

N° d'ordre : 3828

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE, DU RAYONNEMENT ET DE
L'ENVIRONNEMENT

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Par

Cédric GABELLE

**ETUDE DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS PAR
LES METAUX DANS LES CANAUX ET RIVIERES
DU NORD DE LA FRANCE**

Soutenue le 13 juillet 2006

Michel WARTEL	Professeur (Université de Lille I)	Président
Alain BERMOND	Professeur (Institut National Agronomique, Paris)	Rapporteur
Janusz DOMINIK	Professeur (Université de Genève, Suisse)	Rapporteur
Willy BAEYENS	Professeur (Université VUB, Bruxelles, Belgique)	Examineur
Hana DOČEKALOVÁ	Professeur (Université de Brno, Tchéquie)	Examineur
Jean PRYGIEL	Chef de mission (Agence de l'Eau Artois Picardie)	Examineur
Baghdad OUDDANE	Professeur (Université de Lille I)	Directeur de Thèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS FLUVIAUX	4
A) GENERALITES SUR LES ETUDES EN MILIEU AQUATIQUE	4
1) Le milieu aquatique	4
2) Le compartiment sédimentaire et l'interface eau/sédiment	6
B) LA DIAGENESE PRECOCE	7
1) La bioturbation	8
2) L'activité bactérienne	9
3) Les transformations chimiques	13
C) LES SITES D'ETUDE	16
1) