part, été déterminés en utilisant les équations de Davies (1962) et Whitfield et Turner (1980) :

$$\log(\gamma_A) = \frac{0,5108 \cdot Z_A^2 \cdot (0,3 \cdot \mu - \sqrt{\mu})}{1 + \sqrt{\mu}} \quad \text{avec } Z_A : \text{charge de l'espèce A.} \quad \text{III-11}$$

Dans le cas d'espèces non chargées, Mantoura et ses collaborateurs (1978) proposent d'utiliser la relation suivante :

$$\text{Log}(\gamma_A) = -B \cdot \mu$$

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.

B-II-1. Le calcium

La comparaison des valeurs des **PAI** (Ca^{2+})(CO_3^{2-}) en fonction de la profondeur (*tableau III-4*, p. 92) avec les produits de solubilité du carbonate de calcium [aragonite, calcite et vaterite (Plummer et Busenberg, 1982 ; Mucci, 1983 ; Sass et al., 1983 ; Stumm, 1992)] indique que les eaux interstitielles sont saturées par rapport à la calcite. Ceci est en accord avec les spectres **XRD** que nous avons présentés *figure III-2*, p. 71. Ainsi, à partir des calculs effectués, nous pouvons proposer une valeur du produit de solubilité de la calcite sédimentaire provenant de la baie d'Authie, calculé entre 5 et 15 cm de profondeur : $\text{pK}_s^{\text{sed.cal.}} = 8,6 \pm 0,2$.

Nous avons également envisagé la possibilité de la précipitation du calcium avec les phosphates. Dans ce contexte, nous avons évalué le produit d'activité (Ca^{2+})⁵(PO_4^{3-})³(OH) — qui correspond à la stœchiométrie des espèces ioniques présentes dans la phase minérale de l'apatite : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ — en fonction de la profondeur (*tableau III-5*, p. 93). Les **PAI** trouvés sont dans la gamme des produits de solubilité reportés dans la littérature [$\text{K}_s^{\text{apatite}}$ varie entre 10^{-35} et 10^{-60} (Golterman et Meyer, 1985 ; Golterman, 1995)]. Ainsi, l'apatite peut exister dans des concentrations plus ou moins faibles au sein des sédiments de la baie d'Authie. Dans cette hypothèse, nous pouvons proposer un produit de solubilité de l'apatite dans ce milieu estuarien particulier : $\text{pK}_s^{\text{sed.apa.}} = 53 \pm 3$.

Un calcul similaire a été envisagé pour la fluoroapatite [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]. Sa valeur de **PAI** [**PAI** = (Ca^{2+})⁵.(PO_4^{3-})³.(F^-)] varie tout au long de la carotte entre $9 \cdot 10^{-54}$ et $2 \cdot 10^{-49}$ (*tableau III-5*). Comme la constante de solubilité relative à la fluoroapatite est 10^{-59} d'après

Stumm et Morgan (1996), on peut supposer que ce minéral est également présent dans nos sédiments.

B-II-2. Le magnésium

La place du magnésium au sein de la phase carbonate, tant au niveau des minéraux synthétiques qu'au niveau des phases naturelles, a fait l'objet d'un nombre important d'études (Reeder, 1983 ; Veizer, 1983 ; Morse et Mackenzie, 1990 ; Mucci, 1990 ; Stumm, 1992 ; Stumm et Morgan, 1996). De ces travaux antérieurs, il ressort que le magnésium peut former des solutions solides avec le carbonate de calcium sous forme $Mg_xCa_{1-x}CO_3$ (avec $0 < x < 1$) et/ou un composé défini : la dolomite $[CaMg(CO_3)_2]$. Dans nos sédiments, nous avons montré que le magnésium se trouvait à environ 35 % dans la phase carbonate. Malgré cela, le **PAI** de $MgCO_3$ est inférieur au produit de solubilité de la magnésite (*tableau III-4*, p. 92). Nous avons alors évalué le produit d'activité ionique $(Ca^{2+})(Mg^{2+})(CO_3^{2-})^2$, en fonction de la profondeur, qui indique une sursaturation de Mg dans les eaux interstitielles par rapport à la dolomite [$-\log(\text{PAI})$ varie entre 15,7 et 16,7 alors que $pK_s^{\text{dolomite}} = 17,09$ (Stumm, 1992)]. Nous pouvons donc supposer que le magnésium présent au sein de la phase carbonate est essentiellement sous la forme de dolomite (1,47-1,86 % de la masse totale). Cette hypothèse est en partie justifiée par les analyses **XRD** effectuées sur nos échantillons. L'enregistrement indique un pic correspondant à la présence de dolomite avec un ordre de grandeur de 1 % (valeur qui est en fait la limite de détection de ce composé par cette technique). Nous ne pouvons cependant pas exclure la présence, en plus, d'une solution solide entre $MgCO_3$ et $CaCO_3$. Cet aspect sera d'ailleurs réexaminé au cours des calculs du coefficient de distribution du magnésium entre la calcite et l'eau interstitielle.

Enfin, le magnésium peut également se lier au phosphate pour former la bobierite $[Mg_3(PO_4)_2]$. Cependant, la valeur de $-\log(IAP)$ (*tableau III-5*) varie dans le milieu sédimentaire de la baie d'Authie entre 26,6 et 29,3. Ces valeurs sont dans tous les cas supérieures à celle attribuée au produit de solubilité de la bobierite [$pK_s = 25,2$ (Morel et Hering, 1993)] ce qui laisse penser que ce minéral n'est pas a priori formé au sein du sédiment.

B-II-3. Le fer

Nos investigations suggèrent que le sulfure de fer précipite à partir de 1 cm de profondeur (la présence d'AVS est en effet importante dès les premiers centimètres). De plus, tout le long de la carotte, le produit d'activité, $(Fe^{2+})(S^{2-})$ qui a été déterminé à partir des données d'analyses

et du traitement informatique MINEQL⁺ (*tableau III-6*, p. 97), correspond le mieux à celui de la greigite [$pK_s^{\text{greigite}} = 18,3$ (Davison, 1991)]. Néanmoins, nous ne pouvons pas exclure la présence de mackinawite dans nos sédiments [$pK_s^{\text{mack.}} = 17,5$ (Davison, 1991)]. La présence de sulfure de fer amorphe a été exclue en raison de la différence importante ($> 2,74$ unité pK) existant entre $-\log(\text{PAI})$ et le cologarithme du produit de solubilité de $\text{FeS}_{\text{am.}}$.

D'autre part, les calculs ont mis en évidence la sous-saturation de nos eaux interstitielles vis-à-vis de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [$pK_s^{\text{vivianite}} = 36$ (Morel et Hering, 1993)] (*tableau III-5*) et de la sidérite [$pK_s^{\text{sidérite}} = 10,7$ (Morel et Hering, 1993)] (*tableau III-4*) ; cela suggère l'absence de ces minéraux dans les sédiments de notre carotte.

Prof. cm	$-\log(\text{PAI})$				
	avec PAI =				
	$(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Ca}^{2+})(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})^2$	$(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Sr}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$
1	8,77	16,9	8,14	10,9	11,8
3	8,75	16,9	8,12	10,8	12,3
5	8,62	16,6	8,00	10,7	12,5
7	8,55	16,5	7,93	10,7	12,4
9	8,75	16,9	8,11	10,9	12,0
11	8,52	16,5	7,94	10,7	12,0
13	8,51	16,4	7,93	10,6	12,0
15	8,51	16,4	7,93	10,6	12,0
19	8,24	15,9	7,65	10,4	11,9
PK _s *	8,42 ^a ; 8,48 ^b	17,09 ^a	7,59 ^c	9,27 ^d	10,7 ^e

Prof. cm	avec PAI =				
	$(\text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Cd}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Cu}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Pb}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Zn}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$
1	11,2	13,3	15,9	15,0	13,2
3	11,7	-	17,1	15,1	13,2
5	11,9	14,0	18,4	15,2	13,4
7	11,8	14,2	17,8	15,4	13,5
9	12,0	-	-	-	14,8
11	11,9	-	21,8	15,9	15,4
13	11,8	15,4	-	16,7	15,8
15	11,8	16,1	22,4	16,7	15,9
19	11,7	14,1	20,5	15,3	14,7
PK _s *	10,59 ^f	11,31 ^g	9,63 ^h	13,1 ^e	10,8 ^e

* Valeurs des produits de solubilité relevées dans la littérature.

^a Stumm (1992) ; ^b Plummer et Busenberg (1982) ; ^c Kittrich et Peryea (1986) ; ^d Busenberg et al. (1984) ; ^e Smith et Martell (1976) ; ^f Johnson (1982) ; ^g Davis et al. (1987) ; ^h Kotrly et Sucha (1985).

Tableau III-4 : Produits d'activités ioniques de Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, Cd, Cu, Pb, Zn, relatifs aux carbonates.

B-II-4. Le Manganèse

La comparaison entre les valeurs des **PAI** (Mn^{2+})(S^{2-}) (*tableau III-6*, p. 97) et les produits de solubilité des sulfures de manganèse indique que les eaux interstitielles sont largement sous-saturées vis-à-vis des minéraux MnS [$K_s^{\text{MnS}}(\text{green}) = 13,5$ et $K_s^{\text{MnS}}(\text{pink}) = 10,5$ (Smith et Martell, 1976)].

De plus, les valeurs de **PAI** (Mn^{2+})(CO_3^{2-}) (*tableau III-4*) sont nettement plus faibles que le produit de solubilité de la rhodochrosite (MnCO_3). Ainsi, Mn(II) ne précipite ni avec les carbonates, ni avec les sulfures pour former des phases pures. Cependant, nous avons montré précédemment (*Fig. III-4*, p. 76) qu'une partie significative du manganèse est présente dans la fraction carbonate (entre 35% et 56% du manganèse total).

Prof. cm	-log(PAI)			
	avec PAI = $(\text{Ca}^{2+})^5(\text{PO}_4^{3-})^3(\text{OH}^-)$	$(\text{Ca}^{2+})^5(\text{PO}_4^{3-})^3(\text{F}^-)$	$(\text{Mg}^{2+})^3(\text{PO}_4^{3-})^2$	$(\text{Fe}^{2+})^3(\text{PO}_4^{3-})^2$
1	54,9	53,1	29,3	40,3
3	54,3	52,1	28,8	41,4
5	51,5	49,2	27	40,4
7	52,9	50,5	27,9	41,2
9	53,0	50,7	27,9	39,5
11	52,4	50,1	27,6	39,7
13	52,7	50,5	27,9	40,0
15	51,4	49,1	26,9	39,3
19	52,7	51,8	27,8	40,6
PK _s *	35-60 ^a	59 ^b	25,2 ^c	36 ^c

* Valeurs des produits de solubilité relevées dans la littérature.

^a Golterman et Meyer (1985) ; ^b Stumm et Morgan (1996) ; ^c Morel et Hering (1993).

Tableau III-5 : Produits d'activités ioniques de Ca, Mg et Fe relatifs aux phases phosphorées.

La résonance paramagnétique électronique (**RPE**) est une technique efficace permettant de mettre en évidence l'état d'oxydation et l'environnement du manganèse au sein d'un minéral tel que le carbonate de calcium (Ayscough, 1967).

Principe de la RPE — Un électron périphérique présent au sein d'un cortège électronique atomique est susceptible d'être présent sous différents niveaux énergétiques. Ces niveaux résultent d'interactions et de couplages inter et intra atomiques entre les orbitales électroniques, les spins électroniques et les spins nucléaires. En l'absence de champ magnétique, le spin d'un électron est orienté au hasard dans l'espace. Lorsque l'on applique un

champ magnétique uniforme H_0 , les électrons non appariés vont alors s'orienter parallèlement au champ H_0 dans le même sens ou dans le sens contraire et vont alors constituer deux types d'électrons avec des énergies différentes. Le champ magnétique a donc pour effet de séparer les niveaux électroniques, c'est-à-dire de lever la dégénérescence du nombre magnétique spin. Le phénomène **RPE** est obtenu en faisant agir sur une substance paramagnétique, soumise à un champ magnétique continu H_0 , un champ électromagnétique de très haute fréquence (ν). On constate qu'à la résonance, la substance absorbe l'énergie que lui apporte le champ hyperfréquentiel : les électrons du niveau inférieur passent en effet sur le niveau supérieur par basculement de leur spin en absorbant l'énergie $h\nu$ telle que :

$$h \cdot \nu = g \cdot \beta \cdot H_0 \quad \text{III-12}$$

avec :

h : constante de Planck.

g : facteur de Landé.

β : magnéton de Bohr.

Le nombre de transitions permises d'un élément est fonction de nombreux paramètres parmi lesquels le nombre d'électrons célibataires (ou degré d'oxydation) ou l'environnement chimique dans lequel il se trouve.

Application à l'étude du manganèse — Le manganèse(II) est un élément paramagnétique possédant 5 électrons célibataires et qui par conséquent se prête bien à l'analyse par **RPE**. L'appareil utilisé est un spectromètre Varian E-109 fonctionnant à une fréquence micro-onde de 9,3 GHz avec un champ magnétique compris entre 40 et 4000 G, centré à 3200 G. Les mesures ont été réalisées sur du sédiment brut à la température de l'azote liquide. La *figure III-8* présente un spectre RPE typique du manganèse présent dans nos sédiments. Ce dernier est constitué d'un signal principal avec une structure hyperfine constituée de 6 pics principaux entre lesquels s'intercalent 10 signaux moins intenses.

Le signal principal correspond à un environnement isotropique (forme gaussienne) centré à $g_{\text{iso}} = 2,004$. Il correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre les différents atomes de manganèse présent dans l'échantillon. Son élargissement dépend d'ailleurs de la distance entre ces atomes.

Les six raies équivalentes résultent du couplage hyperfin spin-spin entre un électron et le noyau. En effet, chaque électron célibataire du manganèse interagit avec le moment

magnétique nucléaire ($I = 5/2$) pour former $(5/2).2+1$ raies (en toute rigueur comme $S = 5/2$, nous devrions observer 26 raies, mais seules sont détectées les transitions entre les niveaux électroniques de spin $-1/2$ et $+1/2$). Ces transitions énergétiques permises résultent des conditions de transitions suivantes : $\Delta S = \pm 1$ et $\Delta I = 0$. La valeur de A , facteur de structure hyperfine qui rend compte de la nature du réseau dans lequel est inséré le manganèse, a été calculée : $A_{iso} = 96,7 \pm 2,4$ G. Cette valeur s'accorde bien avec celles trouvées dans la littérature pour la calcite : 93,9 (Hund et al., 1954) ; 94,0 (Wildeman, 1970) ; 94,0 (Beltran-Lopez et Castro-Tello, 1980).

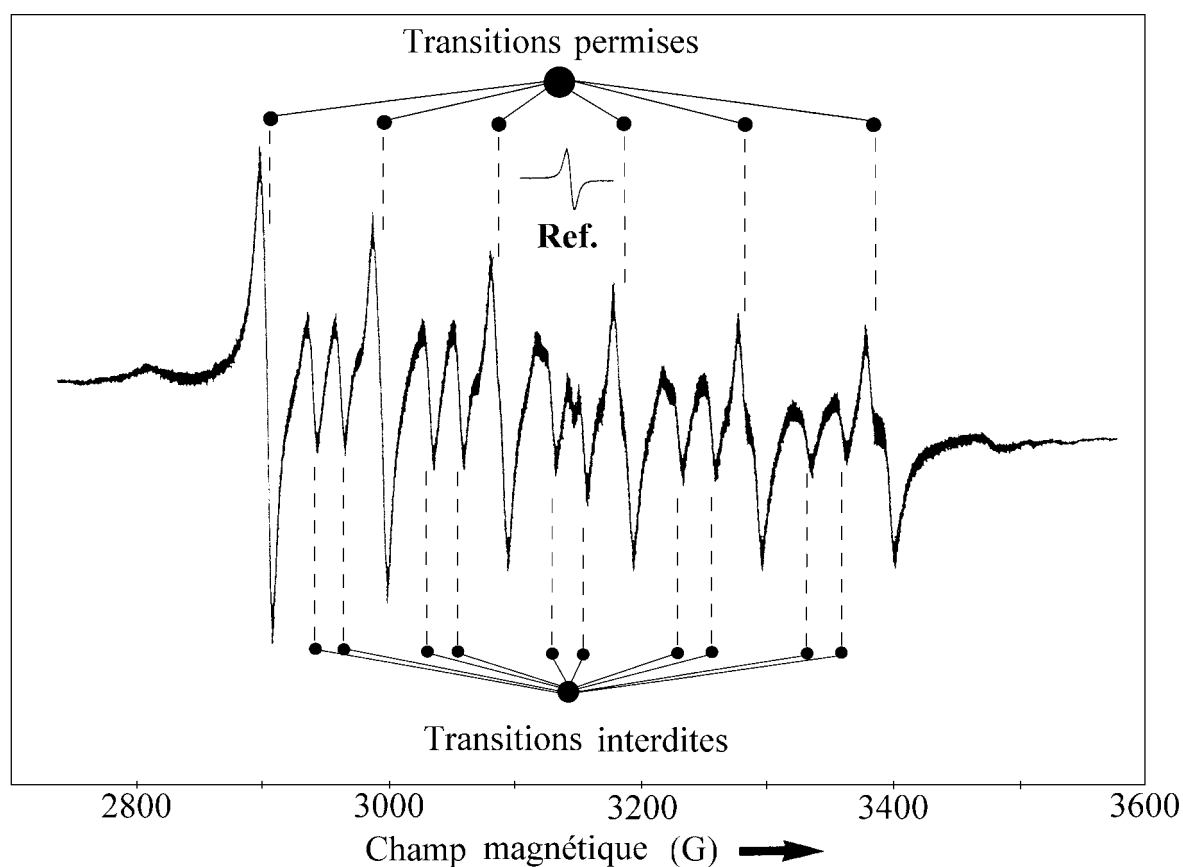


Figure III-8 : Spectre RPE obtenu à partir des sédiments provenant de la baie d'Authie. Ce spectre a été enregistré à la température de l'azote liquide.

Enfin, les dix signaux de plus faible intensité résultent des transitions hyperfines interdites ($\Delta I = \pm 1$). Ils correspondent à l'interaction quadripolaire entre le noyau (qui n'est plus considéré comme une charge ponctuelle mais un quadripôle) et l'électron célibataire. On définit un facteur de structure fine (noté D), caractéristique de la nature cristallographique de

la matrice contenant les atomes de manganèse. Nous avons évalué les valeurs de D à partir de la relation proposée par Bleaney et Rubins (1961) :

$$D = \sqrt{\frac{0,5 \cdot H_i \cdot \Delta H}{1 + \frac{16}{H_i} \cdot \frac{(H_i - 8 \cdot A \cdot M_I)^2}{(9 \cdot H_i - 64 \cdot A \cdot M_I)}}} \quad \text{III-13}$$

Avec :

H_i : champ appliqué.

M_I : nombre quantique magnétique électronique d'une transition hyperfine.

A : facteur de structure hyperfine.

ΔH : largeur moyenne des raies correspondantes aux transitions permises.

Nous trouvons : $D = 78,5 \pm 2,5$ G. Cette valeur est comparable à celles reportées dans la littérature lors d'études antérieures : D varie en effet entre 74,2 et 84,0 G (Hund et al., 1954 ; Schinler et Ghose, 1969 ; Wildeman, 1970 ; White et al., 1977 ; Beltran-Lopez et Castro-Tello, 1980 ; Wartel et al., 1990 ; Nassrallah Aboukaïs et al., 1996).

Nous pensons donc que le manganèse présent dans la phase carbonate est majoritairement inclu et dispersé dans le minéral CaCO_3 (calcite).

B-II-5. Le strontium, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc

Les extractions séquentielles entreprises sur nos sédiments ont montré que Sr, Cd, Cu, Pb et Zn sont présents dans la fraction carbonate (par ordre de pourcentage décroissant, on a : $\text{Sr} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} \cong \text{Pb}$). Ces observations sont en accord avec les travaux de Reeder (1983) et de Mucci (1990), qui précisent qu'un certain nombre d'éléments métalliques (Ba^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) sont tout d'abord adsorbés à la surface des carbonates de calcium avant d'y être insérés ou de former de nouvelles phases pures séparées. Il est donc légitime d'envisager les états de saturation vis-à-vis des carbonates de strontium, de cadmium, de cuivre, de plomb et de zinc. Les valeurs obtenues (*tableau III-4*, p. 92) montrent que nos eaux interstitielles sont sous-saturées par rapport aux phases SrCO_3 , CdCO_3 , CuCO_3 , PbCO_3 et ZnCO_3 . Ces calculs tendent à montrer que ces 5 métaux sont plutôt insérés dans la calcite sous forme de solution solide $\text{Ca}_{1-x}\text{Me}_x\text{CO}_3$.

Prof. cm	-log(PAI)			
	avec PAI = (Fe ²⁺)(S ²⁻)		(Mn ²⁺)(S ²⁻)	
1	20,0		19,4	
3	20,4		19,7	
5	20,2		19,6	
7	20,0		19,5	
9	18,8		18,9	
11	18,6		18,6	
13	18,4		18,3	
15	18,6		18,3	
19	19,2		19,0	
PK _s *	17,5 (mackinwite) ; 18,3 (greigite) ^a		10,5 (pink) ; 13,5 (green) ^b	
Prof. cm	avec PAI =			
	(Cu ²⁺)(S ²⁻)	(Cd ²⁺)(S ²⁻)	(Pb ²⁺)(S ²⁻)	(Zn ²⁺)(S ²⁻)
1	24,1	24,8	23,1	21,4
3	25,1	-	23,2	21,2
5	26,1	25,2	22,9	21,2
7	25,4	25,4	23,0	21,2
9	-	-	-	21,6
11	28,5	-	22,6	22,1
13	-	25,5	23,0	22,3
15	28,9	26,1	23,2	22,4
19	27,8	25,1	22,5	21,9
PK _s *	36,1 ^b	27,0 ^c	27,5 ^b	24,7 (α) ; 22,5 (β) ^c

* Valeurs des produits de solubilité relevées dans la littérature.

^a Stumm (1992) ; ^b Smith et Martell (1976) ; ^c Kotrly et Sucha (1985).

Tableau III-6 : Produits d'activités ioniques de Fe, Mn, Cu, Cd, Pb et Zn relatifs aux sulfures.

Par opposition à la phase carbonate, Cd, Cu, Pb et Zn ont une grande affinité pour les sulfures de sorte que leur produit d'activité ionique **PAI** = (Me²⁺)(S²⁻) est supérieur à leur produit de solubilité : K_s(MeS) (*tableau III-6*). Ces métaux forment donc des phases discrètes CdS, CuS, PbS et ZnS (sans bien sûr exclure la présence de Cd, Cu, Pb et Zn co-précipités avec les sulfures de fer), ce qui est en accord avec les travaux récents réalisés sur des sédiments anoxiques provenant des lacs canadiens : "Canadian Shield lakes" (Huerta Diaz et al., 1998).

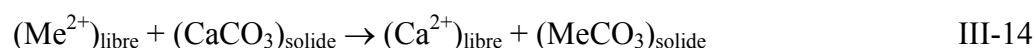
En réalité, les sursaturations importantes du cadmium, du cuivre, du plomb et du zinc proviennent du fait que les calculs relatifs aux présumés équilibres thermodynamiques existant dans notre milieu sédimentaire ne reflètent pas totalement la réalité car les

complexants organiques (comme les acides humiques et fulviques) ne sont pas pris en considération (alors que les concentrations en carbone organique dans les eaux interstitielles sont de l'ordre de quelques dizaines de mg.dm^{-3}) et les complexes métal-soufre ne tiennent pas compte des polysulfures [dans le cas du cadmium par exemple, seuls les complexes suivants ont été introduits dans la base de donnée du logiciel MINEQL⁺ : $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$, CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$ et $\text{Cd}(\text{HS})_2$]. Jacobs et Emerson (1985) et plus récemment Huerta Diaz et al. (1998) ont publié des travaux liés à ces problèmes. Il en ressort que pour des eaux interstitielles riches en sulfure ($\geq 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$), le cadmium, le plomb et le zinc sont largement complexés par les composés du soufre (et en particulier par les disulfures) au détriment des substances humiques, de la cystéine ou encore de la glycine (notons cependant que les thiols peuvent également complexer efficacement le plomb). Le cuivre forme également des complexes très stables avec les sulfures et les polysulfures, ce qui explique la sursaturation importante de ce métal vis-à-vis de la covellite (CuS).

Nous avons vu que l'état de saturation d'un métal dissous (Me) par rapport à la phase carbonate, constituée essentiellement de CaCO_3 , permet d'en déduire la présence de cet élément au sein d'une solution solide ($\text{Ca}_x\text{Me}_{1-x}\text{CO}_3$) et/ou d'un composé défini (MeCO_3). Nous allons maintenant comparer les affinités relatives des métaux par rapport aux carbonates dans nos sédiments en introduisant un nouveau paramètre : le coefficient de distribution (D).

B-III. stabilité des solutions solides carbonatées (Billon et al., 2001d)

Afin de discerner les différents phénomènes impliqués dans le contrôle des métaux dissous (adsorption, dissolution, précipitation...), Skiker (1989 ; 1997), Dupont et al. (1990) ainsi que Stumm (1996) ont défini un coefficient de distribution D comme suit. En considérant la réaction :



D s'écrit :

$$D = \frac{X_{\text{Me}}}{X_{\text{Ca}}} \cdot \frac{(\text{Ca}^{2+})_{\text{libre}}}{(\text{Me}^{2+})_{\text{libre}}} = \frac{K_s^{\text{calcite}}}{K_s^{\text{MeCO}_3}} \cdot \frac{\gamma_{\text{CaCO}_3}}{\gamma_{\text{MeCO}_3}} \quad \text{III-15}$$

où (Ca^{2+}) et (Me^{2+}) représentent respectivement les activités ioniques des ions Ca^{2+} et Me^{2+} ; X_{Ca} et X_{Me} correspondent aux fractions molaires de Ca et Me dans la fraction carbonate ; K_s^{calcite} et $K_s^{\text{MeCO}_3}$ sont les produits de solubilité du carbonate de calcium et du carbonate métallique considéré ; et γ_{CaCO_3} et γ_{MeCO_3} sont les coefficients d'activité des composés CaCO_3 et MeCO_3 dans la solution solide suivante : $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$. Les extractions séquentielles entreprises à pH 5 (avec un tampon d'acide acétique + acétate de sodium) nous permettent de déterminer le rapport des teneurs molaires de Me et Ca : $X_{\text{Me}}/X_{\text{Ca}}$, c'est-à-dire {calcite-Me}/{calcite-Ca} dans les sédiments. Le quotient des activités ioniques des formes libres Ca^{2+} et Me^{2+} correspond quant à lui au rapport des concentrations de ces mêmes formes puisque leurs coefficients d'activité sont identiques.

Les calculs ont été effectués pour les métaux présents quantitativement dans la phase carbonate, c'est-à-dire le strontium, le magnésium, le manganèse et dans une moindre mesure le cadmium et le zinc (voir *Fig. III-4*, p. 76). Les résultats sont présentés dans le *tableau III-7* et nous les avons comparés à ceux reportés dans la littérature.

Prof. cm	Coefficient de distribution (D)				
	Mn	Mg	Sr	Cd	Zn
1	0,2	0,008	0,2	56	1,1
3	0,4	0,008	0,2	-	1,0
5	0,9	0,008	0,2	230	2,4
7	1,0	0,008	0,2	420	4,0
9	1,0	0,008	0,2	-	33
11	1,4	0,009	0,2	-	270
13	1,0	0,009	0,2	14040 ?	810 ?
15	1,1	0,009	0,2	69440 ?	1200 ?
19	1,5	0,009	0,2	2000	150
23	1,4	0,01	0,2	900	130
Valeurs de D issues de la littérature	5,4 ^a ; 10-18 ^b ; 5,7 ^c ; 2,6 ^d ; 16 ^e ; 5-50 ^f ; 50-116 ^p	0,01-0,03 ^f	0,03-0,1 ^f ; 0,076 ^g ; 0,056 ^h ; 0,03- 0,1 ⁱ ; 0,06-0,2 ^j	10-60 ^f ; 70 ± 27 ⁱ ; 1510 ± 300 ^k D _{ideal} = 680 ^f	5,7 ^l ; 4,5- 5,5 ^m ; 50 ⁿ ; 24-27 ^o ; 57 ^q

^a Michard (1968) à 25°C ; ^b Ichikuni (1973) à 40-45°C ; ^c Kumagai (1978) à 25°C ;
^d Ten Have et Heijnen (1985) à 21°C ; ^e Bobine et al. (1965) à 40°C ; ^f Mucci (1990) à 20°C ;
^g Holland et Munoz (1964) à 90-100°C ; ^h Katz et al. (1972) à 40-90°C ; ⁱ Lorens (1981) dans une
solution de NaCl (0,7 M) à 25°C ; ^j Pingitore et Eastman (1986) à 25°C ; ^k Davis et al. (1987) à 25°C ;
^l Crocket et Winchester (1966) à 25°C ; ^m Dardenne (1967) à 25°C ; ⁿ Kitano et al. (1980) à 20°C ;

^o Kitano et al. (1968) à 20°C ; ^p Wartel et al. (1990) dans l'eau de mer ;
^q Tsusue et Holland (1966) à 167°C .

Tableau III-7 : coefficients de distribution (D) entre les eaux interstitielles et la calcite des sédiments de la baie d'Authie calculés pour les cations sédimentaires suivants : Mn, Mg, Sr, Cd et Zn.

Ces coefficients de distribution nous ont alors permis de recalculer pour chaque métal, à partir de l'équation III-15, les valeurs prédictives du rapport de co-précipitation : $(X_{Me}/X_{Ca})_{prédicatif}$ (tableau III-8). Ces valeurs sont dans l'ensemble assez proches de celles trouvées expérimentalement à partir des extractions séquentielles, exceptées pour le cadmium et le zinc aux profondeurs correspondant aux teneurs maximales en sulfures (c'est-à-dire 13 cm et 15 cm, voir Fig. III-7, p. 83). Nous pensons que cet absence de concordance provient du fait que ces deux métaux ont des affinités importantes vis-à-vis des sulfures. Ainsi, les équilibres relatifs aux réactions d'adsorption/co-précipitation ne sont vraisemblablement pas atteints.

Enfin, à partir de ces calculs, nous pouvons également en déduire un classement d'affinité des métaux étudiés dans notre milieu estuarien pour la phase carbonate : $Cd > Zn > Mn \cong Sr > Mg$. Notons que ce classement s'oppose globalement à celui des pourcentages des métaux présents dans les carbonates ($Sr > Mg > Mn > Cd > Zn$), ce qui ne constitue cependant pas une contradiction. En effet, même si le cadmium a une affinité marquée vis-à-vis des carbonates, celle-ci est concurrencée par d'autres interactions comme celle entre le soufre et le cadmium. De ce fait, les pourcentages de ce métal dans la fraction carbonate sont plus faibles que ceux du strontium dans cette même fraction, malgré des valeurs de coefficient de distribution 10 à 100 fois plus fortes.

prof. cm	$-\log(X_{Me}/X_{Ca})_{mesuré}$					$-\log(X_{Me}/X_{Ca})_{(co-précipitation\ calculée)}$				
	Mg	Mn	Sr	Cd	Zn	Mg	Mn	Sr	Cd	Zn
1	1,4	3,2	2,9	6,1	4,4	0,90-1,4 ^a	0,80-1,8 ^a	3,1-3,6 ^a	6,0-6,8 ^a ; 4,64 ^b	2,7-3,7 ^c
3	1,5	3,3	2,9	6,5	4,5	0,90-1,4 ^a	1,2-2,2 ^a	3,1-3,6 ^a	-	2,7-3,7 ^c
5	1,5	3,3	2,8	6,5	4,4	0,90-1,4 ^a	1,5-2,5 ^a	3,1-3,6 ^a	7,1-7,9 ^a ; 5,7 ^b	3,1-4,1 ^c
7	1,5	3,2	2,9	6,6	4,4	0,90-1,4 ^a	1,6-2,6 ^a	3,1-3,6 ^a	7,4-8,2 ^a ; 6,0 ^b	3,2-4,2 ^c
9	1,5	3,3	2,9	6,8	4,5	0,88-1,4 ^a	1,6-2,6 ^a	3,1-3,6 ^a	-	4,3-5,3 ^c
11	1,5	3,3	2,9	6,6	4,5	0,94-1,4 ^a	1,7-2,7 ^a	3,1-3,7 ^a	-	5,1-6,1 ^c
13	1,5	3,3	2,9	6,6	4,5	0,94-1,4 ^a	1,7-2,7 ^a	3,1-3,7 ^a	8,0-8,75 ^a ; 6,6 ^b	5,1-6,1 ^c
15	1,5	3,3	2,8	6,4	4,4	0,94-1,4 ^a	1,6-2,6 ^a	3,1-3,6 ^a	8,7-9,6 ^a ; 7,4 ^b	5,6-6,6 ^c
19	1,5	3,3	2,9	6,3	4,2	0,94-1,4 ^a	1,8-2,8 ^a	3,2-3,7 ^a	7,8-8,6 ^a ; 6,4 ^b	4,7-5,6 ^c
23	1,5	3,2	2,9	6,2	4,2	0,95-1,4 ^a	1,7-2,7 ^a	3,2-3,7 ^a	7,4-8,2 ^a ; 6,0 ^b	4,5-5,5 ^c

^{a,b} Ces valeurs de $-\log(X_{Me}/X_{Ca})$ ont été calculées à partir des coefficients de distribution (D) publiées par : ^a Morse et Mackenzie (1990) et ^b Davis et al. (1987).

^c Les valeurs de $-\log(X_{Me}/X_{Ca})$ sont calculées pour le zinc à partir des valeurs de D présentes dans le tableau III-7 ; i.e. D = 4,5-5,7.

Tableau III-8 : Comparaison en fonction de la profondeur de la co-précipitation prédictive $[(X_{\text{Me}}/X_{\text{Ca}})_{\text{(co-précipitation calculée)}}]$ évaluée en utilisant *l'équation III-15* avec celle mesurée dans la phase carbonate $[(X_{\text{Me}}/X_{\text{Ca}})_{\text{mesuré}}]$.

CONCLUSION

Les carottages de surface réalisés le 10 novembre 1998 sur une petite vasière située en aval de la baie d'Authie ont permis d'une part de caractériser le sédiment et d'autre part d'étudier sa dynamique diagenétique précoce sur les vingt premiers centimètres.

Le sédiment s'est révélé être dense (seulement 35 % d'eau interstitielle) et très anoxique [des potentiels d'oxydoréduction de -400 mV (vs Ag/AgCl) sont atteints dès la profondeur de 3 cm] ce qui contribue, grâce à l'activité bactérienne, à donner une coloration noire au sédiment due à la présence de sulfures de fer fraîchement générés et précipités. La granulométrie est tout au long de la carotte homogène et le pourcentage en fines particules (c'est-à-dire celles considérées par les géochimistes comme les plus réactives) atteint en moyenne 60 %.

La fraction fine du sédiment étudié se compose en majorité de silicates (60 %) et de calcite (40 %). La matière organique et les autres minéraux, principalement les argiles, les oxydes, les sulfures et les apatites sont également présents mais dans des pourcentages beaucoup plus faibles et de l'ordre du pour cent. Par ailleurs, les concentrations des métaux trouvées sur ce site (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) n'ont pas révélé de contaminations particulières.

La dynamique diagenétique précoce a été mise en évidence : (i) par l'intermédiaire de la réduction des oxydes et des hydroxydes de fer et de manganèse ; (ii) par l'augmentation des teneurs en carbonate dans les eaux interstitielles, qui traduit une minéralisation progressive du carbone organique par les bactéries ; et (iii) par la présence importante de sulfures aussi bien dans la phase solide que dans la phase liquide. Nous avons d'ailleurs proposé une démonstration des mécanismes de sulfuration au sein de notre carotte : en surface, les bactéries sulfato-réductrices réduisent progressivement les sulfates en sulfures qui précipitent alors le fer(II) pour former des **AVS** et des **CRS** ; nous pensons que les grandes quantités de **CRS** trouvées dans les premiers centimètres proviennent du fait que les **AVS** s'oxydent rapidement en **CRS** comme nous l'avons montré au Chapitre II. A partir d'une dizaine de centimètres, les phénomènes de sulfuration s'atténuent en raison : (i) d'un défaut de fer réactif. Ceci est justifié par une baisse des teneurs en fer(II) dans les eaux interstitielles et par une augmentation progressive des sulfures dans la phase liquide ; et (ii) de l'élévation de la

stabilité des **AVS** (en raison d'une augmentation de leur cristallinité et de la diminution du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la profondeur) qui défavorise alors la pyritization.

Ces modifications biogéochimiques entraînent toute une série de réactions d'oxydoréduction, de dissolution, de précipitation et de co-précipitation, d'adsorption et de désorption qui modifient la répartition des éléments métalliques dans les différentes phases sédimentaires. Des calculs relatifs à l'existence de possibles équilibres thermodynamiques dans le milieu sédimentaire étudié ont donc été entrepris à l'aide du logiciel de calculs d'équilibres thermodynamiques MINEQL⁺, pour connaître l'état de saturation des éléments métalliques par rapport aux phases carbonate, phosphate et sulfure.

Pour la phase carbonate, seule la calcite et dans une moindre mesure la dolomite, forment des minéraux définis. Les autres métaux sont trouvés associés à la calcite dans cette phase, par insertion et/ou adsorption en surface. Dans le cas du manganèse, nos prédictions ont pu être justifiées par des analyses **RPE** qui mettent en évidence l'insertion du manganèse dans la calcite. La quantité importante de magnésium, de strontium, de manganèse et dans une moindre mesure de cadmium et de zinc dans la phase CaCO₃ nous a amené à évaluer l'affinité de ces métaux vis-à-vis de la calcite, à travers des calculs de coefficients de distribution (D) ; ces derniers nous ont permis de proposer le classement suivant : Cd > Zn > Mn $\cong$ Sr > Mg. Par ailleurs, à partir des valeurs de D trouvées dans la littérature, nous avons pu recalculer les quantités de métaux présents dans la calcite et corrélérer ces valeurs à celles trouvées expérimentalement de façon globalement satisfaisante (Billon et al., 2001d).

Les sulfures minéraux sédimentaires se composent pour leur part en majorité de sulfures de fer dans lesquels s'insère le manganèse. Par contre, le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc sont sursaturés (par rapport à leurs phases pures : CdS, CuS, PbS et ZnS) ce qui nous laisse penser que ces sulfures métalliques constituent des phases discrètes dans la matrice sédimentaire (Billon et al., 2001c).

Cette étude détaillée des processus géochimiques mis en jeu au sein de la colonne sédimentaire de surface en aval de la baie d'Authie, va maintenant nous conduire à faire des comparaisons avec les phénomènes géochimiques (marquage anthropique, phénomènes de sulfuration...) observés dans deux autres milieux estuariens : le premier est situé en amont de l'estuaire de l'Authie et le second se trouve sur la vasière nord de l'estuaire de la Seine.

COMPARAISONS
DE MECANISMES DIAGENETIQUES

Les carottes prélevées en aval de la baie d'Authie (site noté également "Authie aval" dans ce chapitre) ont permis de mettre en évidence, d'un point de vue essentiellement chimique, les transformations qui ont lieu lors de la diagenèse précoce dans des sédiments estuariens fortement anoxiques. Nous allons maintenant comparer cette dynamique diagenétique avec deux autres types de sédiments : le premier est issu d'une zone de dépôt en amont de l'estuaire de l'Authie (noté par la suite "Authie amont") et nous pourrions ainsi mettre en évidence le rôle de l'influence marine sur la transformation des sédiments. Le second, plus marqué par les activités anthropiques, se situe sur la vasière nord de l'estuaire de la Seine (noté par la suite "Seine aval").

Après avoir présenté les caractéristiques générales de ces deux sédiments, nous allons comparer les teneurs et la répartition des métaux, aussi bien dans la phase solide que dans les eaux interstitielles sur les trois sites, ainsi que l'état de saturation d'un certain nombre de minéraux. Nos conclusions nous amèneront d'ailleurs à étudier la composition chimique et la répartition en taille des colloïdes présents dans la phase liquide des sédiments. Nous examinerons ensuite le comportement du soufre minéral dans les différentes carottes sédimentaires et nous terminerons ce chapitre par la caractérisation, par analyses **XPS**, de la matière organique soufrée dans les sédiments des sites de la baie d'Authie et de la vasière nord de l'estuaire de la Seine.

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

Des carottages sédimentaires de surface (0-25 cm) ont été réalisés le 15 novembre 1999 en amont de l'estuaire de l'Authie (Point B sur la *figure I-3*, p. 11) sur l'une des peu nombreuses zones de dépôt recouvertes à chaque cycle de marée, et le 25 mai 1999 sur la vasière nord de la Seine (point C sur la *figure I-5*, p. 14). Comme pour les sédiments issus de la baie d'Authie, le découpage des carottes, le conditionnement des échantillons sous atmosphère inerte et les analyses chimiques et physico-chimiques ont été réalisés de façon similaire dans le but de pouvoir comparer au mieux les différents sites. Seules les analyses de Cd, Cu, Pb et Zn n'ont

pas pu être réalisées dans les eaux interstitielles car les teneurs de ces éléments étaient trop faibles.

Les sédiments "Authie amont" et "Seine aval" sont constitués des mêmes grandes classes de minéraux que celles répertoriées dans les sédiments "Authie aval" ; nous retrouvons notamment une quantité importante de quartz et de calcite. Les diffractogrammes par rayons X sont identiques à ceux trouvés en baie d'Authie (voir *figure III-2*, p. 71) et indiquent également la présence de feldspath, d'hématite et de dolomite. De même, les pourcentages de chaque catégorie d'argile (chlorite, illite, kaolinite et les argiles mixtes) correspondent à ceux trouvés dans les sédiments de la baie d'Authie (voir *figure III-3*, p. 73) ce qui montre que les trois sites ont des matrices sédimentaires comparables.

Les valeurs du pourcentage en eau dans les sédiments "Authie amont" et "Seine aval" suivent des variations comparables à celles des sédiments de la baie d'Authie (*Fig. IV-1*, p. 105 et *Fig. IV-2*, p. 106) : nous observons des teneurs en eau plus faible en profondeur qu'en surface dues à une compaction progressive du sédiment.

Par ailleurs, des mesures granulométriques ont mis en évidence un certain caractère hétérogène le long des carottes provenant de l'amont de l'estuaire de l'Authie et de la vasière nord de la Seine. Dans les deux cas, le pourcentage de particules fines est plus important en surface (de l'ordre de 70 %) qu'en profondeur (de l'ordre de 45 %). Pour la carotte "Authie amont", nous pensons que cette distribution dépend de la construction même de la zone de dépôt : en effet, elle semble être en comblement progressif et atteint maintenant une hauteur telle que le transport des grosses particules sur cette zone demande plus d'énergie.

Le potentiel d'oxydoréduction et le pH ont également été mesurés tout le long de ces deux carottes juste après le prélèvement (*Fig. IV-1*, p. 105 et *Fig. IV-2*, p. 106). Les valeurs du potentiel d'oxydoréduction dans les sédiments du site "Authie amont" traduisent une anoxie nettement moins marquée que dans la baie d'Authie : en effet, elles diminuent rapidement jusqu'à ~ -200 mV (vs Ag/AgCl) dès les premiers centimètres, puis progressivement jusqu'à environ -300 mV (vs Ag/AgCl) à 23 cm de profondeur. Pour les sédiments de l'estuaire de la Seine, les valeurs fluctuent tout le long de la carotte autour de -200 mV.

De même, les évolutions du pH, mesuré sur les sites "Authie amont" et "Seine aval", sont très différentes : contrairement au site "Authie aval", les profils du pH indiquent une légère augmentation en fonction de la profondeur pour atteindre des valeurs de l'ordre de 7,15 à 20 cm. Ces profils différents permettent de supposer la présence de processus ou tout du

moins de dynamiques diagenétiques différentes de celles rencontrées sur le site "Authie aval", notamment en ce qui concerne le comportement des sulfures (voir paragraphe D, p. 133).

Nous avons également réalisé des mesures en carbone organique particulaire sur la fraction fine en fonction de la profondeur (*Fig. IV-1* et *Fig. IV-2*). Pour le site "Authie amont", les teneurs en carbone organique particulaire diminuent de 20 % sur les trois premiers centimètres avant de se stabiliser à la valeur de 1 % jusqu'à 15 cm de profondeur. Elles décroissent ensuite à nouveau jusqu'à -23 cm pour atteindre une valeur de 0,5 %. Pour les sédiments de l'estuaire de la Seine, une légère augmentation des teneurs en carbone organique est observée sur les premiers centimètres (valeur maximale : 3,2 %), avant une décroissance progressive sur les dix derniers centimètres, pour atteindre une valeur de 1,3 % à -23 cm. Ces deux sites, ainsi que celui de la baie d'Authie, semblent donc être relativement pauvres en matière organique par comparaison avec les valeurs trouvées sur les sites mentionnés dans la littérature (voir chapitre III, p. 72). Néanmoins, les profils observés mettent en évidence la minéralisation du carbone organique dans ces deux environnements sédimentaires.

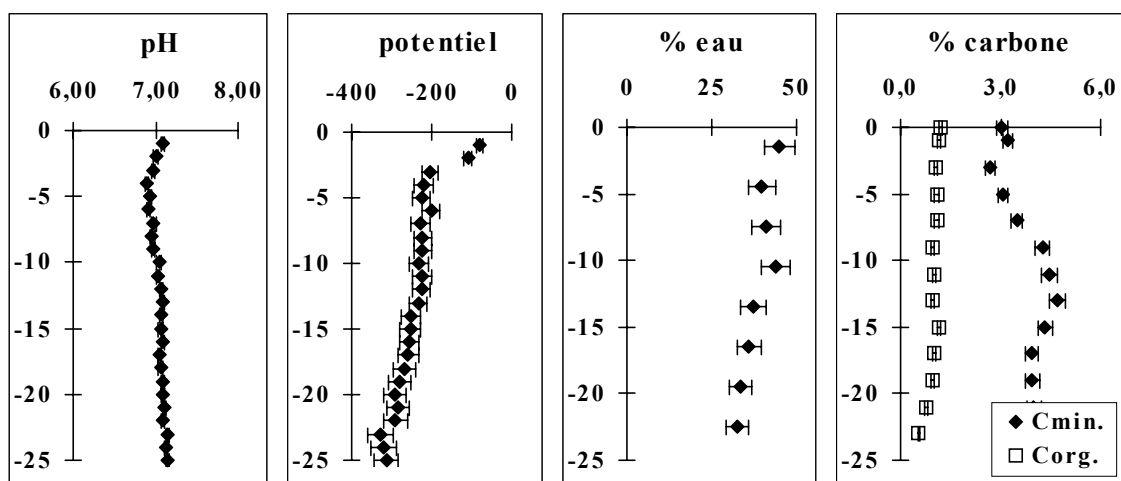


Figure IV-1 : Profils du pH, du potentiel d'oxydoréduction [en mV vs (Ag/AgCl)], du pourcentage en eau et des pourcentages en carbones particuliers (minéral et organique), le long de la carotte amont de l'estuaire de l'Authie (point B sur la *figure I-3*, p. 11).

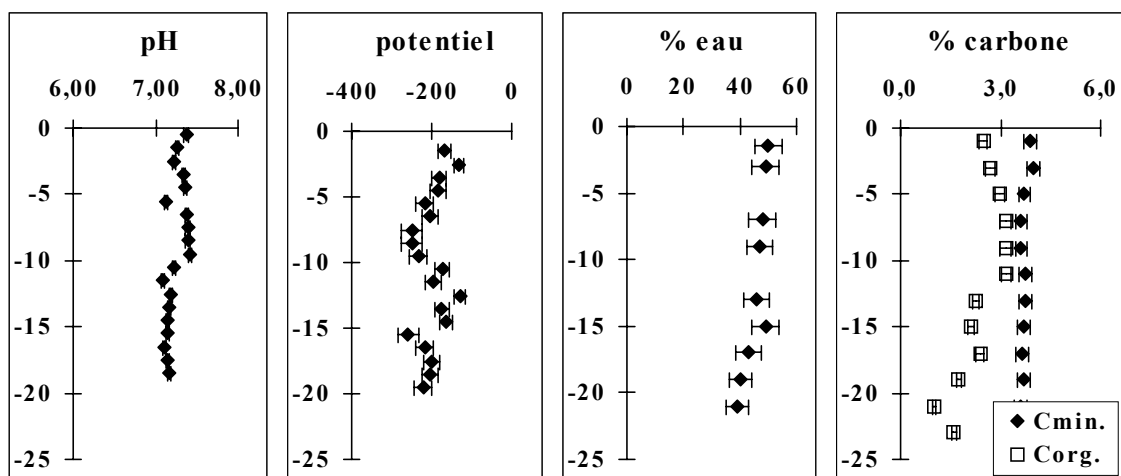


Figure IV-2 : Profils du pH, du potentiel d'oxydoréduction [en mV vs (Ag/AgCl)], du pourcentage en eau et des pourcentages en carbones particuliers (minéral et organique), le long de la carotte issue de la vasière nord de la Seine (point C sur la *figure I-5*, p. 14).

Les teneurs en carbone minéral, qui est, comme nous l'avons vu précédemment au chapitre III (p. 73), un bon traceur des carbonates, augmentent dans la carotte "Authie amont" sur les 12-13 premiers centimètres (passant de 2,5 % à 4,1 %) avant de se stabiliser (*Fig. IV-1*). Cette profondeur correspond également à l'évolution de la répartition granulométrique des particules évoqué précédemment, ce qui semble confirmer que l'accrétion se fait maintenant différemment. Nous pensons en effet que la présence des eaux d'origine marine est de moins en moins marquée, ce qui appauvrit alors le milieu en métaux alcalino-terreux, notamment en calcium et en magnésium. Néanmoins, les valeurs du rapport massique Mg/Ca, calculées à partir des concentrations en calcium et en magnésium mesurées dans la fraction carbonate des sédiments (voir chapitre III, p. 80), sont toujours comprises entre 0,008 et 0,009 quelle que soit la profondeur, ce qui signifie que l'origine des particules déposées est principalement terrigène.

Sur le site de la vasière nord de l'estuaire de la Seine, le pourcentage en carbone minéral reste sensiblement constant en fonction de la profondeur (*Fig. IV-2*) et sa valeur moyenne est de 3,7 % ce qui correspond à 31 % de CaCO_3 . Si l'on refait le calcul à partir des teneurs en calcium dans les sédiments, nous trouvons une valeur moyenne en carbonate de calcium égale à 30 %. Ces résultats suggèrent donc que le carbone minéral et le calcium sont essentiellement présents dans nos sédiments sous forme de calcite. Nous avons d'ailleurs trouvé une bonne

corrélation (coefficient de corrélation : 0,92) entre les concentrations de CaCO_3 calculées à partir des valeurs de carbone inorganique et celles calculées à partir du calcium présent dans les sédiments des trois sites étudiés (*Fig. IV-3*).

Enfin, pour le site "Seine aval", nous trouvons, en moyenne, un rapport massique Mg/Ca dans la fraction carbonate égal à 0,025 ce qui semble suggérer l'apport non négligeable de particules marines [$\text{Mg/Ca} \cong 0,01$ en milieu fluvial ; et $\text{Mg/Ca} \cong 0,1$ en milieu marin (Skiker, 1997)]

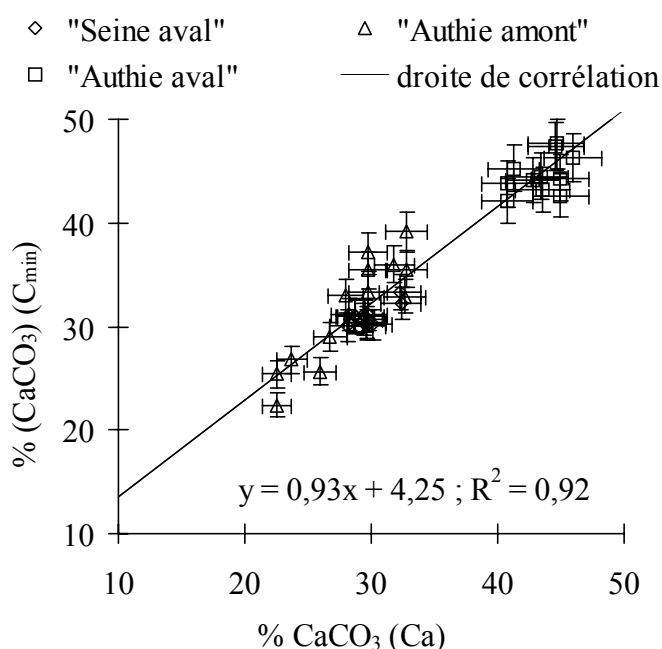


Figure IV-3 : Mise en évidence de la corrélation existante entre les concentrations de CaCO_3 dans le sédiment, calculées à partir des valeurs de carbone inorganique, et celles calculées à partir du calcium présent dans les sédiments.

B. MARQUAGE ANTHROPIQUE

L'étude des métaux dans les sédiments a été entreprise sur les sites "Authie amont" (point B sur la *figure I-3*, p. 11) et "Seine aval" (point C sur la *figure I-5*, p. 14). Le *tableau IV-1* (p. 108) regroupe l'ensemble des résultats des attaques totales (nous avons également rappelé ceux des sédiments du site "Authie aval").

Ces mesures mettent en évidence l'existence d'un faible marquage anthropique de l'estuaire de l'Authie dans sa partie amont, principalement en ce qui concerne les métaux présents à l'état de traces comme le chrome, le zinc ou le cadmium (*tableau IV-1*). En effet, malgré la faible industrialisation du bassin versant de l'Authie, les teneurs des métaux dans les fleuves (aussi

bien dans les particules que dans la fraction dissoute) sont, en général, plus importantes que dans le milieu marin et nous retrouvons cette tendance dans nos sédiments.

La vasière nord de l'estuaire de la Seine est quant à elle nettement plus polluée comme l'indiquent les teneurs de la plupart des métaux dans le sédiment (*tableau IV-1*). Si on les compare à celles issues du site aval de l'Authie, les concentrations en Seine sont notamment 2 à 3 fois plus fortes pour le vanadium, le chrome et le zinc, et 4 à 6 fois plus fortes pour le plomb, le cadmium et le cuivre.

élément	"Authie aval"	"Authie amont"	"Seine aval"
	concentration en mg.kg ⁻¹		
Al	20400 ± 700	18000 ± 4000	36000 ± 5000
Ca	167000 ± 80000	110000 ± 20000	119000 ± 6000
Cd	0,36 ± 0,09	0,86 ± 0,09	1,3 ± 0,9
Cr	29 ± 2	39 ± 3	90 ± 9
Cu	10 ± 2	12 ± 2	46 ± 6
Fe	11900 ± 800	12000 ± 1000	25000 ± 2000
Mg	5600 ± 200	3900 ± 300	7400 ± 900
Mn	219 ± 8	290 ± 50	500 ± 30
P	680 ± 70	750 ± 70	5200 ± 300
Pb	10 ± 4	14 ± 2	59 ± 9
Sc	3,8 ± 0,2	3,1 ± 0,7	7 ± 2
Sr	430 ± 30	310 ± 40	370 ± 20
Ti	1600 ± 200	2500 ± 300	2800 ± 200
V	34 ± 2	29 ± 3	70 ± 10
Zn	55 ± 5	67 ± 6	190 ± 10

Tableau IV-1 : Teneurs moyennes (exprimées en mg.kg⁻¹) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn dans la fraction fine des sédiments des sites "Authie aval", "Authie amont" et "Seine aval". Les écarts types figurent également dans ce tableau ; ils représentent la dispersion des concentrations de chaque élément au sein de la carotte et non l'incertitude de la mesure.

L'agence de l'Eau Artois-Picardie (1997) a défini un indice de contamination (**IC**) dans les sédiments qui permet d'établir une échelle de pollution, et non de toxicité car la biodisponibilité n'est pas prise en compte.

$$IC = \frac{\text{concentration observée}}{\text{concentration de référence}}$$

avec :

- IC < 3 : situation normale ; contamination faible.
- 3 < IC < 9 : situation suspecte , contamination moyenne.
- IC > 9 : situation critique ; contamination forte.

Nous avons donc tracé les profils des **IC** pour Cd, Cr, Cu, Pb et Zn en fonction de la profondeur (*figure IV-4*) à partir des concentrations de référence publiées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (2000) (voir chapitre III, p. 75).

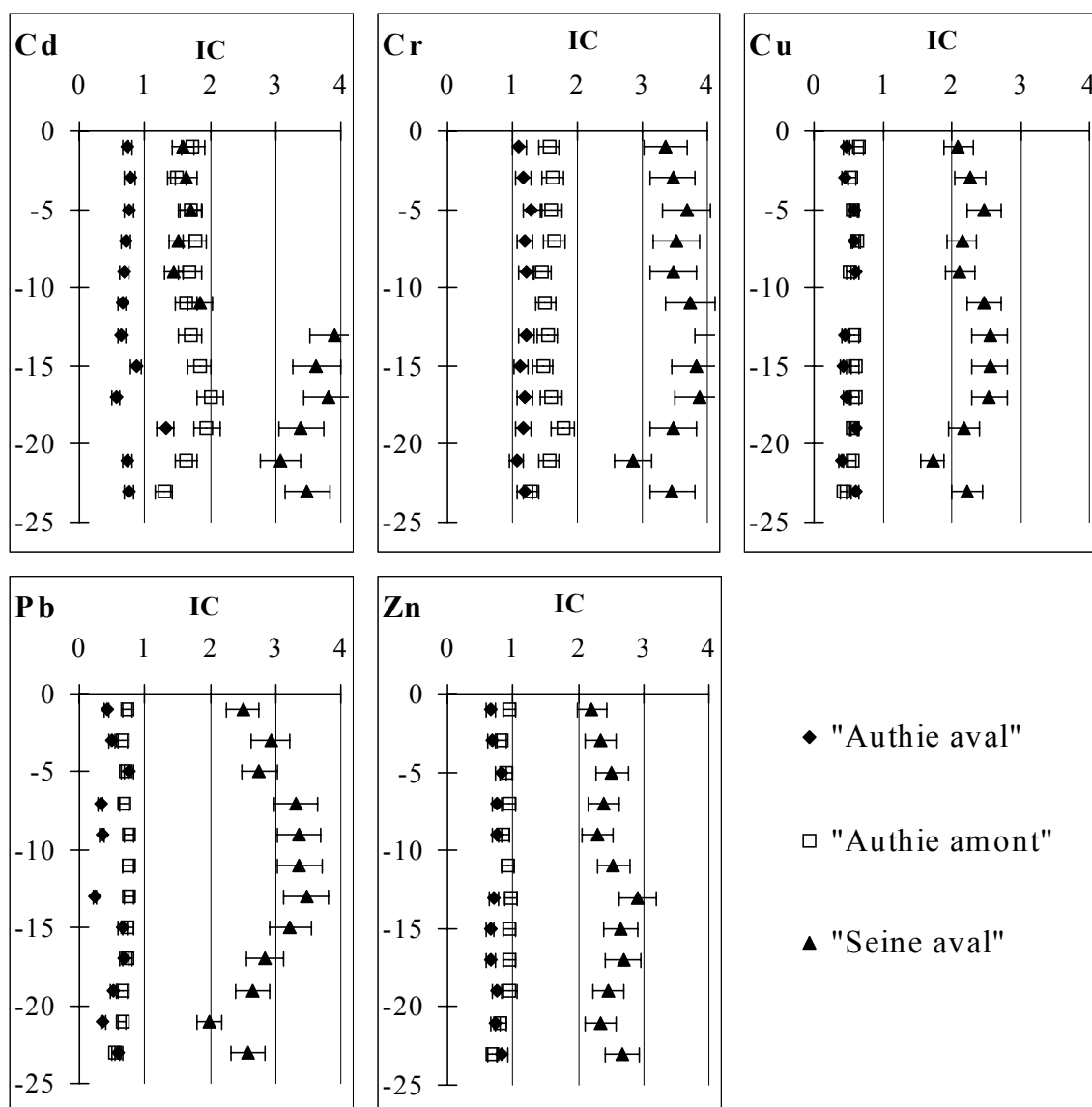


Figure IV-4 : Profils des indices de contamination relatifs au cadmium, au chrome, au cuivre, au plomb et au zinc en fonction de la profondeur pour les trois sites étudiés.

Il en ressort que la situation est tout à fait normale pour l'estuaire de l'Authie car les indices de contamination restent toujours inférieurs à 2 (pour les sites amont et aval). Pour la Seine, il apparaît que les **IC**, pour les métaux envisagés, sont généralement compris entre 2 et 4 ce qui

signifie que la situation est suspecte sur le site de la vasière nord sans toutefois pouvoir en conclure à l'existence d'une pollution métallique importante.

Cependant, ces expériences ne tiennent pas compte de la disponibilité (c'est-à-dire de la toxicité) de chacun des métaux étudiés puisque ces attaques consistent en la minéralisation totale de l'échantillon par l'acide fluorhydrique et par un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés. Nous avons donc affiné notre appréciation du marquage anthropique en réalisant des attaques séquentielles sur nos sédiments (*Fig. IV-5* et *Fig. IV-6*) et nous avons comparé nos résultats à ceux du site "Authie aval".

La majorité des éléments (Al, Ca, Fe, Mg, Sc, Sr, Ti et V) ont dans chacune des quatre phases sédimentaires des distributions très similaires quel que soit le site. Il apparaît également clairement que le cadmium et, dans une moindre mesure, le plomb et le zinc sont trois métaux très disponibles dans nos sédiments car plus de 50 % de leur concentration totale (sauf pour le plomb dans les sédiments de la Seine) se trouvent dans les fractions carbonate et oxyde qui contiennent également les sulfures peu stables ou **AVS** (voir chapitre II, paragraphe B-III-2, p. 63). A l'inverse, le cuivre est peu disponible en raison de la stabilité de CuS (Cooper et Morse, 1998) et de sa présence marquée dans des composés réfractaires comme les aluminosilicates. Par ordre de disponibilité décroissante, nous trouvons le classement suivant quel que soit le site : $Cd \gg Zn \cong Pb > Cu$.

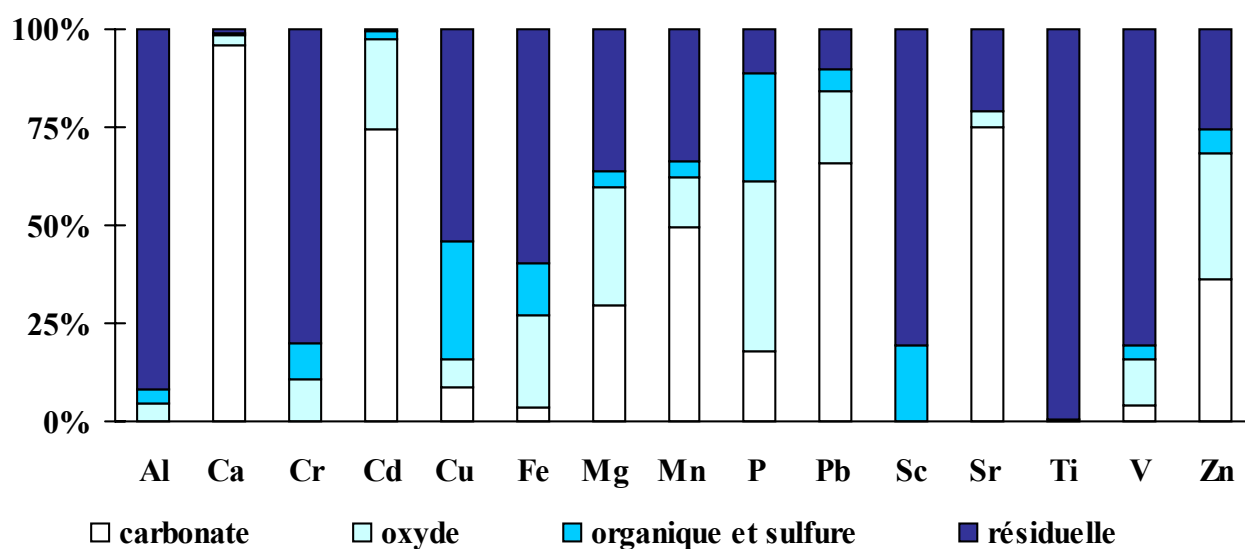


Figure IV-5 : Répartitions moyennes de Al, Ca, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires du site amont de l'estuaire de l'Authie : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle.

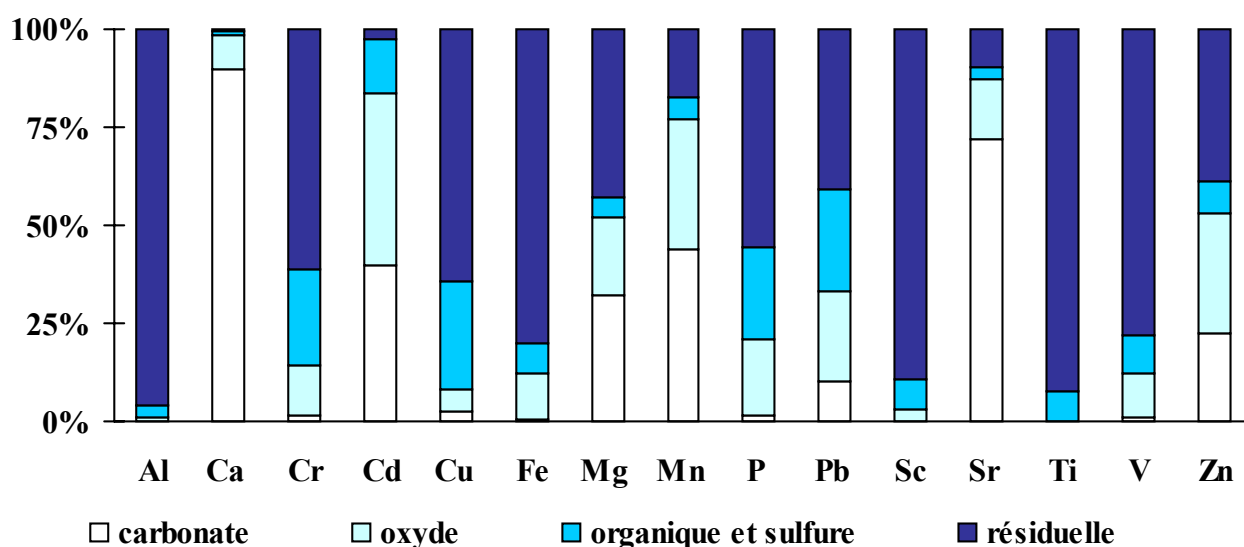


Figure IV-6 : Répartitions moyennes de Al, Ca, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sc, Sr, Ti, V et Zn dans les quatre fractions sédimentaires de la vasière nord de la Seine : carbonate, oxyde, organique et sulfure, et résiduelle.

On peut enfin noter que ces quatre métaux présents à l'état de traces possèdent une forte affinité pour les sulfures de sorte que leur spéciation est sensiblement différente selon les sites en raison d'une part de leur faibles teneurs (une petite variation de leur concentration ou de leur disponibilité peut modifier profondément leur répartition), et d'autre part de la sensibilité des sulfures vis-à-vis de l'oxygène. En effet, comme les attaques sont réalisées sur la fraction fine du sédiment ($< 63 \mu\text{m}$) séché à l'air, des réactions d'oxydation se produisent dans les échantillons avec des cinétiques variables (Brown et al., 1995).

L'analyse des métaux dans la fraction réactive du sédiment a également été réalisée. Cette fraction regroupe en fait les particules susceptibles de relarguer les éléments métalliques qu'elles contiennent lors d'une remise en suspension du sédiment et/ou de la modification d'un ou de plusieurs paramètres biogéochimiques (modification de l'activité bactérienne, du potentiel d'oxydoréduction, du pH...) (Di Toro et al., 1990 ; Cooper et Morse, 1998 ; Huerta Diaz et al., 1998 ; Simpson et al., 2000). D'un point de vue chimique, on peut supposer que cette fraction regroupe les entités détruites par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire. Notons, que contrairement à l'attaque totale réalisée sur la fraction fine du sédiment (préalablement séché), cette minéralisation partielle est effectuée sur du sédiment brut, ce qui permet d'avoir une vision complémentaire concernant les phénomènes de pollution. En effet, on ne compare plus ici les teneurs des éléments relatives à la fraction fine mais les concentrations réelles des métaux dans le sédiment brut. Nos résultats sont présentés dans le *tableau IV-2*.

élément	"Authie aval"	"Authie amont"	"Seine aval"
	concentration en mg.kg ⁻¹		
Al	520 ± 90	590 ± 70	1700 ± 200
Ca	90000 ± 20000	64306 ± 20000	55000 ± 10000
Cd	0,27 ± 0,07	0,67 ± 0,2	1,4 ± 0,8
Cr	2,2 ± 0,4	2,1 ± 0,3	17 ± 3
Cu	1,4 ± 0,6	2,6 ± 0,5	16 ± 4
Fe	1800 ± 400	1800 ± 200	3400 ± 500
Mg	1400 ± 200	1200 ± 200	2100 ± 300
Mn	59 ± 7	95 ± 20	190 ± 20
Ni	1,1 ± 0,2	1,4 ± 0,3	3,8 ± 0,6
P	210 ± 30	360 ± 70	700 ± 200
Pb	4 ± 2	5 ± 2	27 ± 4
Sr	180 ± 30	180 ± 40	140 ± 20
Ti	11 ± 3	17 ± 3	92 ± 20
V	4,0 ± 0,7	2,7 ± 0,5	11 ± 3
Zn	17 ± 5	21 ± 3	73 ± 20

Tableau IV-2 : Teneurs moyennes en Al, Ca, Cr, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V et Zn dans la fraction disponible des sédiments des sites "Authie aval", "Authie amont" et "Seine aval". Les écarts types figurent également dans ce tableau ; ils représentent la dispersion des concentrations de chaque élément au sein de la carotte et non l'incertitude de la mesure.

Nous constatons que les rapports des teneurs entre les sites "Seine aval" et "Authie aval" sont plus importants que ceux calculés à partir des métaux présents dans la fraction fine : 3 à 4 fois plus de vanadium et de zinc, 5 à 8 fois plus de plomb, de cadmium et de chrome et 11 fois

plus de cuivre sont disponibles par gramme de sédiment sur le site de la Seine. Pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn, une quantité importante de travaux a mis en évidence que leur biodisponibilité est très liée à la quantité d'AVS présente dans le sédiment (Di Toro et al., 1990 ; Ankley et al., 1991 ; Carlson et al., 1991 ; Di Toro et al., 1992 ; Allen et al., 1993 ; Ankley et al., 1993 ; Johnston, 1993 ; Casas et Crecelius, 1994). En effectuant le rapport de la somme des concentrations de ces cinq métaux extraits en milieu HCl 1M (et notée par la suite SEM- $\{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}$) à la concentration des sulfures présents dans les AVS, il est possible d'obtenir des informations sur la toxicité du sédiment. Si ce rapport est inférieur à 1, Cu, Cd, Ni, Pb et Zn forment des sulfures et ne sont donc pas biodisponibles (dans notre cas, bien que les sulfures de fer volatils soient souvent en excès, la sulfuration de Cd, Zn et Pb n'est pas complète car une part importante de ces métaux est présente dans la fraction carbonate). Si par contre, le rapport est supérieur à 1, la biodisponibilité devient possible mais nullement certaine car d'autres phases, comme la matière organique non biodégradable, peuvent alors piéger ces métaux. Seuls des tests biologiques sur des organismes vivants peuvent alors statuer sur l'état de toxicité réel du sédiment (Brown et al., 1995 ; Ankley, 1996 ; De Witt et al., 1996 ; Lee et al., 2000). Dans ce contexte, nous avons tracé pour chacun des sites $\log(\text{SEM-}\{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}/\text{AVS-}\{S\})$ en fonction de la profondeur (*figure IV-7*). De plus, le calcul d'incertitude de ce rapport a été évalué pour l'ensemble de nos mesures à 15 % et l'expression littérale est présentée ci-dessous.

$$\frac{\Delta\left(\frac{\text{SEM} - \{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}}{\text{AVS} - \{S\}}\right)}{\frac{\text{SEM} - \{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}}{\text{AVS} - \{S\}}} = \frac{\Delta(\text{AVS} - \{S\})}{\text{AVS} - \{S\}} + \frac{\sum_{Me = Cd, Cu, Ni, Pb, Zn} \Delta(\text{SEM} - \{Me\})}{\text{SEM} - \{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}} \quad \text{IV-1}$$

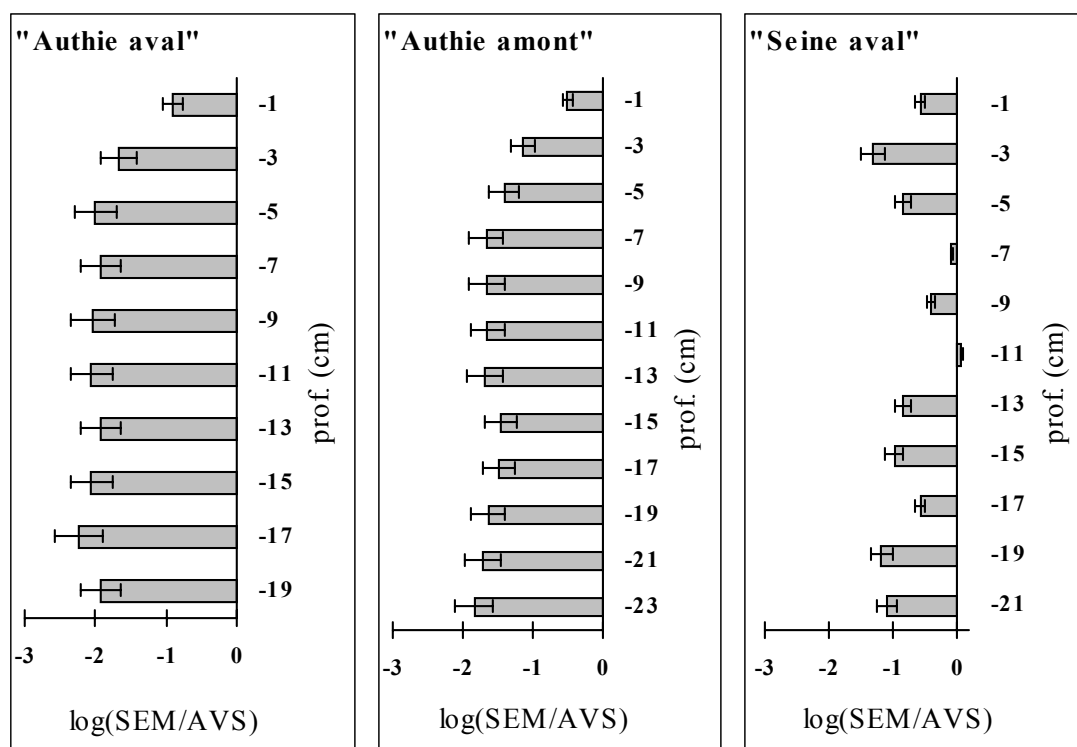


Figure IV-7 : Profils des rapports SEM- $\{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn\}$ / AVS- $\{S\}$ en fonction de la profondeur pour les sites "Authie aval", "Authie amont" et "Seine aval".

Nous constatons que seuls les sédiments de la Seine sont potentiellement toxiques notamment aux profondeurs où les AVS sont peu abondants (c'est-à-dire en moyenne 70 mg S.kg^{-1} entre -7 et -11 cm). Signalons pour terminer qu'il n'est a priori pas possible de prévoir, dans les cas où le rapport SEM- $\{\text{Cd, Cu, Ni, Pb, Zn}\}$ /AVS- $\{\text{S}\}$ est supérieur à 1, lequel de ces cinq métaux sera en priorité biodisponible ; cela dépend en effet d'une multitude de paramètres, par exemple la présence d'autres phases supports environnantes comme la matière organique (Brown et al., 1995).

C. ANALYSES DES EAUX INTERSTITIELLES

C-I. Carotte "Authie amont"

Les sédiments de la carotte "Authie amont" sont peu soumis à l'influence marine (par rapport à ceux du site "Authie aval") comme le montre l'analyse chimique des eaux interstitielles. En effet, les teneurs en sodium sont comprises entre 0,05 et $0,12 \text{ mol.dm}^{-3}$ contre une moyenne de $0,37 \text{ mol.dm}^{-3}$ observée dans les eaux interstitielles des sédiments "Authie aval". Les teneurs en magnésium et en strontium sont également plus faibles, respectivement d'un facteur d'environ quatre et deux, et les concentrations en calcium sont tout à fait comparables. Ceci met en évidence que les teneurs en magnésium, en strontium et surtout en calcium dans les eaux interstitielles sont contrôlées principalement par les équilibres de précipitation/dissolution des phases carbonates et dans une moindre mesure, par les apports marin et fluvial. Nous verrons d'ailleurs par la suite s'il en est de même pour la carotte issue de l'estuaire de la Seine.

En surface, les profils relatifs au sodium, au calcium, au magnésium, au strontium et à l'alcalinité augmentent d'un facteur environ égal à deux sur les six premiers centimètres avant de se stabiliser. Pour expliquer ce phénomène, des mesures d'activité de ^7Be par spectrométrie γ ont été réalisées en partenariat avec le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'environnement de Gif/Yvette. Ces mesures ont été effectuées au Laboratoire Souterrain

de Modane à l'aide d'un détecteur "Germanium puits" de grande efficacité et de très faible bruit de fond (Reyss et al., 1995) et un exemple de spectre γ est donné *figure IV-8*.

^7Be est un cosmonucléide formé à la suite du bombardement de l'azote et de l'oxygène atmosphériques par le rayonnement cosmique. Il se désintègre rapidement en ^7Li ($T = 53,3$ jours) par capture électronique. Dans seulement 12 % des cas, cette réaction nucléaire produit un rayonnement gamma lors du réarrangement du noyau de ^7Li .

^7Be arrive à la surface du sédiment essentiellement par la pluie (et/ou par les cours d'eau) et reste partiellement soluble dans le sédiment $\{K_d [(activité \text{ par gramme de particule}) / (activité \text{ par litre de solution})] = 50$ (Cifroy et al., 2001)}. Ainsi, compte tenu de sa courte période ($T = 53,3$ jours) et de sa solubilité partielle, il devient possible d'établir l'histoire récente des eaux interstitielles de surface des sédiments.

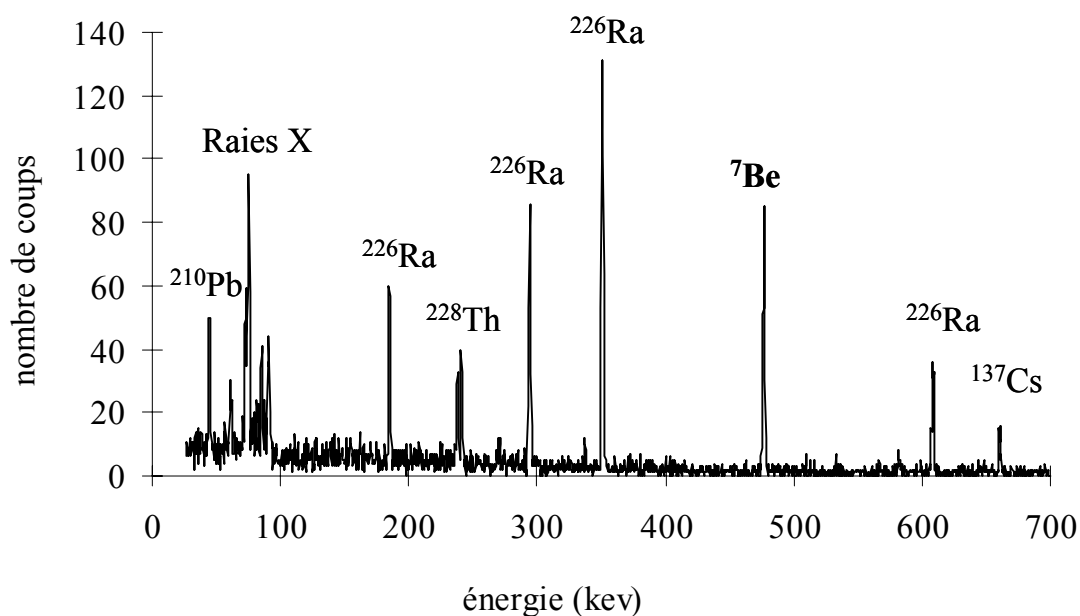


Figure IV-8: Exemple de spectre gamma réalisé au Laboratoire Souterrain de Modane sur des particules sédimentaires (temps d'acquisition : 24 heures).

Le profil de l'activité de ^7Be (voir *figure IV-9*, p. 117) indique une pénétration des eaux de pluie et fluviale (par bioturbation, bioirrigation, percolation...) rapide et effective sur les 7 premiers centimètres du sédiment ce qui provoque une dilution progressive dans les eaux interstitielles de Ca, Mg, Na, Sr et HCO_3^- vers le haut de la carotte, visiblement non totalement compensée par la dissolution progressive d'une partie de la phase solide (et en particulier de CaCO_3).

Les profils de concentration du fer et du manganèse sont en accord avec les considérations théoriques des réductions successives des oxydants sédimentaires exposées au premier chapitre (p. 6) : nous observons tout d'abord la réduction du manganèse (III) et (IV) en manganèse (II) soluble, ce qui se traduit par un maximum des concentrations en manganèse à 1 cm de profondeur (*Fig. IV-9*, p. 117) ; la réduction des oxydes de fer a ensuite lieu vers 3-5 cm de profondeur. Notons que ces deux réductions se situent à des profondeurs plus importantes que dans la carotte "Authie aval" car l'anoxie s'installe plus progressivement au sein de la colonne sédimentaire.

Les teneurs en sulfate restent environ constantes sur les cinq premiers centimètres ($[\text{SO}_4^{2-}] \cong 1,7 \text{ mmol.dm}^{-3}$) avant d'augmenter progressivement pour atteindre $6,9 \text{ mmol.dm}^{-3}$ à 23 cm de profondeur. Ceci met en évidence d'une part que la réduction des sulfates intervient essentiellement en surface (en l'absence de réduction, le profil des sulfates serait le même que celui, par exemple, du sodium), et d'autre part, que la consommation des sulfates est plus faible que sur le site "Authie aval" ; dans ce dernier cas, les concentrations en sulfate sont dix fois plus élevées en surface et les teneurs chutent d'un facteur quatre sur les vingt premiers centimètres.

La courbe des sulfures est également très différente de celle observée en aval puisque les teneurs en soufre réduit restent globalement constantes à environ 200 nmol.dm^{-3} . L'activité bactérienne probablement plus faible et les potentiels d'oxydoréduction plus élevés ne favorisent pas des conditions anoxiques marquées et donc la stabilité des sulfures. Il en résulte que les concentrations sont comparables en surface mais sont plus de 10 fois plus faibles en bas de carotte par rapport au site aval.

Enfin, les concentrations en fluorure et en phosphate augmentent progressivement avant de se stabiliser respectivement à $20 \text{ } \mu\text{mol.dm}^{-3}$ et $140 \text{ } \mu\text{mol.dm}^{-3}$. Les ordres de grandeur correspondent globalement à ceux trouvés dans les eaux interstitielles de la baie d'Authie, ce qui semble montrer que ces éléments n'ont pas un comportement étroitement lié à l'influence marine ou fluviale des eaux interstitielles.

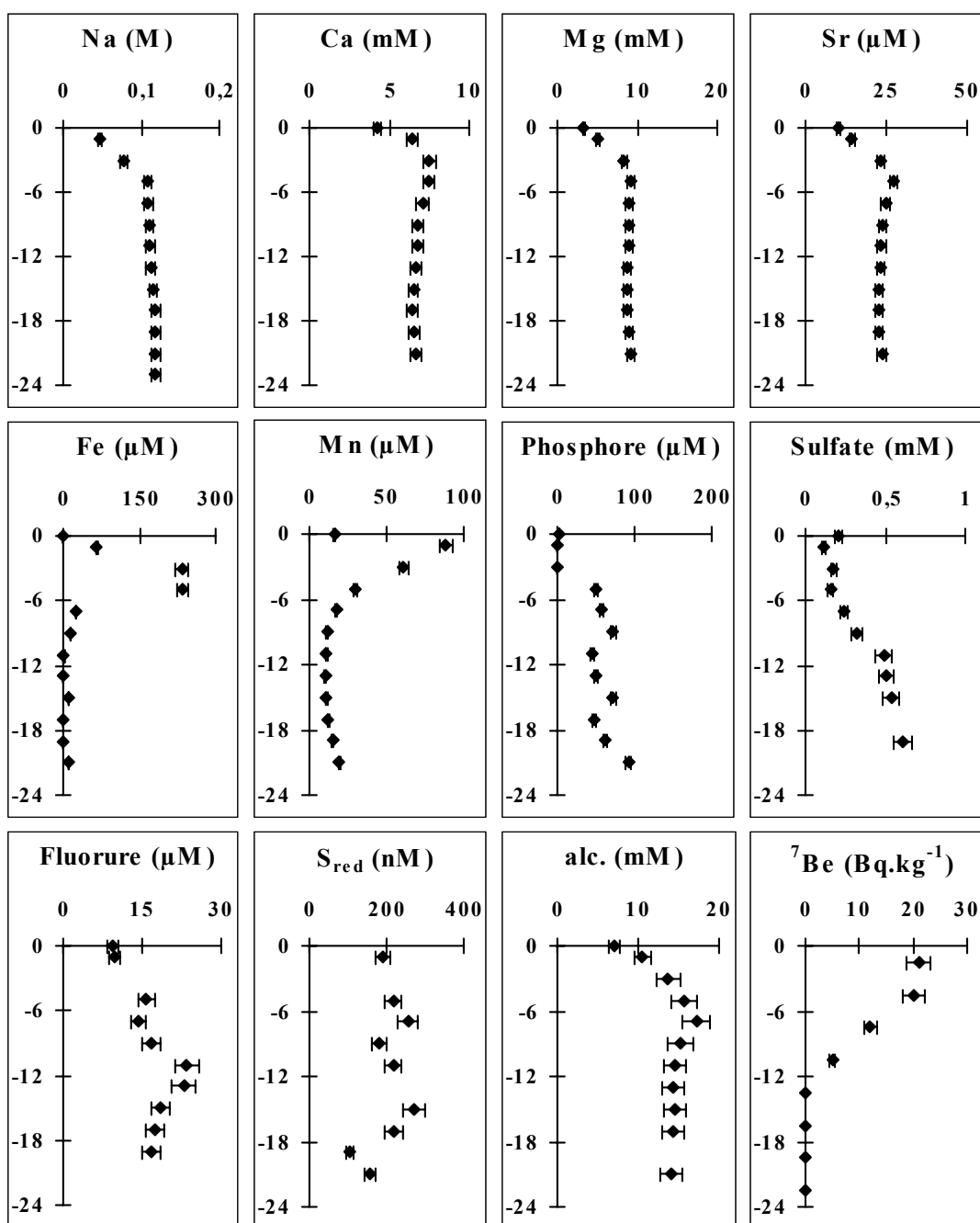


Figure IV-9 : Concentrations (mesurées dans les eaux interstitielles de la carotte "Authie amont") en Na, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, phosphore, sulfate, fluorure et soufre réduit (S_{red}), et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur. Les valeurs d'activité de 7Be dans les sédiments de ce site on également été représentées.

C-II. Carotte "Seine aval"

La salinité mesurée dans les eaux interstitielles de la carotte "Seine aval" reste constante en fonction de la profondeur [$S = 14,2 \pm 1,5$ psu ("Practical Salinity Unit")]. L'influence marine est donc environ deux fois plus forte que pour la carotte "Authie amont" et deux fois plus faible que pour la carotte "Authie aval". De plus, les concentrations en calcium sont constantes ($[Ca^{2+}] = 5,9 \pm 0,7$ mmol.dm⁻³) et surtout comparables à celles rencontrées sur les deux autres sites. Ainsi, les teneurs en calcium sont donc peu dépendantes de l'influence marine, et c'est bien la présence importante du carbonate de calcium qui impose les concentrations en Ca dans les eaux interstitielles. Les teneurs en strontium et en magnésium sont pour leur part davantage fonction de la salinité, comme le montrent les relations suivantes :

$$[Mg_{(diss)}]^{Seine\ aval} \cong 2,3 [Mg_{(diss)}]^{Authie\ amont} \cong 0,75 [Mg_{(diss)}]^{Authie\ aval}$$

$$[Sr_{(diss)}]^{Seine\ aval} \cong 1,4 [Sr_{(diss)}]^{Authie\ amont} \cong 0,76 [Sr_{(diss)}]^{Authie\ aval}$$

Cependant, la présence éventuelle de solutions solides à base de carbonate, de calcium, de magnésium et de strontium ne permet pas de rendre les concentrations en strontium et en magnésium strictement proportionnelles à la salinité dans les eaux interstitielles.

Les profils du fer et du manganèse suivent les mêmes tendances que celles observées sur les deux carottes prélevées dans l'estuaire de l'Authie mais avec un étalement beaucoup plus important des maxima observés. Celui du manganèse se situe autour de -6 cm alors que celui du fer se trouve vers -10 cm. Ces décalages importants proviennent en fait des valeurs plus élevées du potentiel d'oxydoréduction sur les sédiments de la Seine ce qui implique une réduction des oxydes et des hydroxydes de fer et de manganèse sur pratiquement l'ensemble de la carotte. Ces fortes teneurs en Mn et Fe sont en accord avec les faibles concentrations en sulfures mesurées dans les eaux interstitielles ($[S]_{red} < 150$ nM), mais cet aspect sera discuté plus en détail dans le paragraphe D (p. 133) concernant la dynamique sédimentaire du soufre minéral. Ces observations tendent néanmoins à prouver que l'activité bactérienne est moins forte, par rapport aux autres processus d'oxydation, que sur le site amont et surtout aval de l'estuaire de l'Authie. Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par le profil des sulfates qui reste constant en fonction de la profondeur. Il semble donc que la consommation des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices soit compensée par un apport dû à la diffusion et/ou à la bioirrigation au sein du sédiment. Ces mêmes phénomènes expliquent également pourquoi les

valeurs de l'alcalinité sont constantes en fonction de la profondeur alors qu'elles augmentent significativement dans la carotte "Authie aval".

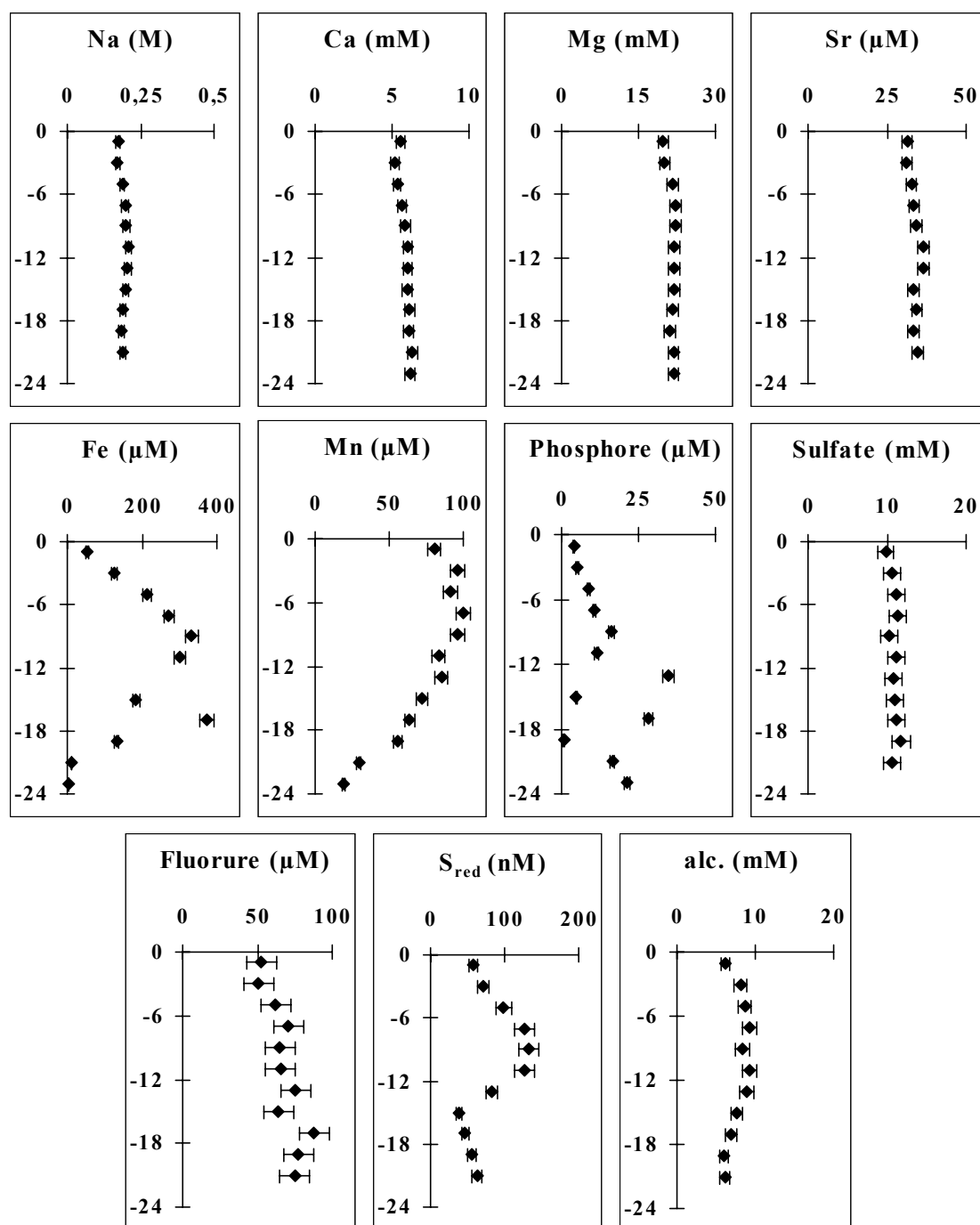


Figure IV-10 : Concentrations (mesurées dans les eaux interstitielles de la carotte "Seine aval") en Na, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, phosphore, sulfate, fluorure et soufre réduit (S_{red}) et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur.

C-III. Etats de saturation des eaux interstitielles

Les compositions des eaux interstitielles des carottes prélevées en amont de la baie d'Authie et sur la vasière nord de l'estuaire de la Seine nous ont conduit à réaliser des calculs d'équilibres pour déterminer, comme précédemment pour la carotte "Authie aval", la présence ou non d'un certain nombre de solutions solides et de phases discrètes au sein des sédiments pour les minéraux à base de carbonate, de phosphate et de sulfure.

Minéraux carbonatés — L'indice de saturation [noté **IS** et défini par : $IS = PAI / K_s$] du carbonate de magnésium et celui du carbonate de strontium sont inférieurs à 1 pour les deux sites (voir *tableaux IV-3*, p. 121 et *IV-4*, p. 122). Néanmoins, comme le strontium est présent à environ 80 % dans la fraction carbonate (voir *figures IV-5*, p. 110 et *IV-6*, p. 111), cet élément se retrouve donc principalement sous forme de solution solide $Ca_x, Sr_{1-x}CO_3$. Le magnésium forme également des solutions solides avec le calcium et les carbonates mais le cologarithme de l'indice de saturation de la dolomite étant positif [$0,17 \leq \text{coln}[IS(\text{dolomite})^{\text{Seine}}] \leq 1,0$ et $0,78 \leq \text{coln}[IS(\text{dolomite})^{\text{Authie amont}}] \leq 1,0$], il semble que la phase discrète majoritaire dans nos sédiments soit $CaMg(CO_3)_2$. Ainsi, ces deux éléments ont des comportements tout à fait similaires à ceux rencontrés dans les sédiments "Authie aval".

Le fer et le manganèse se retrouvent en quantité importante dans les eaux interstitielles de l'estuaire de la Seine (en moyenne $[Mn]_{\text{diss.}}^{\text{"Seine aval"}} \cong 10 [Mn]_{\text{diss.}}^{\text{"Authie aval"}}$ et $[Fe]_{\text{diss.}}^{\text{"Seine aval"}} \cong 70 [Fe]_{\text{diss.}}^{\text{"Authie aval"}}$). Il n'est donc pas surprenant d'avoir des états de sursaturation de Fe et Mn, respectivement vis-à-vis des phases $FeCO_3$ et $MnCO_3$ (*tableau IV-4*, p. 122). La présence de ces minéraux en tant que phases discrètes est donc envisageable pour la Seine. Pour la carotte "Authie amont", leurs formations ne sont observées qu'en surface, aux profondeurs correspondant aux maxima des concentrations en fer et en manganèse dans les eaux interstitielles. Leur redissolution a très certainement lieu dès 7 cm, profondeur à partir de laquelle les indices de saturation de $MnCO_3$ et $FeCO_3$ deviennent négatifs (*tableau IV-3*, p. 121). Ainsi, contrairement au site "Authie aval", la sidérite et la rhodochrosite sont présents dans les carottes "Seine aval" et "Authie amont". Ces deux derniers sites ont en effet des teneurs très faibles en sulfures par rapport au site "Authie aval" ce qui déplace les équilibres vers la formation des carbonates de fer et de manganèse.

Prof. cm	-log(PAI)				
	avec PAI =				
	$(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Ca}^{2+})(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})^2$	$(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Sr}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Fe}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$
1	8,10	16,3	8,22	10,7	10,2
3	8,10	16,2	8,07	10,6	9,70
5	8,13	16,2	8,05	10,6	9,74
7	8,07	16,1	7,98	10,5	10,6
9	8,15	16,2	8,04	10,6	11,0
11	8,11	16,12	8,00	10,6	11,8
13	8,09	16,1	7,97	10,5	12,4
15	8,11	16,1	7,99	10,5	11,0
17	8,13	16,1	8,00	10,6	12,2
19	8,10	16,1	7,97	10,6	12,1
21	8,09	16,0	7,95	10,5	11,1
PK _s *	8,42 ; 8,48	17,09	7,59	9,27	10,7

Prof. cm	avec PAI =		
	$(\text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$	$(\text{Fe}^{2+})(\text{S}^{2-})$	$(\text{Mn}^{2+})(\text{S}^{2-})$
1	10,0	18,1	18,0
3	10,3	17,8	18,4
5	10,6	17,9	18,8
7	10,8	18,7	18,9
9	11,0	19,2	19,2
11	11,0	19,9	19,1
13	11,0	20,3	19,0
15	11,0	19,0	18,9
17	10,9	20,2	19,0
19	10,8	20,5	19,2
21	10,7	19,2	18,9
PK _s *	10,59	17,5 (mackinawite) ; 18,3 (greigite)	10,5 (pink) ; 13,5 (green)

Prof. cm	avec PAI =			
	$(\text{Ca}^{2+})^5(\text{PO}_4^{3-})^3(\text{OH}^-)$	$(\text{Ca}^{2+})^5(\text{PO}_4^{3-})^3(\text{F}^-)$	$(\text{Mg}^{2+})^3(\text{PO}_4^{3-})^2$	$(\text{Fe}^{2+})^3(\text{PO}_4^{3-})^2$
1	56,7	54,4	32,3	38,1
3	59,2	56,7	33,4	38,3
5	51,9	49,3	28,4	33,5
7	51,5	49,0	28,2	36,1
9	51,4	48,8	28,0	36,7
11	51,7	49,0	28,3	39,6
13	51,3	48,7	28,0	41,2
15	51,0	48,5	27,8	36,8
17	51,7	49,1	28,2	40,6
19	51,2	48,7	27,9	40,4
21	50,5	48,1	27,4	36,7
PK _s *	35-60	59	25,2	36

* Valeurs des produits de solubilité relevées dans la littérature et référencées au chapitre III.

Tableau IV-3 : Produits d'activités ioniques de Ca, Mg, Fe, Mn, et Sr relatifs aux carbonates, aux sulfures et aux phases phosphorées du site "Authie amont".

Prof. cm	-log(PAI)				
	avec PAI =				
	$(Ca^{2+})(CO_3^{2-})$	$(Ca^{2+})(Mg^{2+})(CO_3^{2-})^2$	$(Mg^{2+})(CO_3^{2-})$	$(Sr^{2+})(CO_3^{2-})$	$(Fe^{2+})(CO_3^{2-})$
1	8,58	16,6	8,03	10,8	10,7
3	8,53	16,5	7,94	10,7	10,3
5	8,53	16,5	7,93	10,7	10,1
7	8,34	16,1	7,74	10,5	9,81
9	8,34	16,1	7,76	10,5	9,74
11	8,53	16,5	7,97	10,7	10,0
13	8,52	16,5	7,96	10,7	9,80
15	8,61	16,7	8,05	10,8	10,3
17	8,68	16,8	8,14	10,9	10,1
19	8,73	16,9	8,19	10,9	10,5
21	8,70	16,9	8,16	10,9	11,6
PK _s *	8,42 ; 8,48	17,09	7,59	9,27	10,7

Prof. cm	avec PAI =		
	$(Mn^{2+})(CO_3^{2-})$	$(Fe^{2+})(S^{2-})$	$(Mn^{2+})(S^{2-})$
1	10,5	18,9	18,6
3	10,3	18,4	18,5
5	10,4	18,1	18,4
7	10,2	17,7	18,1
9	10,2	17,6	18,1
11	10,5	18,0	18,5
13	10,5	18,0	18,6
15	10,6	18,7	19,1
17	10,8	18,4	19,1
19	10,9	18,7	19,0
21	11,1	19,7	19,3
PK _s *	10,59	17,5 (mackinawite) ; 18,3 (greigite)	10,5 (pink) ; 13,5 (green)

Prof. cm	avec PAI =			
	$(Ca^{2+})^5(PO_4^{3-})^3(OH^-)$	$(Ca^{2+})^5(PO_4^{3-})^3(F^-)$	$(Mg^{2+})^3(PO_4^{3-})^2$	$(Fe^{2+})^3(PO_4^{3-})^2$
1	55,7	53,0	29,6	37,8
3	55,7	53,0	29,5	36,5
5	55,1	52,3	29,1	35,5
7	54,1	51,3	28,5	34,7
9	54,1	51,4	28,6	34,5
11	54,9	51,9	29,0	35,1
13	53,3	50,3	28,0	33,5
15	56,0	53,1	29,7	36,4
17	53,8	50,8	28,3	34,1
19	58,6	55,6	31,5	38,6
21	54,4	51,4	28,7	39,0
PK _s *	35-60	59	25,2	36

* Valeurs des produits de solubilité relevées dans la littérature et référencées au chapitre III.

Tableau IV-4 : Produits d'activités ioniques de Ca, Mg, Fe, Mn, et Sr relatifs aux carbonates, aux sulfures et aux phases phosphorées du site "Seine aval".

Les minéraux phosphorés — Comme pour les sédiments du site "Authie aval", les valeurs des produits d'activités ioniques relatifs à l'apatite pour les sédiments de la Seine et de l'amont de la baie d'Authie sont dans l'intervalle des valeurs de K_s issues de la littérature (voir *tableaux IV-3 et IV-4*). Ainsi nous pouvons évaluer pour chacun des sites le pK_s de l'hydroxylapatite, dans l'hypothèse où l'état d'équilibre est atteint dans le sédiment. Nous trouvons : $pK_s^{\text{sed.apa.}}(\text{"Authie amont"}) = 51 \pm 2$ (entre -7 et -21 cm) ; et $pK_s^{\text{sed.apa.}}(\text{"Seine aval"}) = 54 \pm 6$. Ces valeurs sont d'ailleurs en accord avec celles trouvées dans les sédiments de la baie d'Authie [$pK_s^{\text{sed.apa.}}(\text{"Authie aval"}) = 53 \pm 3$]. Le cologarithme de l'indice de saturation de la fluoroapatite est, dans les trois sites, toujours positif et généralement supérieur à 5. Nous pouvons donc supposer son existence dans nos sédiments. Par contre, sachant que les indices de saturation de la bobierite [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$] restent toujours inférieurs à 1 quelle que soit la profondeur, la présence de ce minéral dans nos sédiments est donc peu probable. Enfin, les teneurs importantes en fer dans les eaux interstitielles des sédiments de la Seine et des sédiments de surface de la carotte "Authie amont" rendent la présence de vivianite tout à fait envisageable pour ces deux sites (voir *tableaux IV-3 et IV-4*). Comme précédemment pour le carbonate de fer, les faibles teneurs en sulfures dans les eaux interstitielles favorisent la présence de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (sur le site "Authie aval" où les eaux interstitielles sont riches en sulfures, $\text{coln}[\text{IS}(\text{vivianite})^{\text{Authie aval}}] \leq -3,5$). Ainsi, dans nos milieux estuariens particuliers, les teneurs en phosphate minéral sont contrôlées par les apatites et dans une moindre mesure par la vivianite. Notons pour terminer que la reddingite [$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$] peut également, dans certains cas, contrôler les teneurs en phosphore dans les eaux interstitielles (Nembrini et al., 1982 ; Holdren et Armstrong, 1986) ce qui n'est pas le cas dans nos sédiments puisque le cologarithme de l'indice de saturation de ce minéral est, quels que soient le site et la profondeur, toujours inférieur à -10.

Les sulfures de fer et de manganèse — La présence de sulfures de fer, et en particulier de leurs formes peu stables (AVS), de formule simplifiée FeS, a été mise en évidence et les résultats seront présentés au paragraphe suivant. Les valeurs des indices de saturation de FeS pour la carotte "Seine aval" mettent en évidence, quelle que soit la profondeur, l'état de saturation du fer, principalement vis-à-vis de la greigite, sans exclure la présence d'autres formes comme la mackinawite. Ce résultat est en accord avec la courbe des AVS obtenue pour la carotte "Seine aval" (*Fig. IV-15*, p. 136), qui indique un enrichissement progressif de FeS en fonction de la profondeur, et principalement à partir de -10 cm. La carotte prélevée en

amont de l'estuaire de l'Authie semble avoir deux régimes différents de sulfuration : on observe une saturation des sulfures de fer sur les 6-7 premiers centimètres, suivie d'une sous-saturation aux profondeurs plus importantes (*tableau IV-3*, p. 121). Cette observation, issue des mesures réalisées sur les eaux interstitielles, se retrouve à travers le profil des teneurs en **AVS** (voir paragraphe D-I, *figure IV-14*, p. 133) : une augmentation progressive des concentrations en **AVS** a lieu au cours des 7 premiers centimètres avant une stabilisation globale de leurs teneurs ; on observe même une légère décroissance de leurs concentrations entre 7 et 15 cm de profondeur en raison de leur probable redissolution progressive et/ou de leur transformation en **CRS**.

Enfin, les valeurs du cologarithme de l'indice de saturation correspondant à l'alabandite (MnS) sont toujours inférieures à -4 pour les sédiments des sites "Authie amont" et "Seine aval" (*tableaux IV-3 et IV-4*). Ces valeurs sont d'ailleurs comparables à celles trouvées dans les sédiments du site "Authie aval" et nos résultats montrent donc que le manganèse est un élément qui ne forme pas, dans nos sédiments, de phase discrète avec les sulfures minéraux, mais plutôt des solutions solides par co-précipitation et/ou adsorption.

C-IV. Mise en évidence de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles des sédiments estuariens

L'ensemble de nos calculs d'équilibres thermodynamiques est basé sur l'hypothèse que la phase liquide du sédiment filtrée à 0,45 μm ne contient que des métaux à l'état dissous. Pour valider ou non cette hypothèse, nous avons décidé d'entreprendre une étude de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles, en collaboration avec le CEA/DEN de Saclay (Commissariat à L'Energie Atomique / Direction de l'Energie Nucléaire).

C-IV-1. Présentation des colloïdes dans le milieu naturel

Les colloïdes sont des particules de tailles comprises entre 1 et 1000 nm. Dans le milieu naturel, ils appartiennent en général à l'une des trois grandes familles suivantes : Les oxydes et les hydroxydes, les silicates et les aluminosilicates, et enfin la matière organique.

Deux mécanismes de formation sont généralement envisager pour justifier la présence de colloïdes dans une eau naturelle (interstitielle ou non) :

- le mécanisme de condensation d'unités atomiques ou moléculaires : lorsque l'indice de saturation d'un minéral est atteint dans une solution, sa formation conduit généralement plus ou moins temporairement à la production de structures colloïdales ;

- le mécanisme de dispersion. Il regroupe la mise en suspension de particules lors de l'altération physique des roches et lors de la dissolution de minéraux. Des particules peuvent également être remises en suspension par la présence d'un agent peptisant comme les carbonates, les phosphates et les phénolates (Moulin, 1995 ; Turrero et al., 1995 ; Cromières, 1996).

La stabilité d'une suspension colloïdale dépend de sa capacité à se maintenir dans un état dispersé. Dans le cas où les particules sont de petites tailles, le mouvement brownien est suffisant pour empêcher le processus de sédimentation. La stabilité d'un système dispersé et son aptitude à coaguler dépend du signe de l'énergie potentielle d'interaction déterminé par la somme des énergies de répulsion électrostatique et d'attraction de Van der Waals. Les mécanismes conduisant à la déstabilisation de systèmes colloïdaux sont : une diminution du potentiel de répulsion entre les particules (due par exemple à une augmentation de la force ionique), une adsorption spécifique sur un solide et un pontage moléculaire entre particules. (Hunter, 1993).

Enfin, les colloïdes ont généralement des surfaces spécifiques et des réactivités importantes. Ainsi sont-ils considérés comme des phases supports pour de nombreux contaminants métalliques et organiques (Grolimund et al., 1996 ; Roy et Dzombak, 1997 ; Kersting et al., 1999 ; Mercier et al., 2001).

L'étude des colloïdes dans les eaux interstitielles des sédiments estuariens est peu documentée comparativement aux autres matrices (eaux souterraines, eaux de surface). En effet, l'instabilité du milieu en présence d'oxygène, la difficulté d'extraire de grandes quantités de liquide et le colmatage rapide des filtres rendent ce travail délicat. Krom et Sholkovitz (1978) ont mis en évidence que 74-84 % du fer et 3-17 % du manganèse sont présents dans les eaux interstitielles des sédiments de l'estuaire de Loch Duich (Irlande) au sein de la fraction organique colloïdale. Ils mentionnent notamment que les acides humiques ne représentent qu'un pour cent de la matière organique totale mais qu'ils piègent entre 15 et 40 % du fer dissous. Cette association entre des métaux (notamment Cu, Ni, Co et Zn) et la matière

organique a également été mise en évidence par Nissenbaum et Swaine (1976) dans les eaux interstitielles du Saanich Inlet.

Plus récemment, Weisbord et al. (1996) ont mis au point un dialyseur fonctionnant *in situ* et permettant d'isoler la fraction colloïdale des eaux interstitielles de nappes aquifères. Le dispositif est constitué de petites logettes situées à différentes profondeurs et séparées du milieu sédimentaire par une membrane. Les principales espèces colloïdales présentes dans leur milieu se composent d'aluminosilicates, de silice, de carbonate de calcium et de matière organique (quantifiée par l'analyse des teneurs en carbone organique dissous).

Pour notre étude, nous considérerons que les eaux interstitielles, filtrées sur des membranes à seuil de coupure de 0,45 μm , ne contiennent que des éléments dissous (colloïdes + "dissous vrai"). Lorsque ces eaux sont ensuite ultrafiltrées sur des membranes à seuil de coupure de 10000 Da (Dalton), les filtrats recueillis ne contiennent alors que des éléments dans un état "dissous vrai".

Dans une première partie, nous allons analyser les interactions entre la membrane d'ultrafiltration et les colloïdes présents dans des eaux interstitielles de l'estuaire de la Seine. Dans une seconde partie, nous examinerons, la composition chimique des colloïdes du site "Authie amont". Enfin, dans la troisième partie, nous caractériserons par granulométrie, la taille de ces colloïdes.

C-IV-2. Etude de l'interaction membrane/colloïde

Un travail préliminaire a été entrepris dans le but de tester l'interaction entre la membrane d'ultrafiltration (Millipore, centricon Plus-20 ; cartouche en cellulose régénérée ; seuil de coupure : 10000 Da) et les éléments métalliques susceptibles de participer à la composition majeure des colloïdes présents dans l'eau interstitielle : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si et Sr. En effet, Guo et al. (2001) rapportent que les sulfates, le calcium et le magnésium peuvent interagir par des phénomènes de sorption avec la membrane d'ultrafiltration. Nous avons donc filtré sous azote [avec un filtre en acétate de cellulose (Whatman) à seuil de coupure de 0,45 μm], 20 ml d'une eau interstitielles extraite des sédiments de la Seine par centrifugation (voir chapitre I, p. 16). 10 ml du filtrat ont ensuite été ultrafiltré sous azote par centrifugation ($\omega = 2500 \text{ tr/min}$; $t = 10 \text{ min}$) sur une membrane à 10000 Da et 5 ml du filtrat obtenu a de nouveau été ultrafiltré sur une autre membrane à 10000 Da (voir *figure IV-11*). Nos résultats

d'analyses par ICP-AES des teneurs en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si et Sr dans les trois filtrats successivement obtenus sont présentés dans le *tableau IV-5*, p 128.

Nous avons constaté qu'un certain nombre d'éléments sont à plus de 95 % sous forme "dissous vrai" et n'interagissent pas ou peu avec la membrane d'ultrafiltration utilisée. C'est le cas du calcium, du magnésium (malgré son état de sursaturation par rapport à la dolomite dans les sédiments précédemment étudiés), du manganèse, du potassium et du strontium. Par opposition, les teneurs en aluminium diminuent de 35 % lors de la première ultrafiltration et n'évoluent pas lors de la seconde. Ainsi, ce métal est présent dans les colloïdes des eaux interstitielles extraits des sédiments de l'estuaire de la Seine, probablement sous forme d'aluminosilicates. Le phosphore est un élément à caractère plus ambigu car une légère diminution de sa concentration est observée lors de la seconde ultrafiltration par rapport à la première. Enfin, le fer semble interagir quantitativement avec la membrane (voir *tableau IV-5*).

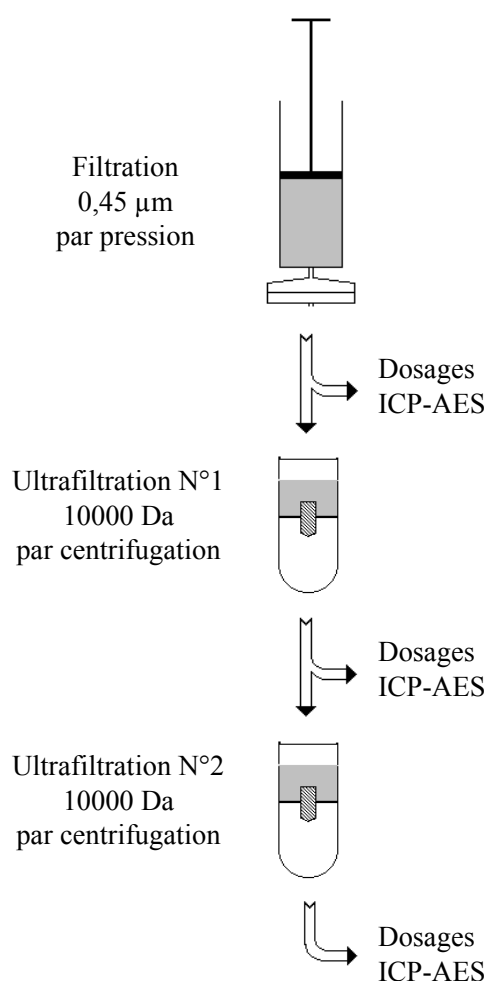


Figure IV-11 : Séquence de filtrations utilisée pour l'étude de l'interaction entre la membrane à seuil de coupure de 10000 Da et les éléments suivants : Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si et Sr.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé sous azote une eau de mer synthétique (que nous avons diluée par 5), dopée en fer ferreux à une concentration de 10^{-4} mol.dm⁻³. Cependant, quels que soient les volumes ultrafiltrés sous atmosphère inerte (5, 10, 15 et 20 ml), les concentration en fer(II) dans le filtrat sont les mêmes que dans la solution initiale. Ainsi, le fer(II) n'interagit pas quantitativement avec la membrane d'ultrafiltration utilisée. En fait, nous pensons plus exactement que l'augmentation du potentiel d'oxydoréduction ainsi qu'une légère augmentation du pH (de l'ordre de 0,5 à 1 unité) de l'eau interstitielle lors de sa

séparation avec le sédiment peuvent provoquer : (i) une formation d'hydroxydes de fer ferreux qui est retenu par la membrane d'ultrafiltration ; et (ii) une oxydation du fer ferreux en fer ferrique, qui précipite alors rapidement et est également retenu par la membrane d'ultrafiltration. Ceci valide le protocole d'extraction des eaux interstitielles évoqué au premier chapitre dans lequel nous avons insisté sur la nécessité de traiter les échantillons sous azote et rapidement après les prélèvements.

Enfin, lors des calculs d'équilibres thermodynamiques, nous avons constaté que les indices de saturation du sulfure de fer sont souvent légèrement négatifs, malgré sa présence certaine dans les sédiments. Ceci peut s'expliquer par une précipitation partielle du fer ferreux et/ou ferrique présents dans les eaux interstitielles durant l'étape de centrifugation du sédiment qui dure 30 minutes.

élément	Al	Ca	Fe	K	Mg
unité	μM	mM	μM	mM	mM
filtration à 0,45 μm	$9,7 \pm 0,2$	$3,99 \pm 0,07$	27 ± 3	$1,10 \pm 0,02$	$7,84 \pm 0,07$
1 ^{ère} ultrafiltration	$6,3 \pm 0,3$	$3,99 \pm 0,07$	17 ± 4	$1,11 \pm 0,02$	$7,86 \pm 0,05$
% perte 1	35 ± 3	$0,00 \pm 0,07$	38 ± 8	0 ± 2	0 ± 2
2 ^{de} ultrafiltration	$6,3 \pm 0,1$	-	9 ± 3	-	-
% perte 2	1 ± 4	-	50 ± 9	-	-

élément	Mn	Na	P	Si	Sr
unité	μM	mM	μM	μM	μM
Filtration à 0,45 μm	57 ± 2	$64,1 \pm 0,8$	29 ± 2	219 ± 3	$17,9 \pm 0,2$
1 ^{ère} ultrafiltration	57 ± 2	$64,5 \pm 0,5$	20 ± 2	205 ± 3	$17,9 \pm 0,2$
% perte 1	0 ± 2	0 ± 2	31 ± 5	6 ± 2	0 ± 2
2 ^{de} ultrafiltration	56 ± 2	-	17 ± 2	199 ± 4	$17,4 \pm 0,1$
% perte 2	3 ± 3	-	15 ± 6	3 ± 2	3 ± 2

Tableau IV-5 : Valeurs des concentrations en Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si et Sr après filtration (à 0,45 μm) d'une eau interstitielle de la Seine et après ultrafiltration (à 10000 Da) de cette même eau une première fois, puis une seconde fois (voir *figure IV-11*). Le pourcentage de perte 1 et le pourcentage de perte 2 correspondent aux pourcentages de diminution des concentrations respectivement entre la filtration et la première ultrafiltration et entre la première ultrafiltration et la seconde. Notons que ces résultats sont basés sur 4 réplicats.

C-IV-3. Etude chimique de la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles du site "Authie amont"

Nous avons tout d'abord caractérisé chimiquement la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles sédimentaires du site "Authie amont". Pour ce faire, nous avons centrifugé le sédiment, et le surnageant a été filtré (à 0,45 µm), sous atmosphère inerte. Une partie du filtrat a alors été ultrafiltrée (à 10000 Da) par centrifugation. Ce protocole permet d'une part, d'accéder aux métaux totaux et d'autre part, de connaître les teneurs en métaux réellement dissous que l'on obtient à partir de l'analyse du filtrat obtenu après l'ultrafiltration. Par différence [dans le cas où elle est significative (~ 5 %)], on peut alors accéder aux teneurs des éléments dans la fraction colloïdale, c'est-à-dire dans les particules en suspension dans l'eau interstitielle ayant des tailles comprises ici, entre 10000 Dalton (ce qui correspond à quelques nanomètres) et 450 nm.

14 échantillons sédimentaires issus du site "Authie amont" ont été prélevés en novembre 1999 et mai 2000 à des profondeurs comprises entre 0 et 20 cm. Nous avons pu mettre en évidence que les métaux étudiés suivent un comportement généralement similaires à ceux de la Seine (voir *tableau IV-5*) sans avoir un comportement corrélé avec la profondeur.

	15/11/99	09/05/00
	fraction colloïdale (%)	
Al	< 5	< 5
Ca	< 5	< 5
Fe	8-100 (artefact)	26-91 (artefact)
K	< 5	< 5
Mg	< 5	< 5
Mn	< 5	0-11
P	0-25	50-90
Si	0-12	5-12
Sr	< 5	< 5

Tableau IV-6 : Concentrations (en %) des éléments Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Si et Sr présents dans la fraction colloïdale (ici comprise entre 10000 Da et 0,45 µm) des eaux interstitielles extraites de sédiments amont de l'estuaire de l'Authie prélevés le 15/11/99 et le 09/05/00. Pour le fer, l'**artefact** est dû à la précipitation du Fe(II) et/ou du Fe(III) pendant le traitement de l'échantillon (voir paragraphe précédent).

Ainsi, seuls le phosphore, le silicium et dans une moindre mesure le manganèse sont significativement présents dans la fraction colloïdale des eaux interstitielles de nos sédiments. Notons que les variations importantes des teneurs en phosphore dans la fraction colloïdale peuvent s'expliquer par le fait que ce métal est un élément constitutif de la matière organique dont la concentration et la composition peuvent évoluer en fonction des saisons et de l'activité bactérienne (dans nos eaux interstitielles, les teneurs en carbone organique dissous sont comprises entre 15 et 80 mg C_{org}.dm⁻³). Ainsi, lors des calculs d'équilibres concernant les phosphates, nos résultats et ceux issus de la littérature sont généralement plus dispersés car

nous avons supposé que le phosphore est principalement sous forme minéral et contenu dans la fraction "dissous vrai", ce qui n'est visiblement pas toujours le cas.

C-IV-4. Caractérisation granulométrique de la fraction colloïdale

Une caractérisation physico-chimique du matériel colloïdal présent dans les eaux interstitielles a également été réalisée à l'aide de la granulométrie laser (par diffusion de la lumière en mode dynamique). Cette technique permet de mesurer à partir de la diffusion de la lumière par les particules leur coefficient de diffusion. En supposant que les particules soient sphériques, il est alors possible, en utilisant la loi de Stokes, d'en déduire le diamètre apparent des particules dans les eaux interstitielles filtrées à 0,45 μm .

Le granulomètre utilisé est le système 4700 PCS de Malvern (*Fig. IV-12*). Il est composé d'une source lumineuse (laser d'argon émettant à une longueur d'onde de 532 nm), d'une cellule de mesure fermée dans laquelle sont introduits 3-4 millilitres d'échantillon (cette manipulation se fait sous azote) et d'un détecteur permettant d'enregistrer la lumière diffusée par les particules en solution.

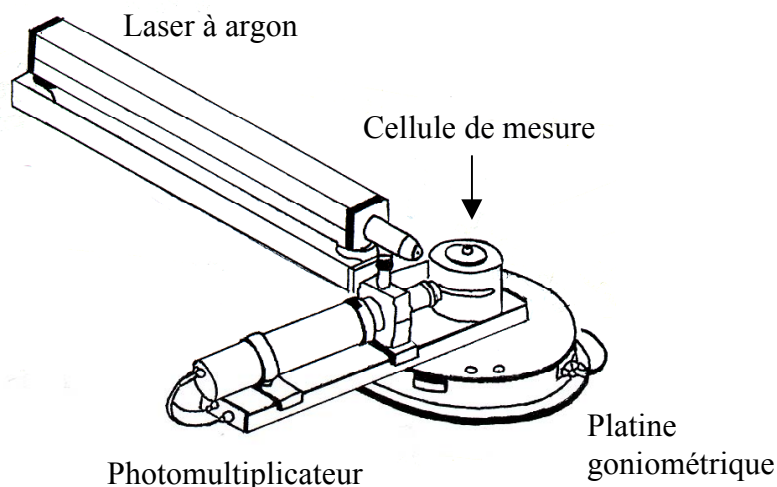


Figure IV-12 : Système PCS 4700 de Malvern : appareil granulométrique permettant de mesurer la taille de particules comprises entre quelques nanomètres et 1 μm (la partie informatique n'a pas été représentée).

Nous avons pu constater que la distribution en taille des colloïdes dans les eaux interstitielles de nos sédiments varie peu et est caractérisée par deux populations distinctes (*Fig. IV-13*).

La première population, majoritaire en nombre, est située vers 150-200 nm ce qui peut correspondre à de grosses molécules organiques comme des acides humiques et/ou à des

argiles. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé un acide humique commercial (Fluka) ainsi qu'une suspension d'argiles (isolés de nos sédiments par la méthode décrite au chapitre III, p. 72) et nous avons montré que ces composés ont des diamètres apparents de l'ordre de 200 nm (*Fig. IV-13*).

La seconde population de micro-particules détectées regroupe celles de tailles plus grosses, de l'ordre de 350 nm. Elles peuvent être attribuées à des minéraux en cours de formation et/ou en dissolution comme les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse (*Fig. IV-13*).

Cependant, étant donné l'évolution rapide de cette seconde population au cours du temps, l'analyse semi-quantitative des pourcentages des différentes classes de particule (à partir des intensités diffusées) n'est pas réalisable.

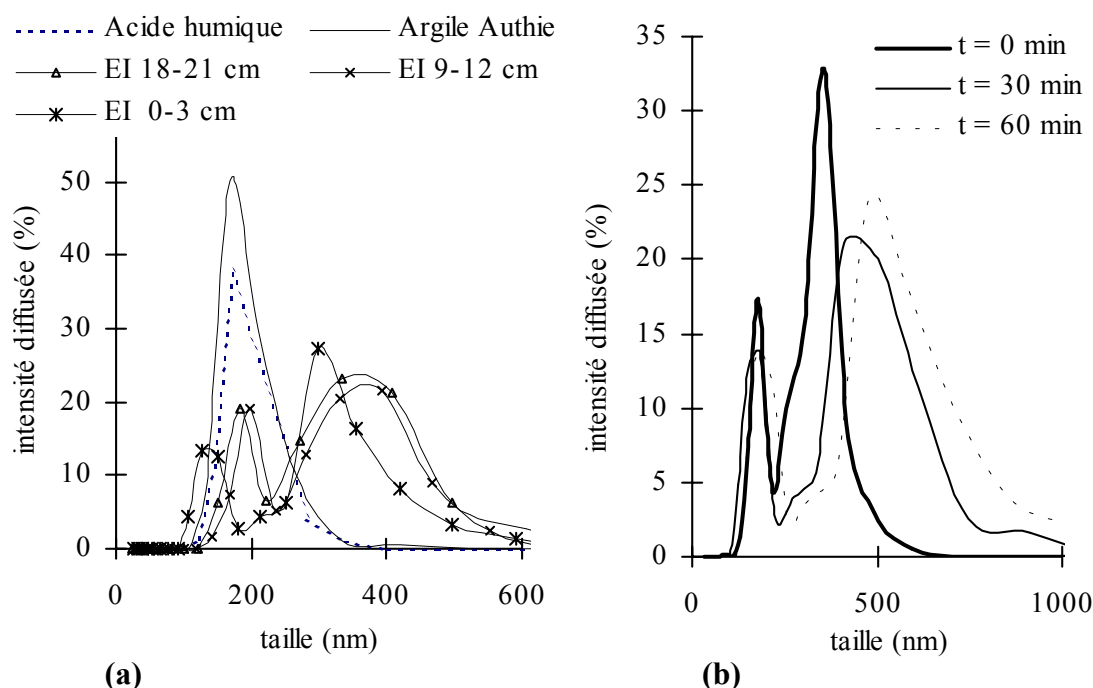


Figure IV-13 : courbes granulométriques : (a) d'un acide humique commercial, d'argiles extraits d'un sédiment de l'estuaire de l'Authie et de trois eaux interstitielles issues de sédiments du site "Authie amont" à des profondeurs différentes (0-3 cm, 9-12 cm et 18-21 cm) ; (b) d'une eau interstitielle d'un sédiment de l'Authie juste après son extraction par centrifugation et sa filtration (sur un filtre de porosité de 0,45 μm), puis après 30 et 60 minutes de repos.

Enfin, nous avons mis en évidence l'instabilité de la phase liquide lorsque celle-ci est séparée du reste du sédiment. La *figure IV-13* rassemble les courbes granulométriques d'une eau interstitielle analysée juste après son extraction, puis après une attente de 30 minutes et de

60 minutes (toujours à l'abri de l'oxygène). Nous avons constaté que les colloïdes de faibles tailles, supposés être ici des constituants organiques et/ou des aluminosilicates, sont peu influencés par la séparation des phases liquide et solide alors que d'autres particules minérales de tailles plus importantes tendent à flocculer avec le temps comme les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Cette dernière classe de particules est donc à considérer avec beaucoup de précautions car elle se forme peut-être en partie à la suite de la séparation des phases liquide et solide.

C-IV-5. Conclusion

En résumé, la fraction colloïdale dans les eaux interstitielles de nos sédiments est constituée principalement de particules de diamètre apparent d'environ 150-200 nm. L'aluminium, le silicium, le manganèse et le phosphore sont les éléments dont une fraction non négligeable de leur concentration totale peuvent prendre part à la constitution de ces micro-particules colloïdales (en plus du carbone organique dissous constitutif des acides humiques et fulviques). Le fer, très sensible aux variations du pH et du potentiel d'oxydoréduction du milieu, est un élément à part car il semble s'oxyder et précipiter lors du traitement des échantillons. Il est ainsi possible de prévoir la formation de colloïdes de fer lorsque le sédiment est remis en suspension par des courants de marées et/ou par une activité benthique importante. Par ailleurs, le phosphore et probablement le fer sont deux éléments qui, dans la fraction inférieure à 0,45 μm de l'eau interstitielles, ne sont pas forcément majoritairement sous forme "dissous vrai". Cette constatation implique un facteur d'erreur dans les calculs d'équilibres thermodynamiques mettant en jeu le fer et le phosphore.

Enfin, l'analyse des colloïdes par microscopie électronique à balayage a été entreprise pour obtenir des informations plus précises sur la nature et la morphologie de ces particules. Néanmoins, le colmatage rapide des membranes (membranes Millipore type VC ; diamètre : 25 mm ; porosité : 0,1 μm) et l'évolution des eaux interstitielles pendant l'étape de filtration (volumes filtrés sous azote par pression : de 0,5 à 10 ml ; temps de filtration : de 1 à 10 min) n'ont pas permis d'en déduire, à partir des observations microscopiques, des conclusions significatives et reproductibles.

D. DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE DU SOUFRE

D-I. Carotte "Authie amont"

La dynamique sédimentaire du soufre est, comme nous l'avons vu précédemment, fonction d'un certain nombre de paramètres biologiques, comme l'activité des bactéries sulfato-réductrices, et de paramètres chimiques comme la concentration en sulfate, le potentiel d'oxydoréduction et la disponibilité du fer.

Les teneurs en **AVS** sont très faibles en surface de la colonne sédimentaire, augmentent progressivement avec la profondeur sur les sept premiers centimètres (jusqu'à environ 700 mg S.kg^{-1}) puis oscillent ensuite entre 400 et 700 mg S.kg^{-1} jusqu'à -23 cm (*Fig. IV-14*). Les teneurs en **CRS** sont, pour leur part, caractérisées par des concentrations importantes dès la surface (environ 730 mg S.kg^{-1} à -1 cm) et un palier est ensuite observé à partir de -7 cm à environ $1000 \text{ mg S.kg}^{-1}$. Ces deux profils confirment l'importance des phénomènes de sulfuration en surface du sédiment [les valeurs du degré de sulfuration (**DOS**) doublent d'ailleurs sur les sept premiers centimètres (*Fig. IV-14*)]. Cependant, les sulfurations des sédiments "Authie amont" et "Seine aval" sont un peu moins marquées que dans les sédiments "Authie aval".

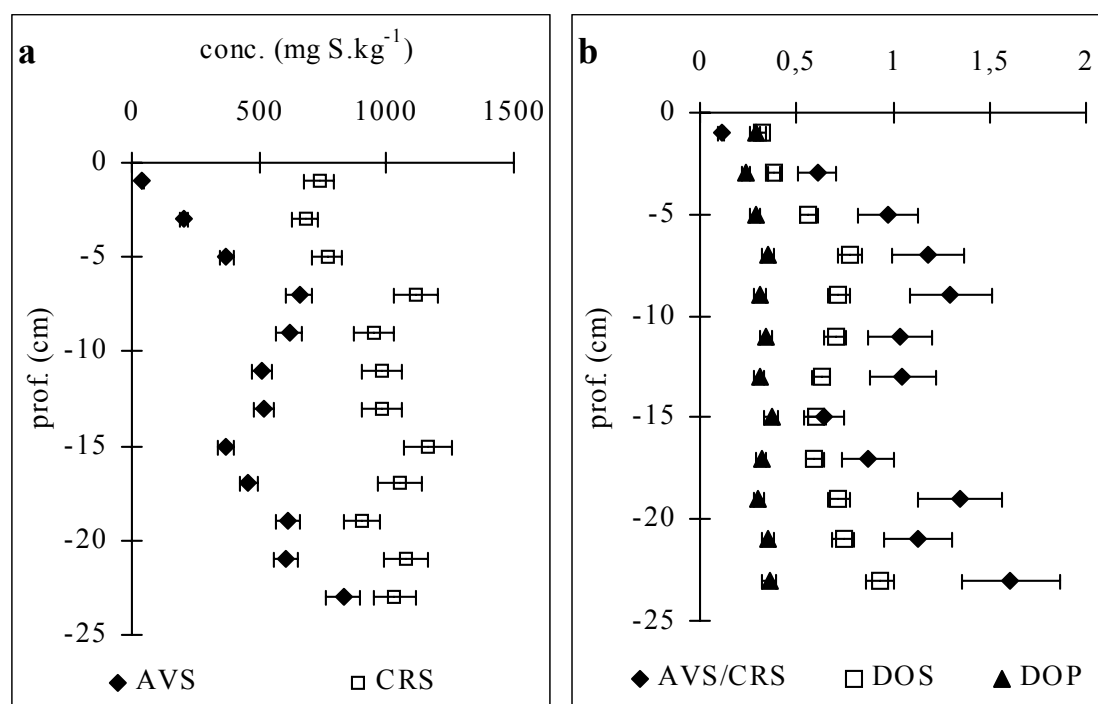


Figure IV-14 : Profils dans les sédiments "Authie amont" des teneurs en **AVS** et en **CRS** (a) ; et des rapports **AVS/CRS**, **DOS** et **DOP** (b).

La présence importante et relativement constante des **CRS** dans le haut de la carotte sédimentaire ($\sim 700 \text{ mg S.kg}^{-1}$ sur les cinq premiers centimètres) peut s'expliquer par : (i) une conversion progressive des **AVS** en **CRS** au cours du temps due à des valeurs importantes du potentiel d'oxydoréduction (voir chapitre II, p. 61) ; et (ii) une activité de ^7Be constante sur les 5 premiers centimètres ($\sim 20 \text{ Bq.kg}^{-1}$) qui témoigne d'une certaine homogénéité du sédiment en surface. Néanmoins, nous observons une augmentation des quantités d'**AVS** avec la profondeur, qui semble être étroitement liée au potentiel d'oxydoréduction du milieu sédimentaire. Cette augmentation, qui a lieu sur les premiers centimètres, n'est pas en contradiction avec le mélange sédimentaire de surface évoqué précédemment. En effet, nous pensons que les cinétiques de perturbation par bioturbation et bioirrigation sont plus lentes que celles des réactions oxydoréductrices. Les profils du fer et du manganèse renforcent d'ailleurs cette hypothèse car, comme nous l'avons vu au paragraphe C-I (p. 116), leurs concentrations évoluent fortement dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Enfin, l'augmentation de la stabilité des **AVS** observée sur la carotte "Authie aval" en fonction de la profondeur semble se confirmer pour les sédiments issus de l'amont de l'estuaire de l'Authie. Le rapport **AVS/CRS** est en effet multiplié par 10 sur les huit premiers centimètres de la colonne sédimentaire (*Fig. IV-14*).

Les teneurs en soufre réduit dans les eaux interstitielles de la carotte "Authie amont" (*Fig. IV-9*, p. 117) ont été mesurées par redissolution cathodique sur goutte de mercure pendante (voir Chapitre II, p. 46). Il apparaît clairement que le soufre réduit est ici à des concentrations 10 à 100 fois plus faibles que dans la baie d'Authie et le profil n'indique qu'une légère augmentation des teneurs jusqu'à 15 cm (à cette profondeur, on trouve $[\text{S}]_{\text{red}} = 271 \text{ nM}$) avant une diminution progressive jusqu'en bas de la carotte ($[\text{S}]_{\text{red}} = 103 \text{ nM}$ à 23 cm de profondeur). Ces faibles teneurs semblent être liées à une activité bactérienne moins intense, comme le montre la quantité de soufre réduit total dans les sédiments "Authie amont" par rapport aux sédiments "Authie aval" : en moyenne on observe des teneurs 30 % plus faibles sur l'ensemble de la carotte sédimentaire. Cette diminution de l'activité bactérienne peut-être due à la quantité moindre de sulfate (environ 25 fois plus faible en amont qu'en aval), ainsi qu'à la nature de la matière organique. En effet, si les quantités de carbone organique sont comparables sur les deux sites de l'estuaire de l'Authie, la matière organique d'origine terrigène est généralement plus détritique et donc moins biodégradable par les bactéries. Signalons par ailleurs que l'activité bactérienne est également étroitement liée à la température du milieu, mais nos prélèvements sur les deux sites de l'estuaire de

l'Authie ont été effectués au mois de novembre. En conséquence, l'effet saisonnier ne doit pas être pris en compte dans l'interprétation des phénomènes biogéochimiques mis en jeu dans nos sédiments.

Enfin, la présence de fortes teneurs en fer dans les eaux interstitielles de surface (jusqu'à $235 \mu\text{mol.dm}^{-3}$) et les valeurs du potentiel d'oxydoréduction plus élevées en amont de l'estuaire de l'Authie qu'en aval (l'écart est souvent supérieur à 100 mV) contribuent également à maintenir les sulfures solubles à des faibles niveaux de concentration.

D-II. Carotte "Seine aval"

De la même façon, nous avons analysé le comportement du soufre minéral réduit dans les sédiments de la vasière nord de la Seine.

Les teneurs en **AVS** sont faibles à la surface du sédiment (mise à part une concentration importante mesurée à -3 cm) et augmentent progressivement avec la profondeur pour atteindre près de $1000 \text{ mg S.kg}^{-1}$ à 23 cm de profondeur (*Fig. IV-15*, p. 136). Les **CRS** sont quant à eux toujours présents en quantités assez fortes, ces dernières étant comprises entre 800 et $1900 \text{ mg S.kg}^{-1}$. On observe globalement une augmentation des teneurs en **CRS** jusqu'à -15 cm avant une certaine stabilisation jusqu'en bas de la carotte (*Fig. IV-15*). Nous avons donc une pyritization qui semble s'opérer efficacement dans notre carotte, très certainement au dépend des **AVS**, moins stabilisés, du fait des valeurs du potentiel d'oxydoréduction élevées, par rapport à celles mesurées dans les sédiments "Authie aval". Néanmoins, il semble que les **AVS** deviennent moins réactifs avec le temps et/ou moins sujet à l'oxydation en profondeur ce qui expliquerait leurs teneurs élevées en bas de carotte. Par ailleurs, on peut remarquer que les **DOP** sont souvent plus faibles qu'en baie d'Authie malgré des teneurs en **CRS** plus importantes. En fait, la Seine est un site très riche en fer ce qui contribue à diminuer les valeurs du **DOP** (*Fig. IV-15*). Notons que les teneurs en **CRS** supérieures à $1000 \text{ mg S.kg}^{-1}$ en surface de la carotte Seine tendent à prouver que la pyrite n'est pas uniquement formée au cours de la diagenèse précoce dans la colonne sédimentaire étudiée mais qu'une partie est certainement apportée par les dépôts de particules issues notamment de sédiments remis en suspension. Il est enfin nécessaire de rappeler que les valeurs du **DOS** sont à prendre ici avec une certaine précaution. En effet, lorsque le rapport SEM/AVS est proche ou supérieur à l'unité (ce qui est le cas aux profondeurs comprises entre -7 et -11 cm), il devient difficile de supposer que les sulfures soient uniquement associés au fer. En effet,

d'autres sulfures plus stables comme CdS, CuS, PbS et ZnS ne sont alors plus toujours négligeables par rapport à FeS.

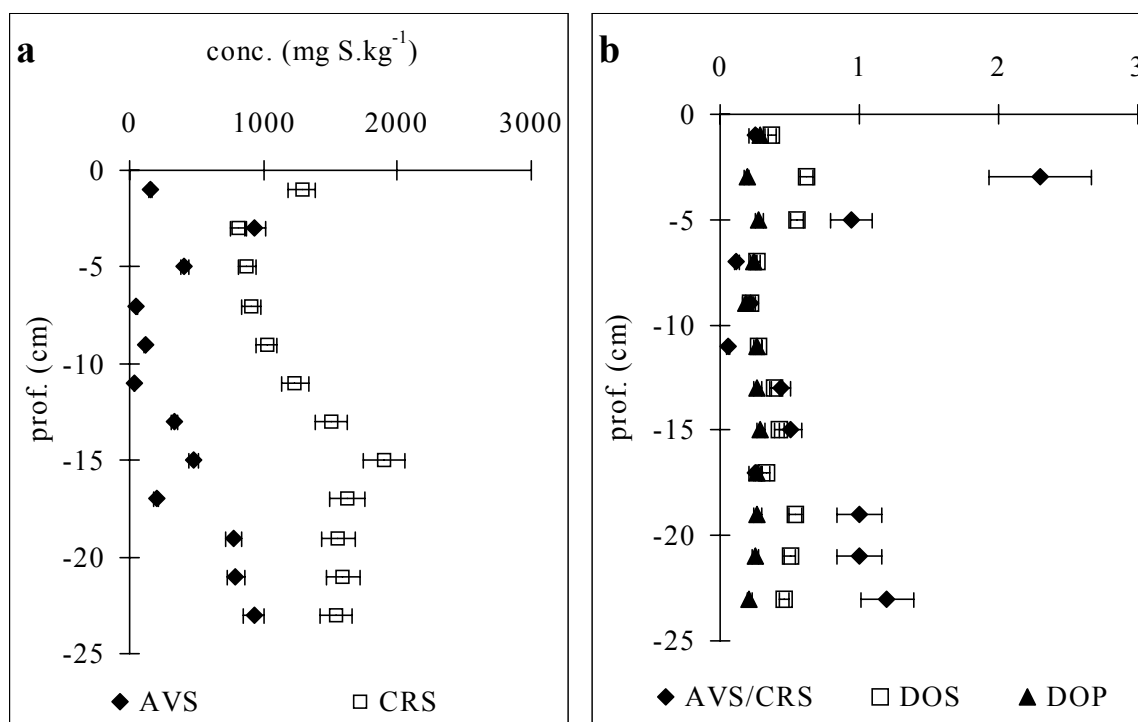


Figure IV-15 : Profils dans les sédiments "Seine aval" des teneurs en AVS et en CRS (a) ; et des rapports AVS/CRS, DOS et DOP (b).

Les teneurs en sulfate dans les eaux interstitielles de la carotte "Seine aval" (Fig. IV-10, p. 119) restent constantes en fonction de la profondeur (contrairement à celles du site "Authie aval", où une diminution importante en sulfate est observée). Lorsque l'on effectue le rapport $(\text{Na}/\text{SO}_4)_{\text{aq}}$ sur ces deux sites, il apparaît que, dans le cas de l'Authie, ce rapport passe de 0,07 en surface à 0,014 à -23 cm alors que sur la Seine, le rapport reste constant à environ 0,018. Ceci met en évidence d'une part l'existence de la réduction des sulfates en Seine (en plus du fait que la somme AVS + CRS soit toujours supérieure à 950 mg S.kg⁻¹), et d'autre part un phénomène de diffusion au sein de la colonne sédimentaire en Seine beaucoup plus important que dans la baie d'Authie, qui peut être du par exemple à une plus grande bioirrigation.

Les teneurs en sulfure dissous dans les eaux interstitielles de la carotte "Seine aval" sont les plus faibles des trois sites (< 150 nM quelle que soit la profondeur). En fait, les quantités importantes de fer sédimentaire mesurées sur ce site confèrent aux eaux interstitielles des concentrations importantes en fer ferreux (voir figure IV-10, p. 119) et il est donc cohérent de ne trouver que peu de sulfures dissous. De plus, les fortes valeurs du potentiel

d'oxydoréduction ont tendance, comme pour le site "Authie amont", à oxyder les sulfures générés par les bactéries sulfato-réductrices.

D-III. Pyritization des métaux présents à l'état de traces (Billon et al., 2001c)

Bien qu'étant une phase minoritaire au sein du sédiment (souvent inférieure à 1 %), la pyrite se comporte comme un puits important pour certains métaux présents à l'état de traces et contrôle en partie leur biodisponibilité (Huerta Diaz et Morse, 1990 ; Huerta Diaz et al., 1998 ; Morse et Luther III, 1999). Le **DTMP** (voir p. 44) étant le rapport entre la quantité d'un métal lié à la pyrite et la somme des concentrations de ce même métal dans la pyrite et dans la fraction réactive (c'est-à-dire la partie extraite par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire), il apparaît que, plus le **DTMP** d'un métal est important, moins celui-ci est susceptible d'être remis en solution et donc d'être assimilé par des organismes vivants. Des études détaillées sur les mécanismes d'incorporation de certains métaux présents à l'état de traces dans la pyrite (Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Pb...) ont été récemment publiées par Huerta Diaz et al. (1998) ainsi que par Morse et Luther III (1999). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la pyritization du cadmium, du cuivre, du manganèse, du nickel, du plomb et du zinc dans l'estuaire de l'Authie. Deux sédiments de l'estuaire de la Seine ont également été analysés à titre de comparaison.

Nous avons tout d'abord extrait la pyrite en utilisant le protocole détaillé au chapitre II (p. 56) dont nous allons rapidement rappeler les principales étapes : la pyrite (phase dense de densité ~ 5) est tout d'abord séparée du reste du sédiment par densité, en utilisant le tétrabromoéthane (de densité égale à 3,0) ; elle est ensuite lavée successivement à l'acide chlorhydrique puis à l'acide fluorhydrique avant d'être minéralisée dans une solution d'acide nitrique concentré. Les teneurs en fer, en manganèse et en zinc présents dans cette solution ont été dosées par ICP-AES tandis que les teneurs en nickel, en cuivre, en plomb et en cadmium ont été évaluées par GFAAS-ZC. D'autre part, connaissant les concentrations de ces métaux dans la fraction réactive et les teneurs en **CRS** dans les sédiments, il est alors possible de calculer les **DTMP** pour les différents métaux envisagés.

Les résultats de notre étude (*figure IV-16*, p. 138) indiquent que, pour la baie d'Authie, le manganèse et le plomb sont efficacement pyritisés ($20 < \text{DTMP-Mn} < 48$ et $22 < \text{DTMP-Pb} < 51$) tandis que le cuivre, le zinc et le nickel le sont environ deux fois moins.

Enfin, le cadmium est faiblement présent dans la pyrite (généralement DTMP-Cd est inférieur à 5 %). Globalement, nous trouvons le classement suivant par ordre décroissant des valeurs de **DTMP** : $Mn > Pb \gg Cu \cong Zn > Ni \gg Cd$ [pour le manganèse, le zinc et le cadmium, des classements similaires ont d'ailleurs déjà été observés (Huerta Diaz et Morse, 1990 ; Morse et Luther III, 1999)].

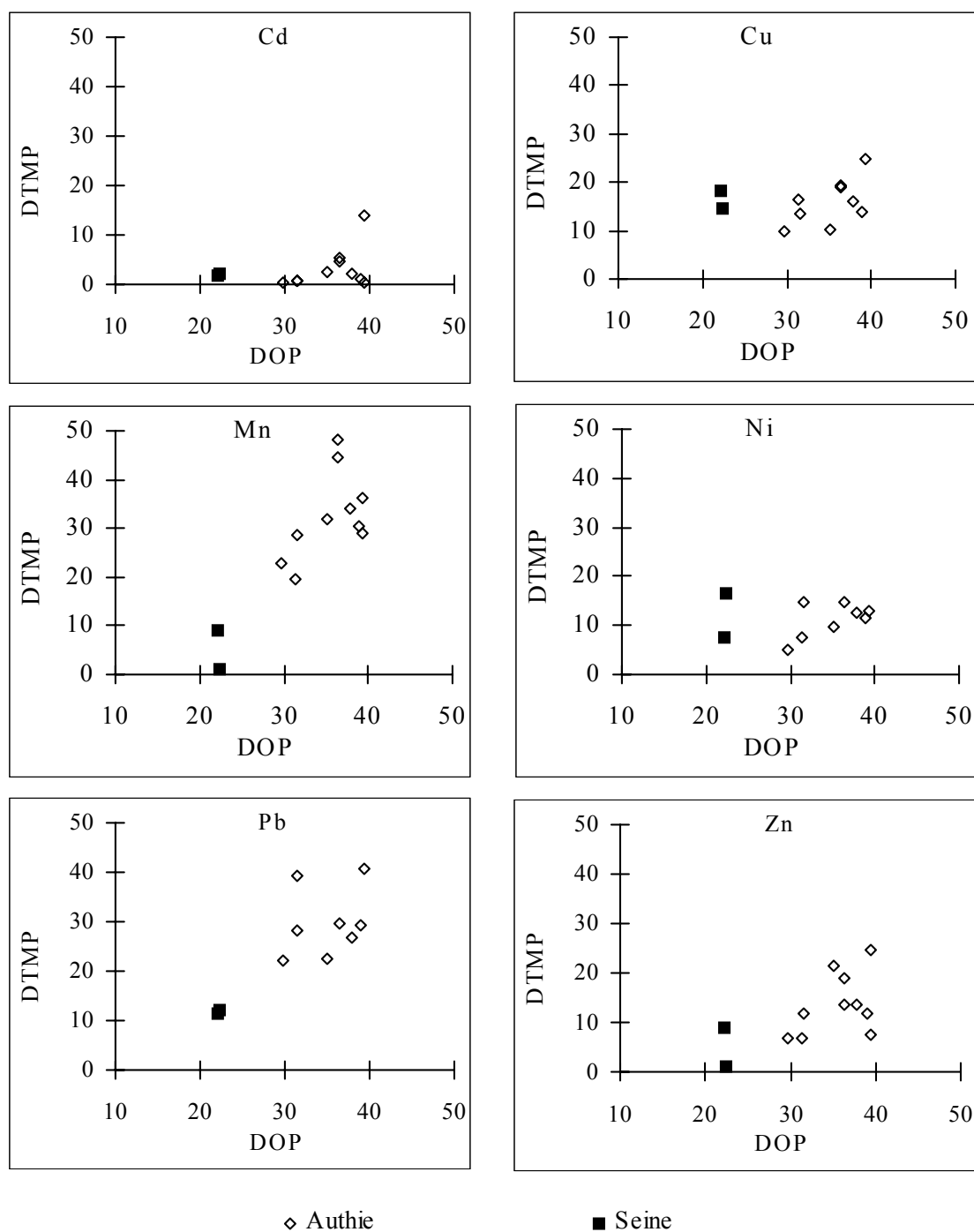


Figure IV-16 : DTMP de Cd, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn en fonction du DOP, dans la baie d'Authie et dans l'estuaire de la Seine.

Par ailleurs, la *figure IV-16* indique que, pour la baie d'Authie et la vasière nord de la Seine, le zinc, le manganèse et le plomb sont d'autant plus pyritisés que le **DOP** est important alors que les **DTMP** de Cu, Ni et Cd semblent être indépendants du **DOP** (tout du moins lorsque celui-ci est compris entre 20 et 40 %). Ceci peut être dû : (i) aux cinétiques des réactions entre les sulfures et les métaux car certaines réactions de pyritization se font plus lentement que d'autres (Morse et Luther III, 1999) ; et (ii) aux particularités de chaque métal. Par exemple, le cuivre présent à l'état d'oxydation +I et +II dans les sédiments anoxiques forme des complexes très stables et extrêmement variés avec la matière organique et les sulfures, ce qui peut empêcher le cuivre d'être pyritisé alors que le **DOP** augmente.

Afin de mieux interpréter l'affinité plus ou moins grande des métaux présents à l'état de traces vis-à-vis de la pyrite, nous avons pris en considération les études thermodynamiques que nous avons précédemment décrites (Chapitre III, p. 90-98 et Chapitre IV, p. 123).

Pour le manganèse, nous pensons que sa bonne incorporation dans la pyrite est facilitée par : (i) l'absence de MnS en tant que phase pure au profit de solutions solides dans les sulfures de fer (comme le montrent les calculs thermodynamiques) ; et (ii) la présence d'une solution solide $Mn_xCa_{1-x}CO_3$ qui est généralement considérée par les géochimistes comme une source, mais également un réservoir de manganèse(II) pour l'eau interstitielle (Taylor et Price, 1983 ; Thomson et al., 1986 ; Middelburg et al., 1987 ; Burdige, 1993). Ce manganèse, facilement disponible peut alors s'adsorber et/ou co-précipiter avec les sulfures de fer (Arakaki et Morse, 1993) qui pyritisent par la suite progressivement avec le temps.

Par opposition, le cuivre, le zinc, le nickel et surtout le cadmium ont des faibles valeurs de **DTMP** en fonction du **DOP** ce qui indique une faible association entre ces métaux et les phases pyritiques sédimentaires. Cette observation peut s'expliquer par le comportement de Cu, Zn, et Cd vis-à-vis des sulfures. En effet, ces trois métaux ont tendance à former des phases pures [CuS, ZnS et CdS (voir chapitre III, p. 97)] et ne s'insèrent donc que difficilement dans les sulfures de fer en général et dans la pyrite en particulier. Il faut de plus évoquer un problème d'extraction du cuivre et du nickel dont il est difficile de s'affranchir. En effet, l'attaque de CuS, Cu₂S, NiS, Ni₃S₂ et NiS₂ sédimentaires, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire, n'est pas quantitative (Cooper et Morse, 1998). De ce fait, lorsque l'on attaque un sédiment anoxique, les sulfures solubilisés peuvent réagir avec le cuivre et le nickel libérés (au cours du premier chapitre, nous avons évoqué ce problème pour

le cuivre lors des attaques de la fraction réactive, voir p. 24). Ainsi, les valeurs de **DTMP** calculées pour le cuivre et le nickel sont certainement surestimées.

Enfin, le plomb semble avoir ici un comportement particulier : malgré sa grande affinité pour le soufre qui l'amène à former une phase discrète PbS dans les sédiments anoxiques, il s'insère également fortement dans la pyrite.

Une part importante de ce travail a été consacrée à l'étude du soufre minéral dans les phases liquide (sulfure, sulfate...) et solide (**AVS** et **CRS**), ainsi qu'à ses interactions avec des éléments majeurs comme le fer et certains métaux présents à l'état de traces tels que le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc. Nous allons, pour finir, examiner l'élément soufre lié à la matière organique particulaire et plus particulièrement aux acides humiques, en surface et en bas des carottes prélevées dans l'estuaire de la Seine et en aval de l'estuaire de d'Authie.

D-IV. Etude du soufre dans les substances humiques sédimentaires

Le rôle de la matière organique soufrée dans les cycles des métaux présents à l'état de traces n'est pas bien cerné en raison de la grande diversité des composés organiques (thiols, disulfures, sulfonates, polysulfures organiques, ...) (Howarth et al., 1992). Nous avons donc entrepris, en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse de Lille I, une étude par spectroscopie de photoélectrons (**XPS**) dans le but de déterminer les pourcentages et les degrés d'oxydation du soufre au sein des composés humiques sédimentaires.

D-IV-1. Principe de l'analyse XPS

Le principe de l'analyse **XPS** est basé sur l'effet photoélectrique induit par un rayonnement X. Tout électron dont l'énergie de liaison E_B est inférieure à l'énergie du photon incident $h\nu$ peut être éjecté avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - E_B$. L'analyse de la dispersion en énergie de ces photoélectrons permet l'identification des éléments émetteurs (tous les éléments peuvent être analysés sauf H et He) ainsi que leur état chimique (degré d'oxydation, état de coordination, nature des liaisons). L'information collectée par **XPS** sur le matériel sédimentaire ne correspond qu'aux premières couches atomiques de la surface de l'échantillon sur une profondeur inférieure à 10 nm.

L'ensemble des composés organique sédimentaire étant présent dans nos sédiments en faible quantité, de l'ordre du pour cent dans la fraction fine, la détermination par analyse **XPS** des quantités de soufre organique ne peut se faire directement sur du sédiment brut. Ceci explique pourquoi la matière organique et en particulier les acides humiques ont été extraits sous atmosphère inerte à partir du protocole proposé par Urban et ses collaborateurs (1999) : le sédiment a tout d'abord été lavé trois fois à l'acétone pour éliminer le soufre élémentaire, qui pourrait réagir avec la matière organique en milieu basique. Les acides humiques ont été ensuite extraits par une solution de soude à $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ pendant 24 heures sous agitation, avant d'être précipités en milieu acide puis déposés sur des filtres en fibre de verre préalablement calcinés à 450°C pendant 24 heures, afin d'éliminer toutes traces de matières organiques résiduelles sur ces filtres. Les spectres **XPS** ont été obtenus sur un spectromètre Vacuum Generators ESCALAB 220XL*. La source de rayons X monochromatique ($\text{Al}_{K\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) a été utilisée sous faible puissance ($10 \text{ kV} - 10 \text{ mA}$). La surface analysée a un diamètre d'environ $250 \mu\text{m}$ et l'analyseur travaille avec une énergie de passage fixée à 30 eV . Les photoélectrons sont collectés dans le mode électromagnétique et l'effet de charge est compensé par un flux d'électrons de basse énergie (6 eV). Le spectromètre est initialement calibré en utilisant les positions des pics d'énergie de liaison de $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ ($932,7 \text{ eV}$), de $\text{Ag}_{3d_{5/2}}$ ($368,3 \text{ eV}$) et de Au_{4f} (84 eV). Pour la calibration interne, la raie de C_{1s} (285 eV) sert de référence. Enfin, pendant l'analyse, la pression résiduelle est de l'ordre de 10^{-7} Pa .

L'utilisation du logiciel VG-Eclipse nous a permis de déterminer les stœchiométries atomiques à partir de la relation suivante (*équation IV-2*) :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} \cdot \frac{K_{Bj}}{K_{Ai}} \quad \text{IV - 2}$$

où n_A/n_B représente le rapport des nombres de mole des éléments A et B dans l'échantillon ; I_{Ai} et I_{Bj} sont respectivement les intensités des photopics i et j des éléments A et B ; et K_{Ai} et K_{Bj} sont des grandeurs fonctions de la section efficace respectivement des éléments A et B, du libre parcours inélastique et du facteur de transmission de l'analyseur (l'efficacité du détecteur est ici considérée comme

*Cet appareil a été financé par le CNRS, le FEDER, le Ministère de la Recherche, et la Région Nord Pas-de-Calais.

constante). L'utilisation de ce logiciel permet donc d'estimer les rapports atomiques avec une incertitude de 10 %.

D-IV-2. Résultats

Les compositions élémentaires des acides humiques extraits des sédiments "Authie aval" et "Seine aval" (aux profondeurs 1-5 cm et 19-22 cm) déterminées par analyses **XPS**, sont regroupées dans le *tableau IV-7* et les paramètres **XPS** mesurés sur les niveaux électroniques C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p} sont présentés dans le *tableau IV-8*.

site de prélèvement	profondeur (cm)	pourcentage atomique			
		C	O	N	S
"Authie aval" (10/11/98)	1-5	81 ± 8	16 ± 2	1,0 ± 0,1	2,1 ± 0,3
	19-22	74 ± 8	21 ± 2	1,3 ± 0,1	3,7 ± 0,3
"Seine aval" (25/05/99)	1-5	81 ± 8	15 ± 2	1,0 ± 0,1	2,8 ± 0,3
	19-22	71 ± 8	26 ± 3	0,7 ± 0,1	1,7 ± 0,3

Tableau IV-7 : Compositions élémentaires (déterminées par analyses **XPS** et basées sur 3 réplicats) des acides humiques extraits des sédiments anoxiques de la baie d'Authie et de l'estuaire de la Seine.

site de prélèvement	prof. (cm)	C _{1s} ^a	O _{1s} ^a	N _{1s} ^a		S _{2p} ^a	
				AOP	AAO	SOR	SOO
"Authie aval" (10/11/98)	1-5	285,0 <1,3> ^c	532,1 <2,1> ^c	402,0 <1,7> ^c	400,3 <1,7> ^c	~ 169,5	~ 164,5
	19-22	285,0 <1,2> ^c	532,2 <1,5> ^c	402,2 <1,6> ^c	400,5 <1,5> ^c	~ 170	~ 164,5
"Seine aval" (25/05/99)	1-5	285,0 <1,1> ^c	532,4 <1,7> ^c	402,2 <1,6> ^c	400,3 <1,6> ^c	~ 169	~ 164
	19-22	285,0 <1,4> ^c	532,7 <2,0> ^c	401,9 <1,9> ^c	399,8 <1,9> ^c	~ 169	~ 164

site de prélèvement	prof. (cm)	(O/C) _{XPS} ^b	(N/C) _{XPS} ^b	(S/C) _{XPS} ^b	SOR (% de S total)	SOO (% de S total)
"Authie aval" (10/11/98)	1-5	19,9.10 ⁻²	1,31.10 ⁻²	2,61.10 ⁻²	22	78
	19-22	26,5.10 ⁻²	1,90.10 ⁻²	5,20.10 ⁻²	17	83
"Seine aval" (25/05/99)	1-5	18,2.10 ⁻²	1,24.10 ⁻²	3,54.10 ⁻²	9	91
	19-22	36,8.10 ⁻²	0,91.10 ⁻²	2,36.10 ⁻²	25	75

^a Les positions des photopics de C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p} sont évaluées à partir de la position du photopic de C_{1s} qui est situé à 285 eV.

^b Rapports atomiques déterminés par **XPS**.

^c < > représente la largeur du pic à mi-hauteur en eV.

Tableau IV-8 : Energies de liaison (en eV) des niveaux atomiques C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p} et des rapports atomiques pour les sites aval de la baie d'Authie et de l'estuaire de la Seine. **Abbréviation** : **SOR**, soufre organique réduit ; **SOO**, soufre organique oxydé ; **AOP**, azote organique protoné (chargé positivement) ; **AAO**, autre forme d'azote organique (amines, amides...).

L'élément majeur des acides humiques sédimentaires est bien sûr le carbone (71-82 % at.) ; le pourcentage d'oxygène évolue quant à lui entre 14 et 27 % at., alors que l'azote (0,7-1,3 % at.) et le soufre (1,7-3,7 % at.) apparaissent comme des constituants mineurs. La *figure IV-17* (p. 144) donne un exemple de spectres **XPS** montrant les niveaux électroniques C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p}. Chaque spectre C_{1s} montre un pic important (largeur à mi-hauteur : $1,2 \pm 0,1$ eV) à une énergie de liaison de $285,0 \pm 0,1$ eV accompagné par un faible signal aux énergies de liaison plus élevées. Cette observation permet de confirmer l'existence de groupes fonctionnels, et en particulier de carbones oxydés, dans les acides humiques tels que C-O, O=C=O, C-N, C-S... Les spectres O_{1s} (*Fig. IV-17*) sont caractérisés par des pics d'énergie de liaison moyenne de $532,4 \pm 0,3$ eV avec des largeurs à mi-hauteur comprises entre 1,7-2,0 eV, sans épaulement particulier. Cependant, les données **XPS** concernant l'oxygène n'ont pas été prises en considération dans la composition des acides humiques sédimentaires car cet élément est présent dans la composition du filtre sur lequel le dépôt de matière organique a été fait.

Des informations intéressantes ont en plus été obtenues sur la composition des acides humiques sédimentaires à partir de l'étude détaillée des spectres des photopics S_{2p} et N_{1s} (*Fig. IV-18 et IV-19*, p. 145).

D-IV-3. Interprétation des spectres S_{2p}

Les spectres du niveau S_{2p} peuvent être décomposés en la somme de deux pics : (i) le premier se situe dans la gamme des énergies de faible liaison (162-166 eV) ; et (ii) le second à des énergies de liaison plus élevées (166-171 eV). Ces résultats ont été obtenus à partir de simulations entreprises sur le pic S_{2p} par combinaison de pics supposés de forme Lorentz-Gauss (30 % - 70 %). Leurs caractéristiques (largeurs à mi-hauteur des deux pics S_{2p1}-S_{2p3} ainsi que le rapport de leurs hauteurs) sont reportées dans le *tableau IV-9*, p. 146. Nous pouvons constater que deux ou trois formes de soufre peuvent être impliquées dans ces acides humiques (*tableau IV-9 et figure IV-18*).

L'attribution des photopics observés pour des composés organiques soufrés a fait l'objet d'un nombre important d'études (Lindberg et al., 1970 ; Kelemen et al., 1990a ; Kelemen et al., 1990b ; Moulder et al., 1992 ; Urban et al., 1999).

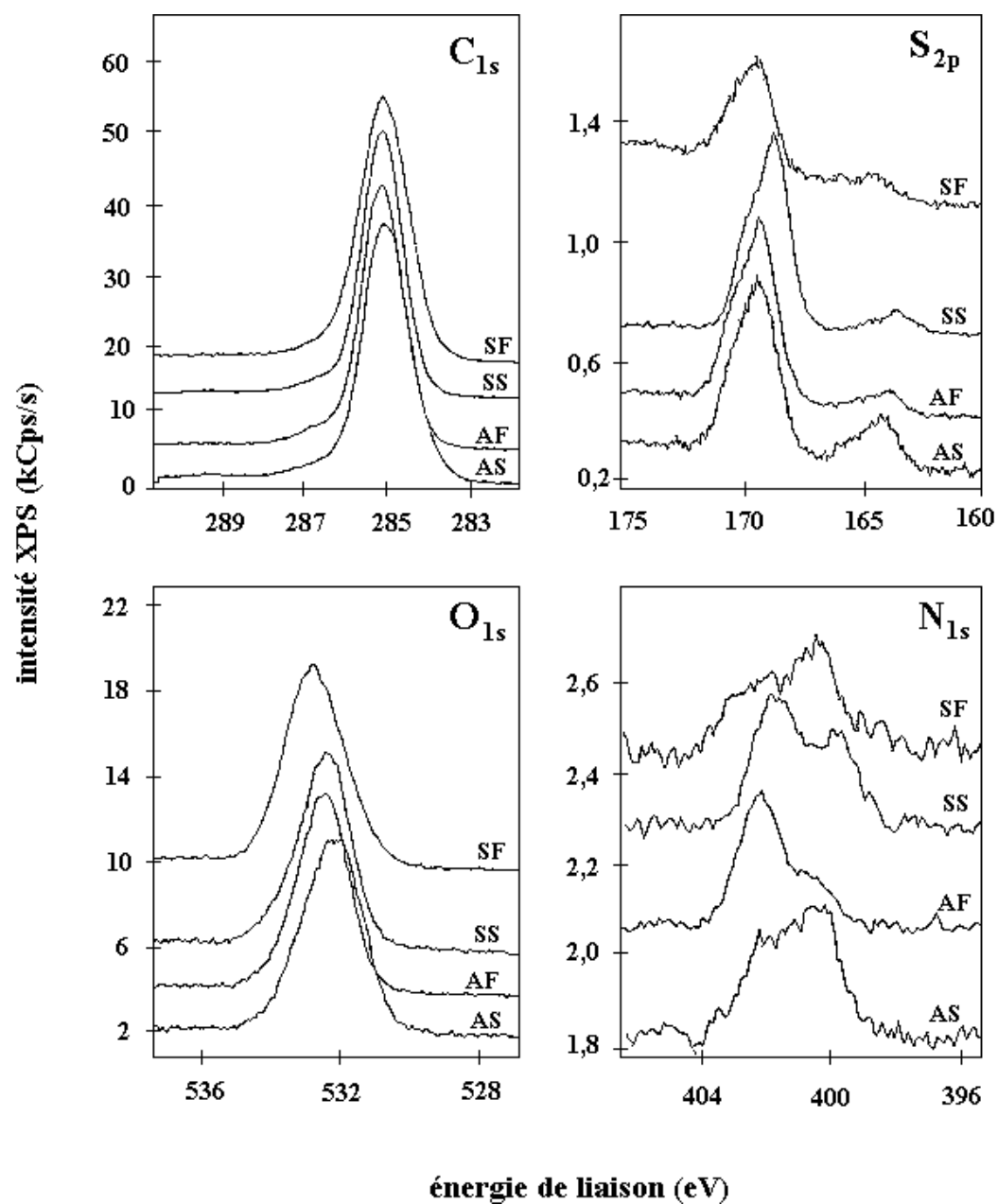


Figure IV-17 : Spectres XPS de C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} et S_{2p} obtenus avec les acides humiques extraits des sédiments prélevés en aval de la baie d'Authie (point A, voir *figure I-3*, p. 11) et sur la vasière nord de la Seine (point C, voir *figure I-5*, p. 14). **Abréviations :** AS et AF : Authie surface et Authie fond ; SS et SF : Seine surface et Seine fond.

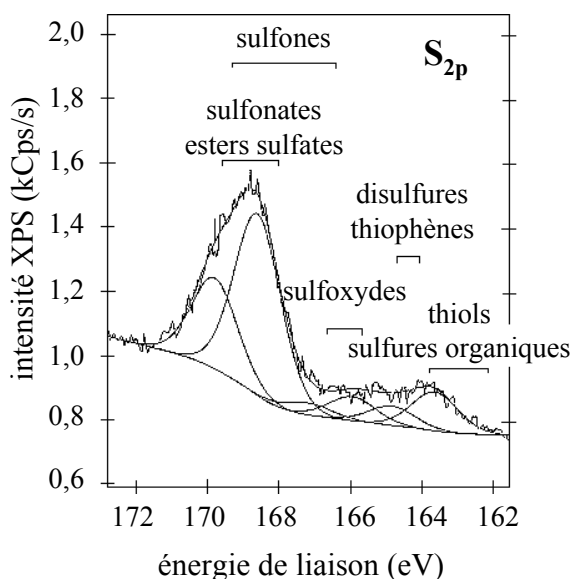


Figure IV-18 : Exemple de simulation spectrale du photopic S_{2p} observé sur un spectre **XPS** à partir d'acides humiques provenant de l'estuaire de la Seine (profondeur : 19-22 cm).

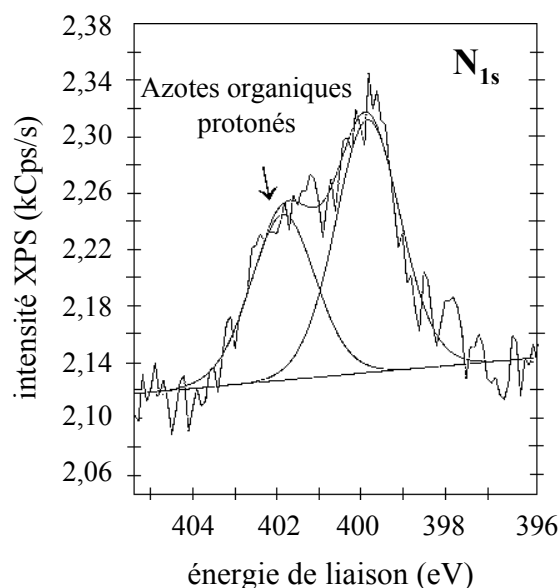


Figure IV-19 : Exemple de simulation spectrale du photopic N_{1s} observé sur un spectre **XPS** à partir d'acides humiques provenant de l'estuaire de la Seine (profondeur : 19-22 cm).

A partir de ces bases de données, nous pouvons donc attribuer des fonctions organiques aux trois pics observés :

- des photopics de hautes énergies (168,6-169,1 eV) correspondent à des soufres très oxydés (+VI) comme les sulfones, les sulfonates et les esters sulfates. Ces composés sont, d'après les calculs des intensités relatives entre les différents pics, les plus abondants : ils représentent entre 75 et 90 % du soufre organique total ;
- des photopics aux énergies de liaison intermédiaires (166-166,4 eV) sont dus à des espèces soufrées moins oxydées comme les sulfoxydes. Ils ne sont observés qu'en bas de carottes (19-22 cm) et leurs teneurs sont faibles : 6-10 % du soufre organique total ;
- des photopics de faibles énergies de liaison (163,7-164,1 eV) sont attribués aux soufres organiques d'états d'oxydation compris entre -II et 0. Il peut s'agir de thiophènes, de disulfures... Leurs pourcentages sont compris dans nos sédiments entre 7 et 22 % du soufre organique total.

Malheureusement, à partir des données regroupées dans le *tableau IV-9* (p. 146), nous ne pouvons pas attribuer ces pics à des espèces particulières mais à des classes de composés. Nous pouvons néanmoins suggérer la répartition du soufre organique dans les composés

humiques de la façon suivante : (i) pour le site "Authie aval", 17-22 % du soufre organique sont sous forme réduite dans les acides humiques et 78-83 % sont sous forme oxydée ; et (ii) pour le site "Seine aval", les résultats sont comparables puisque le soufre réduit représente 9-25 % du soufre total, le reste (75-91 %) étant sous forme oxydée.

site de prélèvement	prof. (cm)		formes de soufre				formes d'azote	
"Authie aval" (10/11/98)	1-5	EL	169,1		164,2		402,0	400,2
		% at.	<1,6> ^a 78		<1,6> ^a 22		<1,7> ^a 41	<1,7> ^a 59
	19-22	EL	169,1	166,4	163,9		402	400,5
		% at.	<1,5> ^a 83	<1,5> ^a 6	<1,5> ^a 11		<1,5> ^a 74	<1,5> ^a 26
"Seine aval" (25/05/99)	1-5	EL	169,1		164,1	163,4	402,2	400,3
		% at.	<1,4> ^a 91		<1,4> ^a 7	<1,4> ^a ~ 2	<1,6> ^a 60	<1,6> ^a 40
	19-22	EL	168,6	166	163,7		401,9	399,8
		% at.	<1,6> ^a 75	<1,6> ^a 10	<1,6> ^a 15		<1,8> ^a 40	<1,8> ^a 60

^a < > représente la largeur du pic à mi-hauteur en eV.

Tableau IV-9 : Energies de liaison (EL en eV), largeurs des pics à mi-hauteur (en eV) et proportions des diverses formes de soufre et d'azote (exprimées en pourcentage atomique par rapport au soufre total et à l'azote total) présents dans les acides humiques provenant de la baie d'Authie et de l'estuaire de la Seine (ces résultats ont été obtenus à partir des simulations spectrales des photopics S_{2p} et N_{1s} détectés sur les spectres XPS de ces acides humiques, voir Figures IV-18 et IV-19). **Abréviations** : EL, énergie de liaison (eV) ; % at., pourcentage atomique.

Les rapports atomiques S/C obtenus par XPS pour ces acides humiques sont regroupés dans le tableau IV-8 (p. 142), et nous les avons comparés à ceux mentionnés dans la littérature (notons que la composition des acides humiques n'a pas pu être déterminée par un analyseur élémentaire CHNS, car les quantités de matière organique extraites étaient trop faibles). Nos valeurs sont assez proches de celles proposées par Hollander (1989), Mossman et al. (1991), Henneke et al. (1997) et Urban et al. (1999) (voir tableau IV-10), mais elles sont plus élevées que celles observées par Nissenbaum et Kaplan (1972) dans le plancton marin (qui sont comprises entre 0,004 et 0,011). Ces résultats suggèrent que la sulfuration de la matière organique a bien lieu dans nos sédiments et elle est donc responsable de l'enrichissement en soufre des substances humiques comparées aux composés issus des organismes vivants.

site	lac Sempach ; Suisse	lac Baldegg ; Suisse	lac Greifen ; Suisse	bassin péruvien	Bannoc ; mer Méditerranée
référence	Urban et al. (1999)	Urban et al. (1999)	Hollander (1989)	Mossmann et al. (1991)	Henneke et al. (1997)
rapport S/C	0,021	0,013	0,014	0,056-0,112	0,038-0,204

Tableau IV-10 : Rapport molaire S/C de substances humiques issues de sédiments marins et lacustres.

Enfin, à partir du rapport S/C, des teneurs en sulfate, en **AVS**, en **CRS**, en carbone organique, en tenant compte également de la granulométrie et du pourcentage en eau, et en supposant que les acides humiques sont majoritairement présents dans nos sédiments, nous avons tenté d'évaluer les teneurs en soufre organique dans les sédiments de l'Authie et de la Seine. Il apparaît que 10 à 20 % du soufre total se trouvent sous forme organique ce qui est tout à fait conforme aux valeurs proposées par Henneke et al. (1997), comprises entre 12 et 40 %.

D-IV-1. Interprétation des spectres N_{1s}

La simulation spectrale des photopics du niveau énergétique N_{1s} (*Fig. IV-19*, p. 145) nous a permis, en se basant sur les travaux de Moers et al. (1988), Henrichs et Farrington (1987), Burdige et Martens (1988) et Cowie et al. (1992), de différencier deux sortes d'azote (voir *tableau IV-9*) :

- des espèces organiques contenant des atomes d'azote protonés, c'est-à-dire chargés positivement (énergies de liaison carbone-azote ~ 402 eV, voir *Fig. IV-19*, p. 145) ;
- des composés azotés non protonés (énergies de liaison carbone-azote comprises entre 399,8 et 400,5 eV, voir *figure IV-19*) comme des amines, des amides ou des imines ; de plus, leurs gammes d'énergies de liaison correspondent à une multitude de composés naturels contenant un ou des groupes fonctionnels N-C. En conséquence, l'attribution précise d'un pic à une molécule est, ici encore, difficile voire impossible à réaliser pour ce type d'échantillon.

D'un simple point de vue moléculaire, les composés humiques azotés résultent de la décomposition des cellules phytoplanctoniques ainsi que de la modification de biopolymères comme des lipides, des carbohydrates et des protéines algales présents dans les environnements estuariens. Nous avons trouvé que le rapport N/C déterminé par **XPS** varie respectivement dans les sédiments de la baie d'Authie et de l'estuaire de la Seine entre $1,3 \cdot 10^{-2}$ et $1,9 \cdot 10^{-2}$ et entre $0,91 \cdot 10^{-2}$ et $1,24 \cdot 10^{-2}$. Ces résultats suggèrent que les protéines et les carbohydrates de faibles masses moléculaires [dont les rapports N/C sont en moyenne égaux à 0,27 dans les sédiments du "Cape Lookout" en Caroline du Nord (Burdige et Martens, 1988)], sont métabolisés et polymérisés au cours de la diagenèse précoce et que ces procédés impliquent en particulier la reminéralisation des atomes d'azote labiles contenus dans les molécules organiques (Henrichs et Farrington, 1987 ; Burdige et Martens, 1988 ; Cowie et al., 1992 ; Ishiwatari, 1992 ; Brüchert, 1998).

D-IV-4. Mécanisme de sulfuration des acides humiques

Un certain nombre de travaux (Nissenbaum et Kaplan, 1972 ; Francois, 1987 ; Sinningh-Damsté et al., 1989) ont également montré que la matière organique soufrée sédimentaire est produite par des réactions entre des espèces plus ou moins réduites du soufre, comme H_2S , S_x^{2-} , S_8 ou $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et certaines molécules organiques (Nissenbaum et Kaplan, 1972 ; Luther III et al., 1986 ; Vairavamurthy et Mopper, 1987 ; Kohnen et al., 1989). L'existence de sulfures organiques dissous, en partie sous forme de polysulfures (Henneke et al., 1997) et l'augmentation des teneurs en soufre en fonction de la profondeur dans les substances humiques de la baie d'Authie mettent en évidence la sulfuration de certaines molécules organiques par des formes inorganiques de soufre réduit pendant la diagenèse précoce. Notons que les faibles teneurs en matière organique soufrée dans les eaux interstitielles ($\sim 10 \mu\text{M}$, voir chapitre II) sont probablement dues à leur importante réactivité vis-à-vis du fer(II) et à leur instabilité dans des milieux réduits comme ceux rencontrés dans nos sédiments (Boulègue et al., 1982).

La présence de matières organiques soufrées dans les eaux interstitielles de sédiments de la Seine a également été mise en évidence par la technique polarographique de redissolution cathodique. Cependant, les résultats des analyses **XPS** (voir *tableau IV-7*, p. 142) indiquent que les teneurs en soufre organique sédimentaire diminuent fortement avec la profondeur. Cela provient probablement des faibles concentrations en sulfure inorganique

présent dans les eaux interstitielles (environ 60 fois plus faibles que celles rencontrées dans la baie d'Authie), ce qui empêche une activation efficace des réactions de sulfuration de la matière organique.

D-IV-5. Conclusion

En résumé, cette étude a donc mis en évidence la présence de processus de sulfuration de la matière organique dans nos sédiments. Les analyses **XPS** ont montré l'enrichissement des acides humiques en soufre avec la profondeur dans les sédiments de la baie d'Authie. Cette accumulation de soufre est le résultat de polymérisations et de ponts à partir de polysulfures inorganiques dissous qui contribuent à la protection de la matière organique sédimentaire contre la décomposition enzymatique bactérienne (Sinninghe-Damsté et al., 1990 ; Kohnen et al., 1991 ; Eglinton et al., 1994 ; Schouten et al., 1995). L'existence de sulfures organiques dans les eaux interstitielles des sédiments de la baie d'Authie suppose l'intervention de réactions de sulfuration entre le soufre réduit inorganique et la matière organique réactive (Cowie et al., 1992) telles que les protéines, les polysaccharides, et les lignines : ces composés sont en effet présents dans les sédiments avec des quantités variables et représentent grossièrement, pour la plupart, la matière organique constitutive des organismes terrestres et marins (Parson et al., 1984 ; Tissot et Welte, 1984).

Cependant, nous n'avons pas observé d'enrichissement en soufre de la matière organique en fonction de la profondeur dans les sédiments de l'estuaire de la Seine. Nous pensons que ce phénomène est dû principalement aux faibles teneurs en sulfures inorganiques dissous présents tout le long de la carotte.

CONCLUSION

L'analyse des carottes sédimentaires issues de l'amont de l'estuaire de l'Authie et de la vasière nord de la Seine nous a permis de compléter nos connaissances sur les mécanismes complexes de la diagenèse précoce, et plus particulièrement sur le piégeage des métaux présents à l'état de traces dans les sédiments.

Tout d'abord, il apparaît que le marquage anthropique ne peut pas se limiter à des comparaisons entre les teneurs en métaux totaux dans les sédiments mais que des analyses complémentaires sur la fraction réactive et sur les **AVS** sont nécessaires pour évaluer la toxicité de l'ensemble des métaux ayant une forte affinité avec les sulfures (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn). Il ressort que les sédiments de l'estuaire de l'Authie, tout du moins dans les zones étudiées, ne sont ni pollués ni toxiques alors que ceux issus de la vasière nord de la Seine sont de nature plus suspecte et potentiellement toxiques. Pour compléter cette étude, nous avons étudié les métaux présents à l'état de traces et liés à la pyrite qui est un minéral réfractaire ; pour nos sédiments, le manganèse s'insère plus facilement dans la pyrite que le nickel, le cuivre, le zinc et le cadmium car ces métaux forment, du moins en partie, des phases pures CuS, NiS, ZnS et CdS.

L'analyse des eaux interstitielles des sédiments "Authie amont" et "Seine aval" ont permis de mettre en évidence un certain nombre de réactions d'oxydoréduction et de précipitation liées à la diagenèse précoce. Comme pour le site de la baie d'Authie, nous avons observé la réduction des oxydes de fer et de manganèse mais survenant à des profondeurs plus élevées que dans la carotte du site "Authie aval" car les milieux sédimentaires "Authie amont" et "Seine aval" sont moins anoxiques. Ce phénomène est lié à des dynamiques diagenétiques différentes selon les sites, qui dépendent de la vitesse de dépôt, de l'activité bactérienne, du compactage du sédiment... La réduction des sulfates a également été mise en évidence mais les teneurs en sulfure sont beaucoup plus faibles dans les sédiments "Seine aval" et "Authie amont" que dans ceux "Authie aval", toujours en raison des propriétés moins réductrices des milieux sédimentaires. Les fortes teneurs en fer trouvées dans les eaux interstitielles des sédiments de la Seine contribuent également à diminuer les concentrations des sulfures dissous.

Les calculs d'équilibres thermodynamiques ont confirmé, dans nos sédiments, l'état de saturation du calcium et du magnésium vis-à-vis de la calcite et de la dolomite respectivement. Par contre, les fortes teneurs en fer et en manganèse dans les eaux interstitielles de la vasière nord de la Seine permettent d'envisager sur ce site la présence de phases pures MnCO_3 et FeCO_3 (en plus des solutions solides carbonatées). Les principaux minéraux phosphorés semblent être, pour les trois sites étudiés, l'hydroxylapatite et la fluoroapatite (la vivianite est également présente dans les sites "Authie amont" et "Seine aval"). Enfin, les sulfures de fer semblent former des composés purs dans les trois sites étudiés alors que le manganèse forme plutôt des solutions solides avec d'autres sulfures métalliques (par adsorption et/ou insertion).

Le comportement des **AVS** et des **CRS** dans les différentes colonnes sédimentaires envisagées suit le schéma d'évolution mis en place au cours des chapitres II et III : (i) la stabilisation des **AVS** augmente avec la profondeur, c'est-à-dire avec l'anoxie mais également avec la cristallinité des sulfures ; et (ii) une sulfuration importante a lieu en surface et s'atténue fortement en profondeur. De plus, dans nos sédiments, nous avons observé des fortes teneurs en **CRS**, dès les premiers centimètres, liées à l'oxydation des **AVS**, sans toutefois écarter l'apport possible de pyrite déjà présente dans les particules déposées.

Enfin, une étude par analyse **XPS** de la matière organique soufrée sédimentaire a été réalisée. Elle a permis de mettre en évidence la grande diversité des degrés d'oxydation du soufre organique présents dans les acides humiques, mais également, l'enrichissement de ces derniers en soufre en fonction de la profondeur lorsque les teneurs en sulfures dans les eaux interstitielles sont importantes, ce qui est le cas pour la carotte prélevée en aval de la baie d'Authie.

CONCLUSION GENERALE

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 vasière 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 $\mu\text{mol.dm}^{-3}$.

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

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., Ciglenecki 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 Nealson 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 $SrHCO_3^+(aq)$ and $SrCO_3$ between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr^{2+} and $SrCO_3(aq)$ 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 Cd^{2+} 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 O_2 , 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 peroxide 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 CaCO_3 . II. The coprecipitation of Sr^{2+} 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 O₂/H₂S interface in a permanently anoxic basin : Dramvaren Fjord, Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, pp. 1433-1444.
- Johnson K. S.** (1982) Solubility of rhodochrosite (MnCO₃) 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 manganoux 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.

Mossmann 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 particulières 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 Aboukaïs N., Boughriet A., Fisher J. C., Wartel M., Langelin H. R., and Aboukaïs 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 Sr^{2+} 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 CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O . *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.

Rozan 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.

Schindler P. and Ghose S. (1969) Electron paramagnetic resonance of Mn²⁺ in dolomite, CaMg(CO₃)₂, and magnesite, MgCO₃, and the Mn²⁺ 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 El 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 Environmen*, (M. Branica and Z. Konrad eds.), Pergamon.

Wildeman T. R. (1970) The distribution of Mn²⁺ 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.

LEXIQUE

LEXIQUE

AAO	: Autres formes organiques azotés que les AOP .
AOP	: Composés organiques avec des atomes d'azote protonés (chargés positivement).
Apatite	: Famille de minéraux à base de phosphate et de calcium. Ce nom est souvent associé à l'hydroxylapatite.
Alabandite	: Sulfure de manganèse (MnS).
Anatase	: Oxyde de titane (TiO ₂), quadratique I, polymorphe de la rutile.
Anthropique	: Relatif à l'homme, causé par l'homme.
Anthropisation	: Développement d'activités humaines (industrielles, sociales...).
AVS	: Acid Volatile Sulfides.
BCR	: Community Bureau of Reference (bureau européen des références).
BCSS-1	: Sédiment standard estuarien prélevé dans le golf du Saint Laurent et commercialisé par le CNRC .
Becquerel	: Unité d'activité radioactive (noté Bq). 1 Bq correspond à 1 désintégration nucléaire par seconde.
Benthique	: Qualifie tous les organismes et les processus ayant un lien étroit avec le fond.
Benthos	: Ensemble des organismes aquatiques vivant en relation étroite avec le fond.
Bioturbation	: Remaniement sédimentaire provoqué par le déplacement des organismes au sein du sédiment.
Bobierite	: Phosphate de magnésium [Mg ₃ (PO ₄) ₂].
Carbohydrates	: Composés organiques de formule générale C _n (H ₂ O) _p , par exemple l'amidon, le glycogène et plus généralement les glucides.
Calcite	: Carbonate de calcium (CaCO ₃).
Chlorites	: Minéraux argileux dont le motif structural est constitué de l'empilement d'une couche d'octaèdres de type AlO ₆ encadrée par deux couches de tétraèdres de type SiO ₄ avec un interfoliaire formé d'une couche d'octaèdres de type Mg(OH) ₆ . L'équidistance caractéristique (somme des hauteurs d'un feuillet et d'un interfoliaire) est d'environ 14 Å.
CNRC	: Conseil National de Recherches du Canada (en anglais : NRCC).

Covellite	: Sulfure de cuivre (CuS).
CRS	: Chromium Reducible Sulfur.
CSV	: Cathodic Stripping Voltammetry.
Cystéine	: Acide aminé soufré [HS-CH ₂ -CH(COOH)(NH ₂)].
Dalton	: Unité de masse molaire (Da) notamment utilisée pour caractériser les seuils de coupure des membranes en filtration. 1 Da = 1 g.mol ⁻¹ .
Dolomite	: Carbonate de calcium et de magnésium [CaMg(CO ₃) ₂].
DOP	: Degree Of Pyritization.
DOS	: Degree Of Sulfuration.
DPV	: Differential Pulse Voltammetry.
DTMP	: Degree of Trace Metal Pyritization.
Eau Milli Q	: Eau purifiée par le système MilliQ-Gradient de Millipore. Sa pureté est notamment caractérisée par sa résistivité importante (18,2 MΩ.cm).
EPR	: Electron Paramagnetic Resonance (en français RPE).
EL	: Energie de Liaison.
ESCA	: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ou XPS).
Feldspath	: Composés formés de tétraèdres de SiO ₄ tous liés par leurs sommets. L'aluminium remplace souvent le silicium (jusqu'à 50 %) et divers cations (Ca, K, Na) s'incorporent alors pour compenser le déficit de charge.
Flot	: Marée montante.
Fluoroapatite	: Phosphate de calcium contenant du fluor [Ca ₅ (PO ₄) ₃ F].
GFAAS-ZC	: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy ; Zeeman Correction.
Glycine	: Acide aminé [H ₂ C(COOH)(NH ₂)].
Greigite	: Sulfure de fer (Fe ₃ S ₄).
Hématite	: Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃).
HMDE	: Hanging Mercury Drop Electrode.
Hydroxylapatite	: Phosphate de calcium [Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH].
IAP	: Ionic Activity Product (en français : PAI).
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma, Atomic Emission Spectroscopy.
Illites	: Minéraux argileux dont le motif structural est généralement constitué de l'empilement d'une couche d'octaèdres de type AlO ₆ encadrée par deux couches de tétraèdres de type SiO ₄ . Les substitutions dans les sites

tétraédriques de Si par Al induisent des déficits de charge compensés par la présence de cations hydratés ou non dans l'interfoliaire. L'équidistance caractéristique est comprise entre 9,4 et 15 Å.

IS	: Indice de Saturation.
Jusant	: Marée descendante.
Kaolins	: Minéraux argileux dont le motif structural est constitué d'une couche de tétraèdres de type SiO_4 et d'une couche d'octaèdres de type AlO_6 . L'équidistance caractéristique est voisine de 7 Å.
Kaolinite	: Minéral argileux de la famille des kaolins et de formule : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.
Lignines	: Polymères organiques complexes se trouvant dans de nombreuses plantes et leur assurant une certaine rigidité.
Lipide	: Acide carboxylique à longue chaîne carbonée (saturée ou non).
LSCSV	: Linear Sweep Cathodic Stripping Voltammetry.
LSV	: Linear Sweep Voltammetry.
Mackinawite	: Sulfure de fer légèrement déficitaire en soufre (FeS_{1-x}).
MESS-1	: Sédiment standard estuarien prélevé dans le golf du Saint Laurent et commercialisé par le CNRC .
Méthionine	: Acide aminé [$\text{H}_3\text{C-S-(CH}_2)_2\text{-CH(NH}_2\text{)(COOH)}$].
Mica	: Terme général pour désigner un groupe de minéraux dont les faciès se développent en lamelles.
NRCC	: National Research Council of Canada (en français : CNRC).
PACS-1	: Sédiment standard prélevé dans le port d'Esquimalt en Colombie Britannique et commercialisé par le CNRC .
PAI	: Produit d'Activités Ioniques (en anglais : IAP).
Pélagique	: Qualifie tout ce qui se trouve en pleine eau sans relation avec le fond.
psu	: Practical Salinity Unit. La salinité pratique d'un échantillon d'eau de mer est définie en fonction du rapport K de la conductivité électrique de cet échantillon d'eau de mer à 15°C et à la pression atmosphérique normale, et de celle d'une solution de chlorure de potassium dans laquelle la fraction en masse de KCl est 0.0324356. Une valeur de K égale à 1 correspond par définition à une salinité pratique égale à 35 psu .
Pyrite	: Sulfure de fer (FeS_2).

Quartz	: Silicate (SiO_2).
Reddingite	: Phosphate de manganèse [$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$].
Rhodochrosite	: Carbonate de manganèse (MnCO_3).
RPE	: Résonance Paramagnétique Electronique (en anglais : EPR).
RSD	: Relative Standard Deviation (en français : écart type relatif).
Rutile	: Oxyde de titane (TiO_2), quadratique P, polymorphe de l'anatase.
SEM	: Simultaneously Extracted Metals (ici : métaux extraits en même temps que les AVS par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire).
Schorre	: Nom flamand des prés salés ou des marais maritimes.
Sidérite	: Carbonate de fer (FeCO_3).
Slikke	: Mot flamand désignant dans un estuaire ou une baie, une étendue de vase limitée vers le haut par le niveau de haute mer de morte eau.
Smectites	: Argiles qui subissent par hydratation ou dessiccation d'importantes variations de l'équidistance caractéristique (001).
SOO	: Soufre Organique Oxydé.
SOR	: Soufre Organique Réduit.
SWV	: Square Wave Voltammetry.
SWCSV	: Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry.
Taurine	: Acide aminé [$\text{HS-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH(NH}_2\text{)(CO}_2\text{H)}$].
Vivianite	: Phosphate de fer [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$].
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy, ou ESCA .
XRD	: X Ray Diffraction.
Zircon	: Silicate de zirconium (ZrSiO_4).

ANNEXES

TABLE DES ANNEXES

Annexe I

Etude de reproductibilité des extractions par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire 178

Annexe II

Présentation des résultats (en pourcentage) de l'étude concernant les artefacts liés au séchage et à l'oxygène lors des extractions séquentielles 179

Annexe III

Billon G., Ouddane B., and Boughriet A. (2001). 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. 181

Annexe IV

Optimisation des temps d'extraction des **AVS** et des **CRS**, calcul de reproductibilité des mesures de concentration des **AVS**, évaluation des incertitudes sur les valeurs du **DOS**, du **DOP** et du rapport **AVS/CRS**. 192

Annexe V

Tableaux des données 194

ANNEXE I

Etude de reproductibilité des extractions
par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire

Tableau des résultats

Elément	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Ti	V	Zn
Réplicat 1	1047	2,56	2,70	2455	1361	137	3,75	152	18,9	2,54	43,1
Réplicat 2	1055	2,58	2,50	2423	1329	134	4,15	149	18,1	2,27	41,6
Réplicat 3	965	2,76	2,56	2330	1245	126	3,42	139	19,6	2,25	39,4
Réplicat 4	1044	2,51	2,40	2394	1339	134	3,45	149	18,3	2,60	41,6
Réplicat 5	1007	2,39	2,40	2146	1233	124	3,49	137	16,3	2,26	39,5
Réplicat 6	1013	2,33	2,37	2215	1227	121	3,18	139	15,5	2,21	38,8
Réplicat 7	1046	2,50	1,78	2260	1274	127	3,81	145	15,2	2,41	40,6
[Me]_{moyen}	1025	2,52	2,99	2318	1287	129	3,61	144	20,3	2,36	40,7
Ecart type	32,4	0,14	0,29	115	55,4	5,88	0,32	5,98	1,74	0,16	1,54
$\Delta[\text{Me}]$	30	0,13	0,27	110	52	5,5	0,30	5,6	1,7	0,15	1,5
Erreur (%)	3	6	9	5	4	5	9	4	8	7	4

Les valeurs des concentrations des métaux et de leur moyenne sont exprimées en mg.kg⁻¹.

Pour n expériences réalisées, la moyenne des résultats est déterminée par :

$$[\text{Me}]_{\text{moyen}} = \frac{\sum_{i=1}^n [\text{Me}]_i}{n}$$

De même, on définit l'écart type s par la relation :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ([\text{Me}]_i - [\text{Me}]_{\text{moyenne}})^2}{(n-1)}}$$

L'intervalle de confiance $\pm \Delta[\text{Me}]$ est défini ici par $t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$ où t est un coefficient qui dépend

du nombre de mesures et du seuil de confiance adopté. Si l'on désire trouver [Me] dans

l'intervalle de confiance $[[\text{Me}]_{\text{moyen}} - \Delta[\text{Me}] ; [\text{Me}]_{\text{moyen}} + \Delta[\text{Me}]]$ avec une certitude de 95 %, on prendra $t = 2,45$.

L'erreur en pourcentage peut donc être assimilé à : $\frac{\Delta[\text{Me}]}{[\text{Me}]_{\text{moyen}}}$.

ANNEXE II

Présentation des résultats (en pourcentage) de l'étude concernant les artefacts
liés au séchage et à l'oxygène lors des extractions séquentielles

Fraction carbonate

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Ti	V	Zn
N ₂ ^{hum.}	0,40 ± 0,04	96 ± 2	< 2	4,4 ± 0,1	< 0,2	10 ± 1	48,3 ± 0,2	61 ± 2	< 0,2	89 ± 1	< 0,01	5,9 ± 0,9	1,9 ± 0,4
O ₂ ^{hum.}	0,61 ± 0,07	97,7 ± 0,5	< 2	4,9 ± 0,4	< 0,2	19 ± 2	49,0 ± 0,7	65 ± 1	< 0,2	90,1 ± 0,7	< 0,01	11 ± 2	3,7 ± 0,9
N ₂ ^{sec}	0,50 ± 0,04	96,7 ± 0,1	< 2	4,6 ± 0,3	< 0,2	21 ± 4	49,7 ± 0,4	63 ± 1	< 0,2	89,8 ± 0,3	< 0,01	12 ± 2	6 ± 2
O ₂ ^{sec}	0,7 ± 0,2	97,1 ± 0,4	47 ± 20	4,8 ± 0,5	3 ± 1	14 ± 2	49,8 ± 0,4	64 ± 2	47 ± 3	90,3 ± 0,8	< 0,01	15 ± 1	37 ± 4

Fraction oxyde

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Ti	V	Zn
N ₂ ^{hum.}	3,7 ± 0,5	3,2 ± 2	78,8 ± 0,8	16 ± 2	2,4 ± 0,9	25,7 ± 0,3	19,8 ± 0,6	10 ± 2	62 ± 2	2,8 ± 0,9	0,07 ± 0,01	23,3 ± 0,8	66 ± 9
O ₂ ^{hum.}	5,0 ± 0,4	2,3 ± 0,4	82 ± 3	19 ± 2	4,1 ± 0,1	21,1 ± 0,9	21,0 ± 0,5	9,6 ± 0,5	66 ± 4	2,2 ± 0,4	0,09 ± 0,02	21,5 ± 0,7	68 ± 2
N ₂ ^{sec}	4,2 ± 0,2	2,5 ± 0,1	81 ± 3	16 ± 1	3,7 ± 0,7	16 ± 4	20,1 ± 0,3	9,0 ± 0,3	63 ± 1	2,3 ± 0,3	0,08 ± 0,01	18 ± 3	68 ± 2
O ₂ ^{sec}	4,6 ± 0,6	2,2 ± 0,4	43 ± 9	17 ± 2	4 ± 1	23,8 ± 0,9	19,9 ± 0,6	9,8 ± 0,5	23 ± 2	1,8 ± 0,6	0,10 ± 0,03	16,4 ± 0,5	38 ± 4

Fraction organique

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Ti	V	Zn
N ₂ ^{hum.}	3,1 ± 0,1	0,19 ± 0,07	18,9 ± 0,7	9,8 ± 0,7	56,9 ± 0,5	8,7 ± 0,4	3,0 ± 0,3	2,9 ± 0,3	10,8 ± 0,5	< 0,3	0,91 ± 0,06	3,9 ± 0,7	13 ± 3
O ₂ ^{hum.}	2,9 ± 0,2	0,11 ± 0,04	13 ± 2	9,6 ± 0,8	59 ± 3	7,9 ± 0,6	2,3 ± 0,1	2,5 ± 0,2	9 ± 2	< 0,3	1,1 ± 0,3	4,1 ± 0,4	9,4 ± 0,5
N ₂ ^{sec}	2,9 ± 0,2	0,11 ± 0,03	15 ± 3	9,3 ± 0,4	55,7 ± 0,6	7,8 ± 0,5	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,3	9,8 ± 0,9	< 0,3	1,2 ± 0,2	4,0 ± 0,1	8 ± 2
O ₂ ^{sec}	2,7 ± 0,3	0,09 ± 0,03	8,2 ± 0,7	9 ± 1	51 ± 5	7,4 ± 0,3	2,2 ± 0,4	2,3 ± 0,3	5 ± 2	< 0,3	1,0 ± 0,2	3,7 ± 0,4	5,7 ± 0,6

Fraction résiduelle

	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Pb	Sr	Ti	V	Zn
N ₂ ^{hum.}	93,1 ± 0,1	0,64 ± 0,03	2,3 ± 0,3	70 ± 2	41,2 ± 0,3	55 ± 1	28,9 ± 0,4	26 ± 2	27 ± 2	7,97 ± 0,04	99,2 ± 0,2	67 ± 2	20 ± 1
O ₂ ^{hum.}	91,5 ± 0,6	0,63 ± 0,06	3 ± 1	67 ± 3	36 ± 2	52 ± 3	27,8 ± 0,7	23 ± 2	25 ± 2	7,6 ± 0,3	99,0 ± 0,3	64 ± 2	19 ± 2
N ₂ ^{sec}	92,4 ± 0,1	0,68 ± 0,03	2,4 ± 0,3	71 ± 2	40,6 ± 0,2	55 ± 1	27,8 ± 0,3	25 ± 2	27 ± 2	7,93 ± 0,04	98,8 ± 0,2	66 ± 2	19,1 ± 0,7
O ₂ ^{sec}	92,0 ± 0,6	0,68 ± 0,03	1,9 ± 0,5	69 ± 1	42 ± 2	55 ± 2	28,2 ± 0,7	24 ± 1	25 ± 1	7,8 ± 0,3	98,9 ± 0,1	65 ± 2	19,4 ± 0,2

Abréviations : O₂^{sec} : sédiment séché à l'air ; N₂^{sec} : sédiment séché sous azote ;

N₂^{hum.} : sédiment humide traité sous azote ; O₂^{hum.} : sédiment humide traité sous air.



Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation

G. Billon ^a, B. Ouddane ^a, A. Boughriet ^{b,*}

^a Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Bât C8 (2ème étage), UPRESA CNRS 8013, 59655 Villeneuve d'Ascq, Cédex, France

^b Département de Chimie (UPRESA CNRS 8013), Université d'Artois, I.U.T. de Béthune, Rue de l'Université, B.P. 819, 62408 Béthune, Cédex, France

Received 13 April 2000; received in revised form 27 July 2000; accepted 8 September 2000

Abstract

The determination of total reduced sulfur, elemental sulfur, sulfide, thiosulfate and sulfite in porewaters — which were previously extracted from surface sediments collected in three bays, i.e. Seine, Fresnaye and Authie located in northern France — has been undertaken using different electroanalytical techniques (linear sweep cathodic stripping voltammetry (LSCSV), square wave cathodic stripping voltammetry (SWCSV) and differential pulse cathodic stripping voltammetry (DPCSV)) at a static mercury drop electrode. Furthermore, the analyses of sulfur solids present in these sediments have been performed by sequential extraction procedures. Overall, the description of speciation of dissolved sulfur compounds and reduced sulfur solids has shown that the availability of sulfate and reactive iron, the sedimentation rate and probably even the nature and content of organic matter are important factors for controlling the sulfidisation and pyritisation processes involved in the different sedimentary systems studied. Thus, in the Seine-bay sediments, it has been found that reactive iron scavenges the most part of the generated sulfide as a result of a particularly activated sulfate reduction by bacterial activities; as a consequence, this precipitation limits the accumulation in the porewaters of reduced sulfur compounds such as elemental sulfur and polysulfides which ought to be generated in the redox boundary (where the oxydants, viz. oxygen, nitrate and metal oxides exist abundantly) through a partial oxidation of the H_2S and HS^- species. This process is further accentuated by a sedimentation rate measured in the Seine estuary. Conversely, in the Authie bay and, to a lesser extent, in the Fresnaye bay the contribution of the sedimentation rate and/or reactive iron scavenging to the sedimentary sulfur processes is weaker. This explains the increase of the built-up of dissolved reduced sulfur in the interstitial waters as well as the existence of elemental sulfur and polysulfides that permit the conversion of FeS into FeS_2 . © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Sulfur; Sediments; Porewaters; Speciation

* Corresponding author. Tel.: +33-3-20434928; fax: +33-3-20434822.
E-mail address: abdel.boughriet@univ-lille1.fr (A. Boughriet).

1. Introduction

During early diagenesis of estuarine sediments, bacterial sulfate reduction occurs under anoxic conditions and produces hydrogen sulfide as a byproduct [1]. At the oxic/anoxic interface, a major portion of the produced sulfide can be oxidized chemically (when it is in contact with the dissolved oxidants O_2 and NO_3^- and the solid oxidants Fe and Mn oxides) or biologically (by bacteria), regenerating sulfate and/or forming intermediate sulfur species such as elemental sulfur, polysulfides, sulfite, thiosulfate and polythionates (see [2–6]). On the other hand, ferrous iron is produced from reducible minerals such as iron oxides and silicates in buried sediments, and reacts with dissolved sulfides to give authigenic iron sulfides [7–9]. Iron monosulfides, FeS_x ($0.9 < x < 1.5$), thus generated are then accumulated in anoxic sediments and are believed to be precursor phases which convert to pyrite, FeS_2 , during early diagenesis (see [10–14]). Note that buried pyrite is considered geologically as a stable compound and thereby remains, once buried, as the primary reduced sulfur solid species. Several possible mechanisms have been proposed to explain the authigenic pyrite formation in buried sediments [7–21]. Overall, it is now admitted that the availability of dissolved sulfate, the reactivity and content of iron minerals and organic matter in the anoxic sediments and the sedimentation rate are among the principal factors that control iron sulfide mineral formation [20]. Finally, another fraction of produced sulfide interacts favorably with organic matter to generate organo-sulfur compounds such as dimethylsulfide, methanethiol, carbonylsulfide, dimethyl disulfide, 3-methiolpropionate and 3-mercaptopropionate (see [1,22–32]). These latter compounds play an important role in the global sulfur cycle in sedimentary media since their biological transformation is closely related to the formation of living biomass and to the subsequent remineralization/degradation of this biomass (see [33]).

In the present work, we describe an attempt to study the major reduced sulfur species (except organic entities) found in surface sediments that were collected during surveys undertaken in three

bays located in northern France (Fresnaye, Seine and Authie). Note that the examination of the different diagenesis mechanisms involving in these sediments is not the aim of this article although the knowledge of contents of the sulfur compounds generated in the different sedimentary layers is of great interest for the elucidation of diagenetic phenomena. Measurements of total reduced sulfurs (sulfides, polysulfides and elemental sulfur) and elemental sulfur present in the porewaters extracted from the anoxic estuarine muds of these bays were performed using cathodic stripping voltammetry (CSV). In order to provide more means to trace and understand pathways and origin of specific sedimentary and dissolved sulfur species in these surface sediments, chemical speciation of solid sulfur was further undertaken by sequential extraction procedures, and total organic carbon, nitrogen, sulfur and reactive iron (Fe_{HCl}) were analyzed as well.

2. Materials and methods

2.1. Location and sampling

Sampling locations (Fresnaye, Seine and Authie bays) were shown in Fig. 1. They were selected to cover a wide range of biogeochemical processes and to gain information about the levels of pollution in estuarine waters in northern France.

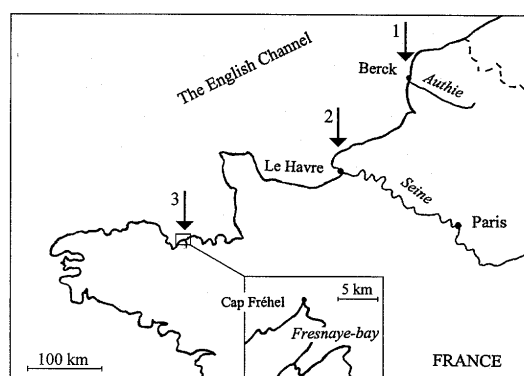


Fig. 1. Location of the three bays in northern France: Authie (1), Seine (2), Fresnaye (3).

Among these three bays, two (Authie and Fresnaye bays) were chosen because of the relevant agricultural activities along their river. In contrast, the Seine bay was selected mainly to assess the fate of metal pollutants — which are discharged from industries located near great cities, mostly in Le Havre, Rouen and Paris — on sulfur compounds generated in surface sediments under anoxic conditions. For that purpose, sediment samplings were performed at low tide during the following periods, August 1998 in the Fresnaye bay; November 1998 in the Authie bay and May 1999 in the Seine bay. Several cores were taken in the field with a 30-cm long Perspex tube. The cores were immediately isolated from the atmosphere (so as to prevent any oxidation reactions in the sediment) inside a plastic bag previously purged with nitrogen. They were afterwards sliced under a N_2 atmosphere inside a glove box; these sliced sediment samples were put separately inside plastic containers, which were previously purged with nitrogen gas, and stored inside an ice box. In laboratory, sliced sediment samples were centrifuged at room temperature using an X340 Prolabo centrifuge (with a rotation speed of 4000 turns per min). Anoxic porewaters were afterwards recovered under a nitrogen atmosphere in a glove box, and filtered with $0.45\ \mu m$ Alltech filters (cellulose acetate membrane). Finally, these extracted porewaters and recovered solid phases were frozen at $-20^\circ C$. Only data about the surface-sediment samples corresponding to the 0–5 cm depth are discussed in this work.

2.2. Reagents — chemicals

The water used for all the experiments carried out in the present work was provided by a Milli-Q Plus filter apparatus (Millipore). All the chemicals used for electrochemical analysis were of analytical reagent grade: sodium chloride, sodium hydroxide and sodium acetate (Merck, *suprapur*); sodium hydrogenocarbonate (Prolabo, *normapur*); toluene (Prolabo, *normapur*); disodium sulfide nonahydrate (Sigma); methanol (Scharlau, *extra-pure*), hydrochloric acid (Merck, *suprapur*).

A standard solution of elemental sulfur was prepared by dissolving 100 mg of this element in

$50\ cm^3$ of toluene; and prior to use the sulfur toluene mixture was diluted in extra-pure methanol.

The standard solution of sulfide ions was prepared by dissolving 1 g of $Na_2S \cdot 9H_2O$ salt in a $1\ mol\ dm^{-3}$ NaOH solution which was previously deoxygenated.

2.3. Analytical procedures

To analyze reduced and dissolved sulfur species (reduced sulfurs, elemental sulfur, sulfite and thio-sulfate), voltammograms of estuarine porewater samples were recorded using an Autolab microprocessor. It is equipped with an IME 663 Metrohm module element. The working electrode was a hanging drop mercury electrode (HMDE). A glassy carbon electrode was used as an auxiliary electrode; and an Ag/AgCl ($3\ mol\ dm^{-3}$ KCl) electrode was employed as a reference electrode. Instrumental parameters used for recording linear sweep cathodic stripping voltammetry (LSCSV), square wave cathodic stripping voltammograms (SWCSV) and differential pulse polarography (DPP) were optimized to analyze adequately interstitial waters. Generally, we applied the following experimental conditions: for linear-sweep voltammetry (LSV), a negative-going scan varying from -0.2 to $-1.0\ V$ versus Ag/AgCl with a scan rate of $0.1\ V\ s^{-1}$ after an accumulation time of 30 s at an electrodeposition potential of $-0.2\ V$ versus Ag/AgCl (parameters used to analyse reduced sulfur and sulfur with concentrations $\geq 500\ nmol\ dm^{-3}$); for square wave voltammetry (SWV), a negative-going scan varying from -0.2 to $-1.0\ V$ versus Ag/AgCl with a frequency of 100 Hz, a step potential of 0.005 V and a signal amplitude of 0.04 V after an accumulation time of 30 s at an electrodeposition potential of $-0.2\ V$ versus Ag/AgCl (parameters used to analyse reduced sulfur and sulfur with concentrations ranging from 50 to $500\ nmol\ dm^{-3}$); for SWV, a negative-going scan varying from 0.0 to $-0.5\ V$ versus Ag/AgCl with a frequency of 150 Hz, a step potential of 0.008 V and a signal amplitude of 0.05 V after an accumulation time of 20 s at an electrodeposition potential of 0.0 V versus Ag/AgCl (parameters used to

analyse thiosulfate); for DPP, a negative-going scan varying from -0.3 to -1.0 V versus Ag/AgCl (with no electrodeposition procedure before scanning) with a step potential of 0.001 V, a modulation amplitude of 0.075 V, a modulation time of 0.05 s and a frequency of 5 Hz (parameters used to analyzed sulfite).

Sulfate in the interstitial water was detected by a spectrophotometer at 650 nm after its precipitation with Ba^{2+} in the presence of polyoxyethylenesorbitan monolaurate [34].

To analyze total carbon, nitrogen and sulfur in homogenized and dried sediments, a CHNS elemental analyzer model 932 LECO was used. Organic carbon was estimated by difference between total carbon and inorganic carbon after heating samples at 450°C during 12 h in order to eliminate thoroughly the organic carbon from the sediment.

To analyze reactive iron (Fe_{HCl}), about 1 g of crude sediments was attacked with a 1 mol dm^{-3} HCl solution (25 cm^{-3}) at room temperature for 1 day. The resulting mixture was afterwards centrifuged, filtrated and analyzed using inductively coupled plasma optical atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian Liberty Serie II axial view).

Reduced solid sulfur species present in crude surface sediments were determined after their conversion into H_2S gas following sequential extraction procedures, as described previously [35,36]. Briefly, a known amount of frozen and wet sediment (about 1 g) was injected into a flask containing a nitrogen atmosphere (note that all these manipulations were carried out inside a glove box). The procedure used for the extraction of acid volatile sulfides (AVS) (which are mainly composed of amorphous FeS, poorly crystallized greigite and/or mackinawite) was performed as follows. The addition of a 6 mol dm^{-3} HCl solution to the anoxic sediment samples led to the generation of H_2S gas which was drawn off with N_2 and trapped into a 2 mol dm^{-3} NaOH solution (containing further ascorbic acid (0.2 mol dm^{-3}) + ethylenediaminetetraacetic acid, disodium salt dihydrate (0.2 mol dm^{-3})) to give 2Na^+ , S^{2-} ; and the content of trapped sulfide ions was titrated by a $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ AgNO_3

solution by means of a specific sulfide membrane electrode (Orion). The procedure used for the selective chemical extraction of chromium reduced sulfides (CRS) (FeS_2 or pyrite sulfur) was performed as follows. The resulting solutions obtained after the AVS extraction procedure (as described above) were afterwards treated by an acidic Cr(II) solution during 6 h at 100°C (the chromium(II)-reducing agent was previously produced from a mixture of HCl (0.5 mol dm^{-3}) + CrCl_3 (1 mol dm^{-3}) that was passed through a Jones' column [37] composed of Zn grains amalgamated with Hg to give chromium(II)). This resulting reaction mixture releases H_2S gas, which was drawn off with N_2 and trapped into the previously described basic solution.

DOS and **DOP** correspond, respectively, to the degree of sulfidization and pyritization in sediments. **DOS** represents the extent to which reactive Fe (or Fe_{HCl} , as defined above) has been transformed into sulfide [38]. This parameter is defined as the molar concentration ratio of iron bound to sulphur (i.e., total Fe in **AVS** + **CRS**) on the total reducible and reactive irons in the sediment as follows:

$$\text{DOS} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{AVS}} + [\text{Fe}]_{\text{CRS}}}{[\text{Fe}]_{\text{CRS}} + [\text{Fe}]_{\text{HCl}}}$$

DOP represents the content to which reactive iron has been transformed into pyrite [7,39]. This parameter is defined as the molar concentration ratio of pyrite iron on the total reducible and reactive irons in the sediment as follows:

$$\text{DOP} = \frac{[\text{Fe}]_{\text{CRS}}}{[\text{Fe}]_{\text{CRS}} + [\text{Fe}]_{\text{HCl}}}$$

3. Results

3.1. Electrochemical analysis of porewaters

Cathodic stripping voltammetry (CSV) has been used in the present work for the assessment of sulfur species in the porewaters extracted from surface sediments derived from the Seine, Fresnaye and Authie bays. Indeed, it is now well-known that the mercury drop electrode interacts

favorably with a number of inorganic sulfur compounds present in natural waters [30,40–45]. The principal process involved in such an electrode consists firstly of the electro-oxidation of mercury, and secondly of the generation of (i) insoluble Hg compounds in the case of sulfide, elemental sulfur and polysulfides; and (ii) Hg complexes in the case of thiosulfate and sulfite. It is worth noting that every voltammetric experiments on the different dissolved S entities were carried out each time with a new aliquot of porewater sample.

In what follows, firstly a cumulative assessment of sulfides, polysulfides, elemental sulfur and possible colloidal sulfur (all these S species have been symbolized in the text as *reduced sulfurs*) in surface porewaters from the three bays has been made using the LSV and SWV voltammetric techniques; secondly, new aliquots of these interstitial waters were afterwards acidified with the aim to remove thoroughly sulfides and even those derived from polysulfides, and analyzed the resulting solutions by SWV and LSV so as to detect specifically *elemental sulfur*; and finally, *sulfite* and *thiosulfate* were measured directly in untreated porewaters at natural pH using DPP polarography and SWV voltammetry, respectively.

3.1.1. Reduced sulfurs

The contents of these species have been determined in porewaters, which have been previously diluted from five to ten times (depending upon the content of reduced S in the analyzed sample) in a pH 10 buffer mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ (in order to prevent any precipitation of iron sulfur) either by LSV (this technique has been used successfully here for the analysis of reduced sulfur samples at contents $\geq 500 \text{ nmol dm}^{-3}$) or by SWV (this technique has been used successfully here for the analysis of reduced S-poor samples at contents varying between 50 and 500 nmol dm^{-3}). When a potential of -0.2 V versus the Ag/AgCl reference electrode was applied during an accumulation period of 30 s to a Hg drop, mercury was oxidized to produce Hg^{2+} ions and subsequently insoluble Hg(II) compounds. After the electrodeposition procedure, a negative-going scan from -0.2 to -1.0 V (at a scan rate of 0.1 V s^{-1} for LSV; and at a frequency of 100 Hz, a

step potential of 0.005 V and a signal amplitude of 0.04 V for SWV) was then applied to the Hg drop; and it appears on the voltammogram a cathodic peak in the potential range between -0.60 and -0.70 V versus Ag/AgCl (Fig. 2). This peak corresponds to the reduction current of the deposited material HgS which is generated on the surface Hg drop through the following precipitation reaction,



To prove that the content of the HgS solid generated at the surface of a mercury drop is proportional to the concentration of HS^- present in the analyzed solution, several LSV and SWV experiments have been undertaken successfully to several Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ standard solutions at pH 10 (in a buffer mixture of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

SWV or LSV analyses of porewater samples from surface sediments collected in the Seine, Fresnaye and Authie bays have then been performed, and characteristic peaks ascribed to reduced sulfur at a reduction potential around -0.65 V versus Ag/AgCl have been detected. Nevertheless, because of the matrix complexity of the analytical porewater medium used, the method of standard addition must imperatively be employed in the present work to take into account these effects of medium matrix on the electrochemical measurements, and hence, to make sure that porewater-sulfur species are correctly analysed. The histogram of Fig. 3 represents the averaged contents of dissolved sulfur found in these samples, $1.65 \pm 0.08 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Fresnaye bay; $1.4 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Authie bay and $0.071 \pm 0.005 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Seine bay. From these results, we can conclude that in the Fresnaye and Authie bays the reduced sulfur concentrations obtained in porewaters extracted from their surface sediments are comparable with each other, but are much higher than those determined in the Seine-bay porewaters.

3.1.2. Elemental sulfur

Batina and co-workers [42] have made possible the determination of sulfide and elemental sulfur using ac voltammetry by measuring the peak current of sulfur species in an aqueous electrolyte in

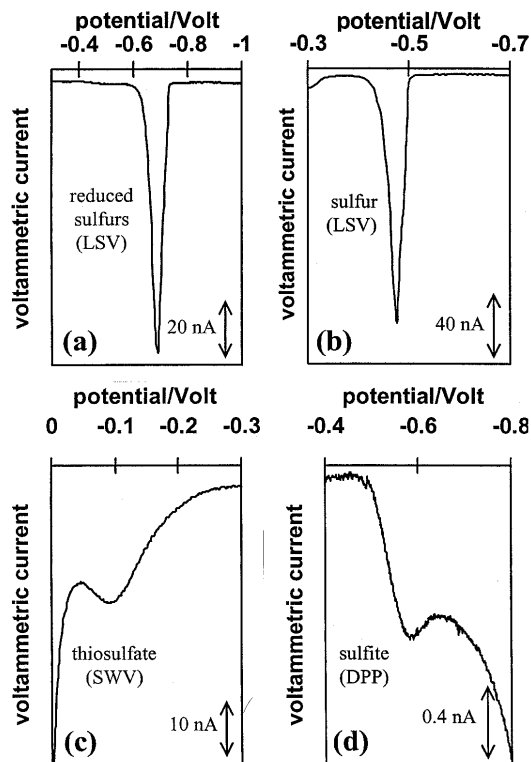


Fig. 2. Typical voltammograms detected at room temperature for dissolved sulfur compounds in natural porewaters. (a) Reduced sulfurs, (red. S) = $0.25 \mu\text{mol dm}^{-3}$, analyzed by LSV at pH 10 using a negative-going scan with a scan rate of 0.1 V s^{-1} , after an accumulation time of 30 s at an electrodeposition potential of -0.2 V vs. Ag/AgCl. (b) Elemental sulfur, (el. S) = $0.8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, analyzed by LSV in a mixed medium of pH 5 buffered porewater + methanol 50–50% (v:v) and using a negative-going scan with a scan rate of 0.1 V s^{-1} , after an accumulation time of 30 s at an electrodeposition potential of -0.2 V vs. Ag/AgCl. (c) Thiosulfate, ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) = $7.5 \mu\text{mol dm}^{-3}$, analyzed by SWV in an untreated interstitial-water sample (pH ≈ 7) and using a negative-going scan with a frequency of 150 Hz, a step potential of 0.008 V and a signal amplitude of 0.05 V after an accumulation time of 20 s at an electrodeposition potential of 0.0 V vs. Ag/AgCl. (d) Sulfite, (SO_3^{2-}) = $1.5 \mu\text{mol dm}^{-3}$, analyzed by DPP in an untreated interstitial-water sample (pH ≈ 7) and using a negative-going scan from -0.3 to -1.0 V vs. Ag/AgCl (with no electrodeposition procedure before scanning), with a step potential of 0.001 V, a modulation amplitude of 0.075 V, a modulation time of 0.05 s and a frequency of 5 Hz.

the presence of methanol and toluene after acidifying the medium with a nitric acid solution to

eliminate HS^- ions (as volatile H_2S) and after adjusting the medium pH to 10 with a NaOH solution. In the present work, a somewhat similar procedure has been used for the electrochemical analysis of our porewater samples, nevertheless, with some experimental modifications. Indeed, instead to acidify the porewater sample with nitric acid, we have preferred to use a buffer mixture of acetic acid + sodium acetate at pH 5 and, to this acidified medium, we have afterwards added an equivalent volume of extra-pure methanol. This resulting solution was analyzed using either the SWV or LSV technique and by employing the method of standard addition. The averaged concentration values given in Fig. 3 are, $1.1 \pm 0.1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Fresnaye bay; $1.0 \pm 0.1 \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Authie bay and $\leq 0.05 \mu\text{mol dm}^{-3}$ for the Seine bay.

Finally, from the above electrochemical investigations, which have been carried out both on reduced S and elemental sulfur, it has then been possible for us to reach the content of sulfide ions in the studied porewaters from the relationship,

$$(\text{Reduced S})_{\text{total}} - (\text{Elemental S}) \approx (\text{HS}^-)$$

where (reduced S)_{total} represents sulfides, polysulfides and elemental sulfur. The average concentrations of S^{2-} ions in the porewater samples extracted from surface sediments from the Authie and Fresnaye bays are 0.6, and $0.4 \mu\text{mol dm}^{-3}$, respectively.

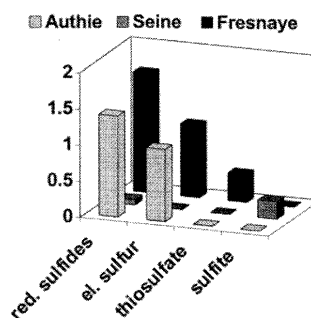


Fig. 3. Averaged contents of reduced sulfides, elemental sulfur and sulfite (expressed in $\mu\text{mol l}^{-1}$) and thiosulfate (expressed in $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) present in porewaters from surface sediments collected in the Seine, Fresnaye and Authie bays. Analysis errors evaluated from three replicates: $\leq 10\%$.

3.1.3. Sulfite

Analyses of SO_3^{2-} ions were carried out directly (without dilution) in new porewater samples at natural pH ($\text{pH} \approx 7$) by using DPP on Hg drop. Polarograms have been obtained from negative-going scans at a starting potential of -0.3 V to an ending potential of -1.0 V versus Ag/AgCl, with a step potential of 0.001 V, a modulation amplitude of 0.075 V, a modulation time of 0.05 s and a frequency of 5 Hz. Note that during these polarographic analyses, no electrodeposition on the Hg drop was performed previously. To reach the average content of sulfite in porewaters derived from surface sediments collected in the three bays, voltammetric analyses have been performed on several surface sediments from each of the studied bays (for that, three replicates were used) by using the method of standard addition. We found $240 \pm 20 \text{ nmol dm}^{-3}$ in the Seine-bay porewaters; and $\leq 100 \text{ nmol dm}^{-3}$ (which corresponds to the detection limit of this voltammetric technique) in both the Authie and Fresnaye bays (see Fig. 3).

3.1.4. Thiosulfate

Analyses of $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ions in porewater samples were performed directly (without dilution) at natural pH ($\text{pH} \approx 7$) by using the SWV on Hg drop. During these experiments, the step potential of 0.008 V and a signal amplitude of 0.05 V were applied; the direction of the potential was scanned at a frequency of 150 Hz and ranged from 0.0 to -0.5 V versus Ag/AgCl. In some cases, to increase the sensitivity of porewater analyses an electrodeposition potential of 0.0 V versus Ag/AgCl was applied to the Hg electrode for an accumulation time of 20 s. Under such experimental conditions and by employing the method of standard addition, the content of thiosulfate has been evaluated in different surface porewaters from the Fresnaye-bay sediments. We found it to be $38 \pm 3 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$. In contrast, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ions have not been detected in interstitial waters derived from the Seine and Authie bays because their contents are lower than the detection limit of this voltammetric technique, i.e. $\leq 5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$.

To assess the distribution of reduced-sulfur solids in these surface sediments, sequential ex-

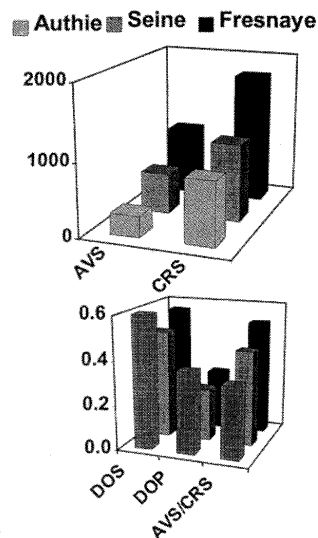


Fig. 4. Averaged contents (expressed in mg kg^{-1}) of AVS and CRS in surface sediments derived from the Authie, Seine and Fresnaye bays; (AVS)-S/(CRS)-S ratios; and calculated values of DOS and DOP. Analysis errors evaluated from three replicates: $\leq 10\%$ for AVS and CRS.

traction procedures have afterwards been applied to crude and anoxic sedimentary materials.

3.1.5. Chemical analysis of sediments

Contents of reduced sulfur compounds in the sediment phase have been determined after conversion to H_2S following sequential extraction reactions. Thus, the addition of a HCl solution to a known amount of anoxic and crude sediments permits the selecting extraction of AVS (which correspond mainly to amorphous FeS, poorly crystallized greigite and/or mackinawite) for a reaction time of 1 h at room temperature. The subsequent addition of an acidic Cr(II) solution (chromium(II) is generated inside a Jones' column containing a Hg–Zn amalgam) permits the extraction of chromium reducible sulfurs, CRS (which represent mainly pyrite, FeS_2) during 6 h at 100°C (for more details concerning all these chemical procedures, see Section 2). The AVS and CRS data obtained for the Seine, Fresnaye and Authie sediments are reported in the histogram of Fig. 4.

In what follows, the variable accumulation of AVS and CRS found in the surface sediments from these different estuarine sites has been examined and discussed in an attempt to provide insight on factors controlling or being responsible for the preservation of FeS or its conversion into pyrite. For that purpose, the sulfur ratio (AVS)-S/(CRS)-S and the degrees of pyritization and sulfidization, DOP and DOS (as defined in the Experimental Section) have been determined (see Fig. 4). Overall, the (AVS)-S/(CRS)-S ratios obtained in these surface sediments are relatively low (see Fig. 4) and attests to the high degree of conversion of AVS to pyrite when compared with those generally found in coastal sediments [22,46–50]. This is confirmed by the high values of DOP (ranging from 24 to 37%) which is a measure of the degree to which the original reducible iron has been converted to pyrite. This range is much higher than the DOP values found by Gagnon and co-workers [22] for riverine sediments derived from Saguenay Fjord in Canada (0.1–11.0%); but it agrees well with those generally obtained for normal marine sediments ($\leq 40\%$). However, these DOP values are much higher than those found for semi-euxinic and euxinic sediments [51–53]. On the other hand, the calculation of DOS has allowed us to measure the extent to which reactive iron is sulfidized, especially, in the case of the AVS-rich sediments under study. Overall, in all bay sites studied in this work, the DOS values are very high (49–60%) when compared with those reported in other aquatic environments (e.g. 2–43% in sediments from Saguenay Fjord and St Lawrence estuary in Canada [22]), indicating that the sulfidization process occurs easily in the Seine, Fresnaye and Authie bays. In addition, despite lower contents of reactive iron found in the Authie-bay sediments — when compared with results obtained in surface sediments from the Seine and Fresnaye bays — reactive iron does not seem to limit the generation of iron sulfide minerals in these sediments since higher values of DOS (up to 60%) and DOP (up to 37%) are obtained in these muds. This supports the fact that the conversion of AVS into CRS, particularly in the case of Authie-bay sediments, is indeed accelerated as a result of a better (bio)geochemical activity. It is

worth noting that chemical conditions conducive to pyrite formation are partly fulfilled in sediments from the Authie bay where higher amounts of sulfate ($24 \pm 2 \text{ mmol dm}^{-3}$) are found in the interstitial waters (when compared with those measured in sediments from the Seine bay, $10 \pm 1 \text{ mmol dm}^{-3}$, and above all from the Fresnaye bay, $0.5 \pm 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$).

3.1.6. Sedimentary organic matter

Averaged organic carbon contents have been found to be significantly higher in surface sediments derived from the Seine and Fresnaye bays when compared with those in the Authie bay. Furthermore, in all cases averaged organic C/N ratios (Fig. 5) have been found to be relatively low (about 6 for each bay), indicating the dominance of fulvic acids rather than humic acids in these surface sediments and reflecting the large marine contribution to the water–sediment interface (since this organic matter derives mainly from planktons (e.g. seagrasses), especially in the case of the Fresnaye-bay sediments). All these findings show that these sediments are recent.

High contents of organic matter (essentially fulvic acids) in the near-surface Fresnaye-bay sediments contribute to increase significantly the organic C/S ratio (Fig. 5) despite the high amounts of AVS and CRS sulfur in these sediments (compared with those found in the Seine and Authie bays (see Fig. 5)). Note that the existence of sulfur in fulvic acids from the near-surface Fresnaye-bay sediments cannot be excluded because of the high rate of bacterial sulfate reduction observed in this

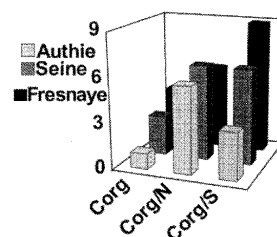


Fig. 5. Averaged contents of organic carbon (expressed in percent of total sediment mass), C_{org}/S_{total} and C_{org}/N_{total} ratios found in surface from the Authie, Seine and Fresnaye bays. CHNS-analysis errors evaluated from three replicates: $\leq 5\%$.

sedimentary medium, combined with a more favorable reoxidation of dissolved sulfide to polysulfides and elemental sulfur, as pointed out above. Indeed, considerable evidences have shown previously that (i) enrichment of sedimentary organic matter with sulfur and (ii) the formation of organic sulfur compounds precede the generation of pyrite [33] and take place preferentially in the uppermost centimeters of sediment [32] as a result of the reoxidation of HS^- ions with dissolved oxygen, nitrate and oxidized Fe and Mn, which leads to the generation of more reactive reactants for fulvic acids such as polysulfides and polythionates [32]. This agrees well with the high contents of reduced S and the existence of dissolved sulfur and/or thiosulfate found in surface porewaters derived from the Fresnaye-bay sediments. However, the content of fulvic-acid sulfur is certainly negligible when compared with those of AVS and CRS sulfurs. Conversely, the absence of reoxidation process in the surface sediments from the Seine bay limits the generation of sedimentary organic sulfur and thereby should contribute, at least partially, to the decrease of the C/S ratios.

4. Discussion and conclusion

The surface sediments collected in the Seine, Fresnaye and Authie bays are characterized by different partitionings of dissolved sulfur compounds in porewaters and by variable accumulations of AVS and CRS in the solid material. This suggests that different and complex (bio) geochemical mechanisms are involved in each of these bay environments where the availability of reactive iron and sulfate, the amount and quantity of organic matter and, more generally, the mineralogical composition of the buried sediments seem to be relevant factors.

Our investigations reveal that the built-up of reduced sulfur in the porewaters is strongly inhibited in the Seine-bay sediments, for their contents are maintained at very low levels ($0.07 \mu\text{mol dm}^{-3}$) in comparison to those found in the Fresnaye and Authie bays (1.65 and $1.4 \mu\text{mol dm}^{-3}$, respectively). This observation can be ex-

plained by the rapid precipitation of AVS in the presence of abundant dissolved iron(II) in the Seine-bay sediments (which was generated from reactive iron probably through more activated biological processes inside these sediments in addition to a high availability of sulfate ions), i.e. $[\text{Fe(II)}]_{\text{diss.}} = 7.0 \text{ mg dm}^{-3}$, when compared with those found in the Authie and Fresnaye bays which was $[\text{Fe(II)}]_{\text{diss.}} = 0.25\text{--}0.67 \text{ mg dm}^{-3}$. Conversely, the presence of high concentrations of dissolved reduced sulfur HS^- and H_2S in porewaters from the Authie-bay sediments — as a result of a deficiency of dissolved iron(II) — accelerates the diffusion of these species towards the redox boundary in which intermediate reduced sulfur compounds such as dissolved elemental sulfur can be generated in the interstitial waters. Elemental sulfur is further known to interact favorably with HS^- ions to give polysulfides. These latter, in turn, activate the pyritization mechanism and thereby increase the conversion rate of AVS to pyrite, what explains the low (AVS)-S/(CRS)-S ratio (0.33) and the high DOP ($\approx 38\%$) observed in the anoxic sediments from the Authie bay.

Besides those variables discussed above (i.e. the availability of reactive iron and sulfate ions), others must also be considered as relevant factors to the sulfidization/pyritization processes, viz. the natural potential, the composition and amount of organic matter and the proportion of organo-sulfur compounds (C/S and C/N ratios, see Fig. 5), and particularly the sedimentation rate. Indeed, when the sedimentation phenomenon takes place too slowly in a bay system, the formation of intermediate reduced sulfur species such as elemental sulfur and polysulfides can occur more easily as a result of a possible diffusive supply of H_2S to the redox boundary (or the oxic/anoxic limit zone of the sediment). This trend seems to take place more sharply in the Authie-bay where the concentration of elemental S in porewaters reaches up to $1 \mu\text{mol dm}^{-3}$, in response to a low sedimentation rate found locally in the site studied, $\approx 1\text{--}2 \text{ cm per year}$ (G. Billon et al., unpublished work). Conversely, the high sedimentation rate in the Seine bay ($4\text{--}5 \text{ cm per year}$ [54]) limits the diffuse supply of H_2S to the redox boundary which, in turn, inhibits the generation of interme-

diate reduced sulfur compounds such as elemental sulfur and polysulfides in the Seine-bay surface sediments. Ideally, HS^- ions diffuse upwards from anoxic sedimentary zones and are oxidized chemically (in contact with oxygen and nitrate, and/or with iron and manganese oxides) and/or biologically by chemosynthetic bacteria to elemental S and thiosulfate [2–5]. Such biogeochemical phenomena seem to occur partially in the Fresnaye bay since surface sediments contain higher amounts of algae (by taking into account analysis of sedimentary organic matter, see Fig. 5) and thiosulfate is detected abundantly in their interstitial waters: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 38 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Note that the low content of reduced S ($0.071 \mu\text{mol dm}^{-3}$) and the easy detection of sulfite ($0.24 \mu\text{mol dm}^{-3}$) in the porewaters derived from the Seine-bay surface sediments support the view that a diffusion and a consumption of volatile H_2S at the medium pH 7 — by re-oxidation in the redox boundary — occur in the sedimentary material despite the high sedimentation rate measured in this estuarine environment, probably because of the dependence of the reactivity of this redox phenomenon with the mineralogy of the sediment.

To summarize, electroanalytical methods and chemical extraction procedures have been used successfully in the present work to provide not only information about amounts of sulfur compounds involved in different estuarine sediment systems but also concerning their nature, properties and partitioning between the interstitial waters and the solid phase. CSV has been suitable for observing inorganic sulfur species (total reduced S, elemental S, sulfides, thiosulfate and sulfite ions). Their detection is based on the anodic depolarization reaction between the mercury electrode and sulfur. Analyses of AVS (which is mostly composed of amorphous and/or poorly crystallized FeS) and CRS (FeS_2) have been carried out directly in crude surface sediments in the aim to gain information about a number of processes involving S compounds and ruling relevant and complex (bio)geochemical equilibria involved both in the solid and liquid phases of the surface sediments derived from the Seine, Fresnaye and Authie bays. Thus, overall interesting results con-

cerning the conversion of AVS into pyrite have been obtained, especially in case an inhibition or slowing down of this process (relative to AVS precipitation, particularly, in reactive Fe-rich sediments) is observed in the sedimentary system. In this particular case, the built up of reduced sulfur — namely elemental sulfur, polysulfides, thiosulfate and sulfite — in the interstitial waters has been found to be significantly reduced or at least perturbed. Other factors such as sedimentation rate, availability of sulfate and nature and amount of sedimentary organic matter have been found to be relevant for controlling the sulfidization and pyritization processes in these estuarine surface sediments. Furthermore, because sedimentary FeS and FeS_2 are sink of trace metals a better understanding of these factors should allow us to predict more easily the release of trace toxic metals such as Hg, As and Cd, e.g. during periods of intensive fluvial transport/dredging activities and strong tidal events in these bays (which are known to be responsible for (re)mobilization phenomena of anoxic sediments and their partial oxidation with dissolved O_2 in the partially oxygenated water column). These works are still under way.

References

- [1] R.W. Howarth, J.W.B. Stewart, M.V. Ivanov, *Sulfur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems and Associated Water Bodies*. Scope 48, Wiley, Chichester, 1992.
- [2] B.B. Jorgensen, *Science* 249 (1990) 152.
- [3] B.B. Jorgensen, *Limnol. Oceanogr.* 35 (1990) 1329.
- [4] F.J. Millero, *Limnol. Oceanogr.* 36 (1991) 1007.
- [5] F.J. Millero, *Deep-Sea Res.* 38 (suppl. 2) (1991) S1139.
- [6] B. Thamdrup, K. Finster, H. Fossing, J.W. Hansen, B.B. Jorgensen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 67.
- [7] R.A. Berner, *Am. J. Sci.* 268 (1970) 1.
- [8] D.E. Canfield, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 619.
- [9] R.A. Berner, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984) 605.
- [10] E. Drobner, H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose, K.O. Stetter, *Nature* 346 (1990) 742.
- [11] M.A.A. Schoonen, H.L. Barnes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1505.
- [12] G.W. Luther, III, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 2839.
- [13] J.J. Middelburg, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 815.

- [14] R.W. Howarth, J.M. Teal, *Limnol. Oceanogr.* 24 (1979) 999.
- [15] R.E. Sweeney, I.R. Kaplan, *Econ. Geol.* 68 (1973) 618.
- [16] D.T. Rickard, *Am. J. Sci.* 275 (1975) 636.
- [17] R.W. Howarth, *Science* 203 (1979) 49.
- [18] R. Raiswell, *Am. J. Sci.* 107 (1982) 467.
- [19] C.J. Lord, III, T.M. Church, *Geochim. Cosmochim. Acta* 47 (1983) 1381.
- [20] J.W. Morse, F.J. Millero, J.C. Cornwell, D. Rickard, *Earth Sci. Rev.* 2 (1987) 1.
- [21] Q. Wang, J.W. Morse, *Mar. Chem.* 52 (1996) 99.
- [22] C. Gagnon, A. Mucci, E. Pelletier, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 2663.
- [23] M.E.L. Kohnen, J.S.S. Damste, H.L.T. Haven, J.W.D. Leeuw, *Nature* 341 (1989) 640.
- [24] J.M.C. Plane, Gas-phase atmospheric oxidation of biogenic sulfur compounds, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, pp. 404–424.
- [25] M.D. Keller, W.D. Bellows, R.R.L. Guillard, Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, pp. 167–183.
- [26] R.D. Vetter, P.A. Matria, J. O'Brien, Reduced sulfur compounds in marine Phytoplankton, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, pp. 243–262.
- [27] B.F. Taylor, R.P. Kiene, Microbial metabolism of dimethyl sulfide, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, pp. 202–222.
- [28] B.F. Taylor, Bacterial transformations of organic sulfur compounds in marine environments, in: *Biogeochemistry of Global Change: Radiatively Active Trace Gases*, Chapman & Hall, London, 1993, pp. 745–782.
- [29] G. Malin, S. Turner, P. Liss, P. Holligan, D. Harbour, *Deep-Sea Res.* 40 (1) (1993) 1487.
- [30] I. Ciglenecki, B. Cosovic, *Mar. Chem.* 52 (1996) 87.
- [31] N.R. Urban, K. Ernst, S. Bernasconi, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 837.
- [32] V. Brüchert, *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (9) (1998) 1567.
- [33] V.P. Aneja, W.J. Cooper, Biogenic sulfur emission, in: E.S. Saltzman, W.J. Cooper (Eds.), *Biogenic Sulfur in the Environment*, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, pp. 2–14.
- [34] Dosage des ions sulfates, Norme AFNOR NFT 90 040. In: *Essais Eaux*, AFNOR, Paris, 1997.
- [35] D.E. Canfield, R. Raiswell, J.T. Westrich, C.M. Reaves, R.A. Berner, *Chem. Geol.* 54 (1986) 149–155.
- [36] J.C. Cornwell, J.W. Morse, *Mar. Chem.* 22 (1987) 193–206.
- [37] G. Charlot, *Les Méthodes de la Chimie Analytique: Analyse Quantitative Minérale*, Masson & Cies, Paris, 1961, p. 1024.
- [38] C. Boesen, D. Postma, *Am. J. Sci.* 288 (1988) 575–603.
- [39] R. Raiswell, R.A. Berner, *Am. J. Sci.* 285 (1985) 710–724.
- [40] G.W. Luther, III, A.E. Giblin, R. Varsolona, *Limnol. Oceanogr.* 30 (4) (1985) 727.
- [41] W. Davison, J. Buffle, R. Devitre, *Pure Appl. Chem.* 60 (10) (1988) 1535.
- [42] N. Batina, I. Ciglenecki, B. Cosovic, *Anal. Chim. Acta* 267 (1992) 157.
- [43] I. Ciglenecki, B. Cosovic, *Electroanalysis* 9 (10) (1997) 1.
- [44] A. Bertolin, G.A. Mazzocchin, D. Rudello, P. Ugo, *Mar. Chem.* 59 (1997) 127.
- [45] T.F. Rozan, G. Benoit, G.W. Luther, III, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3021.
- [46] I.R. Kaplan, K.O. Emery, S.C. Rittenberg, *Geochim. Cosmochim. Acta* 27 (1963) 297–331.
- [47] R.W. Howarth, B.B. Jorgensen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 48 (1984) 1807–1818.
- [48] J.W. Morse, J.C. Corwell, *Mar. Chem.* 22 (1987) 55–69.
- [49] S. Thode-Anderson, B.B. Jorgensen, *Limnol. Oceanogr.* 34 (1989) 793–806.
- [50] H. Fossing, B.B. Jorgensen, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1990) 2731–2742.
- [51] R. Raiswell, F. Buckley, R.A. Berner, T.F. Anderson, J. *Sediment Petrol.* 58 (1988) 812–819.
- [52] J. Leventhal, C. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (1990) 2621–2625.
- [53] J.W. Morse, R.A. Berner, *Chem. Geol.* 99 (1992) 1–27.
- [54] E. Martin, Thesis, Lille, 1996.

ANNEXE IV

Optimisation des temps d'extraction des **AVS** et des **CRS**,
calcul de reproductibilité des mesures de concentration des **AVS**,
évaluation des incertitudes sur les valeurs du **DOS**, du **DOP** et du rapport **AVS/CRS**.

Optimisation des temps d'extraction des AVS et des CRS

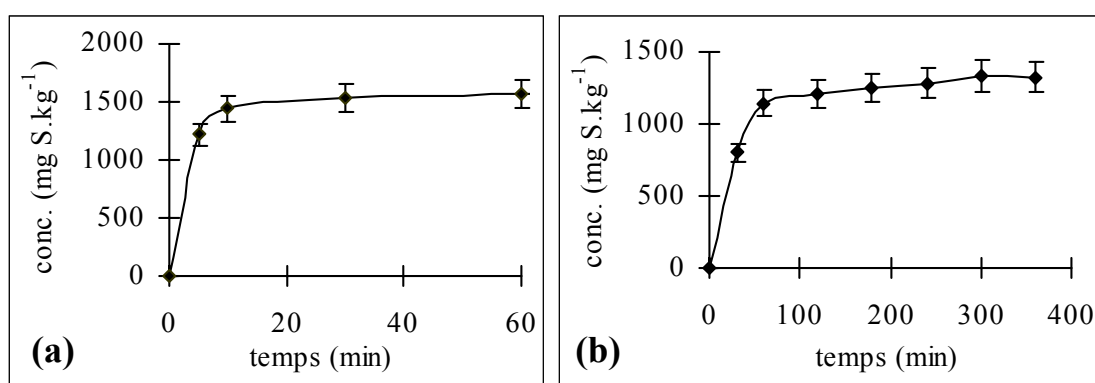


Figure annexe IV : Courbes relatives à l'optimisation des temps d'extraction des **AVS** (a) et des **CRS** (b) sur un sédiment provenant de la baie d'Authie.

Calcul de reproductibilité des mesures des AVS

N° des répliquats	1	2	3	4	5	6	7
Concentration des AVS en mg S.kg ⁻¹	1789	1574	1888	1693	1786	1818	1500

Ces valeurs nous ont permis de calculer (le principe des calculs est détaillé à l'**annexe II**) l'erreur en pourcentage commis lors de la détermination des teneurs en **AVS** dans nos sédiments. Nous trouvons 8% et nous supposons par la suite que cette valeur est également valable pour estimer l'erreur commise sur la détermination des **CRS**.

Calcul de l'incertitude sur le degré de sulfuration (DOS)

$$\begin{aligned}
 \text{DOS} &= \frac{\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}}}{\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}}} \\
 d\text{DOS} &= \frac{d(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}}) \cdot (\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}}) - (\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}}) \cdot d(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})^2} \\
 &= d\text{Fe}_{\text{pyr}} \cdot \left(\frac{1}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} - \frac{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})^2} \right) + d\text{Fe}_{\text{AVS}} \cdot \left(\frac{1}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \right) \\
 &\quad - d\text{Fe}_{\text{ext}} \cdot \left(\frac{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})^2} \right) \\
 \frac{d\text{DOS}}{\text{DOS}} &= \frac{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})} \cdot \left[d\text{Fe}_{\text{pyr}} \cdot \left(\frac{1}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} - \frac{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})^2} \right) \right. \\
 &\quad \left. + d\text{Fe}_{\text{AVS}} \cdot \left(\frac{1}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \right) - d\text{Fe}_{\text{ext}} \cdot \left(\frac{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})^2} \right) \right]
 \end{aligned}$$

Finalement,

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta\text{DOS}}{\text{DOS}} &= \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{pyr}}}{\text{Fe}_{\text{pyr}}} \cdot \left| \frac{\text{Fe}_{\text{pyr}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})} - \frac{\text{Fe}_{\text{pyr}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \right| + \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{AVS}}}{\text{Fe}_{\text{AVS}}} \cdot \left(\frac{\text{Fe}_{\text{AVS}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{AVS}})} \right) \\
 &\quad + \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{ext}}}{\text{Fe}_{\text{ext}}} \cdot \left(\frac{\text{Fe}_{\text{ext}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \right)
 \end{aligned}$$

En remplaçant chaque grandeur par sa valeur, nous obtenons des valeurs d'incertitudes inférieures ou égale à 10 %. Nous supposons donc le **DOS** est connu avec une incertitude de 10%.

Calcul de l'incertitude sur le degré de pyritisation et le rapport AVS/CRS

On procède de la même façon que précédemment et on obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta\text{DOP}}{\text{DOP}} &= \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{pyr}}}{\text{Fe}_{\text{pyr}}} \cdot \left(1 - \frac{\text{Fe}_{\text{pyr}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \right) + \frac{\Delta\text{Fe}_{\text{ext}}}{\text{Fe}_{\text{ext}}} \cdot \frac{\text{Fe}_{\text{ext}}}{(\text{Fe}_{\text{pyr}} + \text{Fe}_{\text{ext}})} \\
 \frac{\Delta \frac{\text{AVS}}{\text{CRS}}}{\frac{\text{AVS}}{\text{CRS}}} &= \frac{\Delta\text{AVS}}{\text{AVS}} + \frac{\Delta\text{CRS}}{\text{CRS}}
 \end{aligned}$$

Les applications numériques permettent de conclure que les valeurs du **DOP** et du quotient AVS/CRS sont déterminées avec une incertitude respectivement de 10 % et 16 %.

ANNEXE V

Tableaux des données

Eaux interstitielles "Authie aval"

Concentrations en Na, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, phosphore (PO₄), fluorure (F), sulfate (SO₄), soufre réduit (S_{red}), soufre élémentaire (S⁰), Cd, Cu, Pb, Zn et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur (prof.).

prof. cm	Na mM	Ca mM	Mg mM	Sr μM	Fe μM	Mn μM	PO ₄ μM	F μM	SO ₄ mM	S _{red} nM	S ⁰ nM	Cd nM	Cu nM	Pb nM	Zn nM	alc. mM
1	353	6,61	27,4	45,8	9,73	28,0	15	28,5	25,0	520	280	3,0	56,6	34	355	4,6
3	357	6,55	27,3	45,6	2,77	10,3	148	51,6	24,0	1400	1000	-	43,6	193	419	7,6
5	378	6,59	27,6	45,3	1,50	5,40	409	59,0	19,8	1600	750	5,2	30,7	34	367	10,1
7	362	6,53	27,5	45,0	1,64	4,85	427	58,8	17,8	2700	860	3,8	30,2	24	338	11,8
9	359	6,28	27,4	42,9	6,04	4,42	131	60,0	16,4	5700	2100	-	-	-	568	7,5
11	364	6,31	27,4	42,4	3,88	3,45	210	56,2	12,1	9200	3300	-	29,0	256	370	14,9
13	358	6,57	27,6	44,0	3,52	4,29	401	44,4	10,2	9900	2400	9,4	-	116	322	14,8
15	371	6,91	28,2	44,9	2,92	4,54	515	50,6	7,5	11000	2500	2,7	28,6	19	307	20,1
17	-	-	-	-	-	-	-	28,5	-	-	-	23,8	64,5	208	-	-
19	379	7,14	28,4	45,7	2,47	3,69	649	43,5	8,7	7400	3000	19,6	61,3	236	412	27,7
21	391	7,49	28,9	47,9	1,79	4,36	912	35,9	-	-	-	47,2	88,1	405	468	34,1
23	399	7,52	29,0	47,6	2,32	4,87	948	30,2	5,7	-	-	43,3	113	309	521	37,6

Eaux interstitielles "Authie amont"

**Concentrations en Na, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, phosphore (PO₄), fluorure (F), sulfate (SO₄),
soufre réduit (S_{red}) et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur (prof.).**

Les valeurs d'activité de ⁷Be dans les sédiments sont également présentées.

prof.	Na	Ca	Mg	Sr	Fe	Mn	PO ₄	F	SO ₄	S _{red}	alc.	⁷ Be
cm	mM	mM	mM	μM	μM	μM	μM	μM	mM	nM	mM	Bq.kg ⁻¹
0	47,5	4,28	3,29	10,4	0,072	16,4	1,32	9,5	0,20	-	7,0	-
1	77,8	6,45	4,98	14,5	66,8	88,7	0,53	9,9	0,12	192	10,5	-
3	108	7,53	8,39	23,4	234	61,0	0,12	-	0,17	-	13,7	21
5	109	7,48	9,24	27,3	235	29,7	50,7	15,8	0,16	218	15,7	20
7	110	7,08	9,07	24,7	25,2	17,4	57,5	14,4	0,24	255	17,2	12
9	111	6,78	8,96	23,7	13,9	11,3	72,0	16,8	0,32	181	15,2	-
11	112	6,78	8,90	23,5	1,80	10,8	44,9	23,5	0,49	218	14,6	5
13	115	6,63	8,74	23,3	0,455	10,3	50,6	22,9	0,51	-	14,3	-
15	118	6,50	8,78	23,0	10,9	10,8	72,2	18,5	0,54	271	14,6	-
17	118	6,45	8,83	22,6	0,784	12,2	48,0	17,6	-	219	14,3	0
19	119	6,55	9,06	22,8	0,776	15,1	61,6	16,8	0,61	105	-	0
21	119	6,68	9,27	23,6	9,53	19,4	91,7	-	-	157	14,0	0
23	47,5	6,58	9,37	22,9	0,405	17,9	40,0	-	0,69	103	-	-

Eaux interstitielles "Seine aval"

**Concentrations en Na, Ca, Mg, Sr, Fe, Mn, phosphore (PO₄), fluorure (F), sulfate (SO₄),
soufre réduit (S_{red}) et valeurs de l'alcalinité (alc.) en fonction de la profondeur (prof.).**

prof.	Na	Ca	Mg	Sr	Fe	Mn	PO ₄	F	SO ₄	S _{red}	alc.
cm	mM	mM	mM	μM	μM	μM	μM	μM	mM	nM	mM
1	173	5,54	19,8	31,5	53,2	80,3	4,08	52,6	9,89	58	6,18
3	172	5,17	20,1	31,1	126	96,5	5,11	50,8	10,6	71	8,1
5	187	5,33	21,6	32,7	214	91,3	8,75	62	11,2	99	8,66
7	197	5,62	22,2	33,5	271	99,8	10,7	70,5	11,4	127	9,26
9	201	5,87	22,2	34,1	333	96,5	16,2	65,0	10,3	132	8,38
11	208	6,01	21,8	36,5	300	83,4	11,4	65,4	11,2	127	9,26
13	206	6,03	22,0	36,5	453	85,4	34,8	75,4	10,8	83	8,96
15	200	5,97	21,9	33,3	184	71,9	4,84	63,9	11,0	38	7,68
17	190	6,14	21,6	34,4	372	63,8	28,3	88,0	11,2	47	6,92
19	183	6,09	21,1	33,3	132	55,7	0,721	77,5	11,7	56	6,01
21	190	6,33	21,8	34,7	11,6	29,7	16,5	75,1	10,7	63	6,12
23	-	6,16	21,8	-	4,48	19,3	21,2	-	-	-	-

**Valeurs du pH et du potentiel d'oxydoréduction (vs Ag/AgCl)
pour les sites "Authie aval", "Authie amont" et "Seine aval".**

"Authie aval"		
profondeur	pH	potentiel
cm		V vs (Ag/AgCl)
0,5	7,20	-200
1,5	7,40	-330
2,5	7,10	-495
3,5	7,00	-390
4,5	7,00	-428
5,5	7,00	-433
6,5	7,00	-440
7,5	7,00	-444
8,5	7,00	-416
9,5	7,00	-444
10,5	6,95	-374
11,5	7,04	-450
12,5	7,02	-366
13,5	7,11	-390
14,5	7,00	-368
15,5	6,97	-402
16,5	6,94	-362
17,5	6,94	-382
18,5	6,88	-382

"Authie amont"		
profondeur	pH	potentiel
cm		V vs (Ag/AgCl)
1	7,08	-80
2	7,00	-110
3	6,97	-203
4	6,9	-220
5	6,93	-225
6	6,92	-202
7	6,98	-228
8	6,96	-223
9	6,97	-223
10	7,04	-231
11	7,03	-224
12	7,07	-226
13	7,08	-234
14	7,07	-252
15	7,06	-254
16	7,08	-256
17	7,05	-260
18	7,06	-268
19	7,08	-281
20	7,08	-292
21	7,10	-284
22	7,09	-291
23	7,15	-329
24	7,13	-319
25	7,14	-314

"Seine aval"		
profondeur	pH	potentiel
cm		V vs (Ag/AgCl)
0,5	7,37	150
1,5	7,26	-169
2,5	7,23	-132
3,5	7,34	-181
4,5	7,36	-184
5,5	7,13	-218
6,5	7,38	-203
7,5	7,39	-250
8,5	7,39	-250
9,5	7,42	-234
10,5	7,23	-174
11,5	7,08	-197
12,5	7,18	-130
13,5	7,16	-175
14,5	7,15	-164
15,5	7,15	-260
16,5	7,11	-218
17,5	7,15	-200
18,5	7,16	-204
19,5	-	-222

Attaques totales sur les sédiments "Authie aval"

**Teneurs (dans la fraction fine sédimentaire) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb,
Sc, Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

Les valeurs des pourcentages en eau, en carbone organique et en carbone inorganique sont également présentées.

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	eau	C _{miné}	C _{orga}
cm	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	%	%
1	19,5	167	0,382	27,6	9,62	10,8	5,38	237	686	8,39	3,63	410	1,66	32,7	49,7	40	5,80	0,89
3	19,9	167	0,325	29,2	8,88	11,3	5,47	218	674	9,91	3,90	402	1,76	32,0	51,5	18	5,34	1,19
5	21,4	182	0,374	32,4	11,7	13,2	5,84	226	735	15,0	4,21	485	1,53	37,6	61,9	38	5,69	1,38
7	20,6	169	0,356	30,1	11,8	12,1	5,59	223	678	6,49	3,74	439	1,59	34,3	57,0	35	5,30	1,02
9	20,6	170	0,314	30,2	11,9	12,1	5,70	218	712	6,89	4,02	431	1,65	33,5	57,0	28	5,32	0,91
11	21,3	162	0,338	30,3	8,97	11,4	5,77	211	642	4,67	3,85	453	1,76	34,4	52,8	-	5,72	0,66
13	20,7	150	0,366	28,3	8,64	11,1	5,39	217	653	13,2	3,68	385	1,60	32,1	49,2	34	5,43	1,10
15	19,8	161	0,338	29,9	9,47	11,6	5,46	216	670	13,9	3,70	406	1,69	33,8	49,3	32	5,25	0,98
17	20,0	169	0,385	29,1	12,0	12,2	5,64	212	700	10,4	3,75	411	1,44	33,5	56,8	29	5,06	0,81
19	19,5	168	0,404	26,6	7,95	12,5	5,50	213	707	7,30	3,56	420	1,61	34,6	55,5	36	5,19	1,25
21	20,8	173	-	29,9	12,1	12,9	5,63	215	756	11,8	3,98	437	1,42	36,8	62,4	35	5,12	1,40
23	20,4	167	0,358	29,4	10,3	11,9	5,58	219	692	9,82	3,82	425	1,61	34,1	54,8	37	5,56	1,25

Attaques totales sur les sédiments "Authie amont"

**Teneurs (dans la fraction fine sédimentaire) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb,
Sc, Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

Les valeurs des pourcentages en eau, en carbone organique et en carbone inorganique sont également présentées.

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	eau	C _{miné}	C _{orga}
cm	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	%	%
0	19,5	90,2	0,995	39,8	13,9	12,9	3,51	425	782	13,6	3,30	248	2,70	29,4	71,3	-	3,05	1,21
1	17,5	94,9	0,867	39,1	13,1	12,9	3,56	359	765	14,7	2,67	272	2,55	31,1	70,8	45	3,21	1,14
3	20,0	90,3	0,745	40,3	10,9	11,3	3,38	283	685	13,3	3,34	253	2,80	26,8	62,0	-	2,69	1,04
5	25,3	104	0,848	40,2	11,3	11,7	3,62	272	752	14,0	4,10	267	2,64	28,5	68,0	40	3,08	1,08
7	21,5	107	0,884	41,0	12,4	12,1	3,91	280	787	13,8	3,78	298	2,69	28,8	71,1	41	3,48	1,08
9	19,0	131	0,845	36,3	10,6	11,7	4,11	267	782	15,2	3,21	373	2,48	27,1	64,2	-	4,27	0,97
11	12,6	119	0,815	37,8	-	11,5	3,87	254	800	14,9	1,94	353	2,24	27,8	68,9	44	4,46	1,00
13	16,5	131	0,847	38,6	11,7	11,5	3,99	248	791	15,2	2,60	345	2,26	29,1	73,3	38	4,70	0,95
15	19,6	127	0,919	36,6	11,9	11,9	4,13	265	761	14,9	3,59	324	2,23	29,4	70,3	-	4,32	1,14
17	24,9	131	1,001	39,8	12,0	12,5	4,24	289	760	14,8	4,29	318	2,39	29,8	70,7	36	3,95	0,99
19	14,2	112	0,976	44,4	11,2	12,6	4,21	300	746	13,4	2,37	333	2,76	33,4	71,8	34	3,96	0,98
21	11,8	119	0,815	39,0	11,0	10,9	3,89	291	816	13,0	1,75	326	2,50	27,6	61,2	-	4,00	0,78
23	16,8	119	0,649	32,1	8,69	9,50	3,79	249	706	11,1	2,79	329	2,15	24,2	51,5	32	4,26	0,55

Attaques totales sur les sédiments "Seine aval"

**Teneurs (dans la fraction fine sédimentaire) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Pb,
Sc, Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

Les valeurs des pourcentages en eau, en carbone organique et en carbone inorganique sont également présentées.

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	P	Pb	Sc	Sr	Ti	V	Zn	eau	C _{miné}	C _{orga}
cm	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	%	%	%
1	32,9	129	0,794	83,8	42,0	25,4	5,98	499	4250	50,1	5,15	324	2,89	66,7	166	50	3,87	2,49
3	40,0	129	0,821	86,8	45,4	26,8	8,32	513	4570	58,5	7,90	355	2,77	72,9	175	49	4,00	2,69
5	38,7	118	0,852	92,1	49,5	27,4	6,81	499	4720	55,1	6,86	325	2,93	73,5	188	-	3,72	2,99
7	40,6	119	0,763	88,1	43,1	26,4	8,41	513	4690	66,2	7,73	338	2,83	72,4	180	-	3,61	3,15
9	40,2	120	0,718	86,9	42,3	25,8	8,15	498	4540	67,3	8,21	338	3,01	71,2	172	47	3,62	3,15
11	41,1	119	0,925	93,5	49,5	26,8	8,45	498	5060	67,4	8,27	347	2,72	75,0	190	-	3,73	3,18
13	35,1	115	1,96	106	51,1	25,5	7,39	550	6690	69,5	7,70	336	2,90	89,8	219	46	3,73	2,26
15	35,0	115	1,81	96,0	51,0	24,7	7,41	496	5830	64,5	7,75	344	2,85	78,9	199	49	3,71	2,11
17	35,3	118	1,91	97,2	51,0	24,7	7,57	486	5650	57,0	7,50	346	2,62	74,4	202	43	3,65	2,38
19	31,5	117	1,70	86,9	43,5	22,4	6,97	464	5070	53,1	6,61	352	2,55	62,2	184	40	3,69	1,74
21	26,6	112	1,54	71,5	34,5	20,9	6,21	467	5180	39,8	5,12	348	2,57	54,6	176	39	3,61	1,01
23	30,1	113	1,74	86,6	44,4	23,3	6,85	487	6280	51,7	6,08	367	2,80	61,5	201	-	3,73	1,60

Attaques des fractions disponibles ($[HCl] = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) sur les sédiments "Authie aval"

**Teneurs (dans les sédiments bruts) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb,
Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
cm	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
1	408	73,4	0,294	2,13	1,72	965	1,37	64,4	0,935	524	4,85	153	11,0	3,08	12,6
3	537	87,0	0,295	2,21	1,46	1410	1,24	50,3	1,04	602	6,08	137	8,95	4,73	17,3
5	402	83,4	0,187	1,85	0,810	1250	1,27	50,7	0,796	546	3,44	176	8,34	2,72	11,2
7	472	77,0	0,366	2,04	0,864	1640	1,22	49,3	0,96	577	4,39	163	10,3	3,76	15,0
9	561	87,5	0,215	2,33	1,43	1590	1,43	58,1	1,17	631	4,88	178	12,1	4,44	15,9
11	550	105,2	-	2,18	1,42	1460	1,68	64,3	1,21	647	2,64	205	11,5	3,39	18,1
13	511	95,6	0,332	2,18	1,41	1460	1,49	59,5	1,01	659	4,95	193	10,6	4,16	15,2
15	574	88,1	-	2,35	1,03	1910	1,49	56,5	1,18	594	2,38	164	11,5	3,72	17,9
17	493	87,6	0,269	2,12	1,58	1750	1,46	58,2	0,967	657	5,09	176	11,3	4,30	15,7
19	720	111,0	-	3,08	2,83	2300	1,87	71,2	1,33	773	3,26	207	16,2	4,95	27,0
21	540	97,8	0,208	2,21	1,31	1670	1,45	61,2	1,07	685	5,21	197	10,3	4,27	16,2

Attaques des fractions disponibles ($[HCl] = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$) sur les sédiments "Authie amont"

**Teneurs (dans les sédiments bruts) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb,
Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
cm	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
1	568	38,3	0,658	1,86	3,17	1400	0,945	119	1,59	890	3,56	133	19,8	2,13	19,5
3	605	48,2	0,699	1,94	3,23	1690	0,974	116	1,56	1090	5,74	137	16,5	2,29	22,4
5	578	48,3	0,750	2,03	3,19	1570	1,07	99,7	1,62	1100	5,08	152	17,3	2,43	22,2
7	640	63,3	0,596	2,28	2,81	1680	1,22	87,8	1,47	1040	5,26	168	17,1	3,10	22,2
9	596	65,1	0,597	2,48	2,75	1530	1,35	87,4	1,09	1060	6,22	190	18,7	3,22	21,1
11	494	69,8	0,531	2,19	2,16	1470	1,35	83,1	1,43	976	4,54	215	15,8	2,52	17,9
13	543	61,1	0,585	2,26	2,11	1350	1,32	83,5	1,18	1010	3,40	218	19,6	2,52	17,0
15	549	62,6	0,850	2,21	2,53	1890	1,34	88,9	1,20	1050	5,61	207	18,3	3,03	20,0
17	711	68,5	0,822	2,61	3,14	1990	1,45	114	1,76	1430	5,67	221	22,1	3,37	23,2
19	691	76,2	-	2,05	2,47	1600	1,20	92,4	1,52	1240	2,70	166	12,9	2,35	23,8
21	562	81,5	-	1,92	1,84	1440	1,21	80,3	1,08	1130	1,92	171	11,4	2,13	20,6
23	534	88,8	0,613	2,31	2,28	1520	1,39	94,0	1,11	1210	4,52	222	15,3	2,80	19,0

Attaques des fractions disponibles ([HCl] = 1 mol.dm⁻³) sur les sédiments "Seine aval"

**Teneurs (dans les sédiments bruts) en Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb,
Sr, Ti, V et Zn en fonction de la profondeur (prof.).**

prof.	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn
cm	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	g.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
1	1490	53,2	0,580	13,8	15,8	3840	1,98	191	3,39	1460	25,4	136	82,9	8,68	59,3
3	1610	48,4	0,525	15,2	17,1	4150	2,02	194	3,74	1480	27,3	133	85,4	9,13	64,9
5	2040	65,5	-	17,1	20,5	4500	2,64	213	3,92	1790	17,5	165	75,6	9,25	89,0
7	1550	50,3	2,383	14,9	15,8	4030	1,96	177	3,26	1600	26,7	132	84,4	9,99	61,4
9	1590	37,9	0,971	15,1	16,3	4020	1,86	164	3,52	1470	28,4	122	91,8	9,80	61,8
11	1550	44,3	1,88	16,2	15,4	4330	1,94	168	3,30	1900	27,5	136	101	11,6	64,6
13	1620	47,2	2,67	16,2	14,5	4170	1,88	158	3,50	1800	28,2	131	90,2	11,9	69,4
15	1530	66,5	0,994	16,3	15,7	4140	2,13	176	3,50	2230	26,4	160	93,2	12,5	74,6
17	1720	61,4	1,33	20,0	13,5	4900	2,18	193	4,22	2360	29,4	160	115	14,3	83,3
19	1730	67,4	1,28	19,6	6,92	4760	2,09	197	4,24	2570	29,2	154	93,7	13,7	83,9
21	1880	58,9	1,36	21,8	20,4	5080	2,06	212	4,97	2990	33,3	142	104	15,3	94,4
23	1490	53,2	0,580	13,8	15,8	3840	1,98	191	3,39	1460	25,4	136	82,9	8,68	59,3

**Teneurs en AVS, CRS et valeurs des rapports AVS/CRS, DOS et DOP
dans les sédiments du site "Authie aval".**

Les concentrations en fer réactif ($\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$) sont également présentées.

prof.	$\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$	AVS		CRS		AVS/CRS	DOS	DOP
cm	mg.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	calculés par rapport au fer		
1	970	68	120	690	600	0,20	0,44	0,36
3	1410	500	880	1040	900	0,97	0,75	0,38
5	1250	700	1220	1760	1540	0,80	0,78	0,44
7	1640	770	1340	1320	1150	1,16	0,86	0,40
9	1590	1090	1910	1180	1030	1,85	1,18	0,41
11	1460	1210	2110	1370	1190	1,77	0,97	0,35
13	1460	800	1400	1200	1040	1,34	0,91	0,39
15	1910	1170	2040	1160	1010	2,02	1,00	0,33
17	1750	1730	3010	1270	1110	2,73	1,24	0,33
19	2300	1330	2330	1110	970	2,39	1,15	0,34

**Teneurs en AVS, CRS et valeurs des rapports AVS/CRS, DOS et DOP
dans les sédiments du site "Authie amont".**

Les concentrations en fer réactif ($\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$) sont également présentées.

prof.	$\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$	AVS		CRS		AVS/CRS	DOS	DOP
cm	mg.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	calculés par rapport au fer		
1	1400	41	71	730	640	0,11	0,32	0,29
3	1690	210	360	680	590	0,61	0,39	0,24
5	1570	370	650	770	670	0,97	0,56	0,29
7	1680	660	1150	1110	970	1,18	0,78	0,36
9	1530	620	1080	950	830	1,30	0,72	0,31
11	1470	510	890	980	860	1,04	0,70	0,34
13	1350	520	910	990	860	1,05	0,63	0,31
15	1890	370	640	1160	1010	0,64	0,61	0,37
17	1990	460	800	1050	920	0,87	0,59	0,32
19	1600	610	1070	900	790	1,35	0,72	0,30
21	1440	610	1060	1080	940	1,13	0,74	0,35
23	1520	830	1450	1030	900	1,61	0,93	0,36

**Teneurs en AVS, CRS et valeurs des rapports AVS/CRS, DOS et DOP
dans les sédiments du site "Seine aval".**

Les concentrations en fer réactif ($\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$) sont également présentées.

prof.	$\text{Fe}_{[\text{HCl}] = 1 \text{ M}}$	AVS		CRS		AVS/CRS	DOS	DOP
cm	mg.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	mg S.kg^{-1}	mg Fe.kg^{-1}	calculés par rapport au fer		
1	3840	160	280	1290	1120	0,25	0,37	0,29
3	4150	940	1630	810	710	2,3	0,62	0,19
5	4500	410	720	880	770	0,94	0,55	0,28
7	4030	53	90	910	790	0,12	0,27	0,24
9	4020	110	200	1020	890	0,22	0,22	0,18
11	4330	38	66	1240	1080	0,06	0,28	0,27
13	4170	330	580	1510	1310	0,44	0,39	0,27
15	4140	480	840	1900	1660	0,51	0,43	0,29
17	4900	200	350	1620	1420	0,25	0,33	0,27
19	4760	780	1350	1560	1360	1,0	0,54	0,27
21	5080	790	1390	1590	1390	1,0	0,5	0,25
23	3840	930	1620	1540	1350	1,2	0,46	0,21

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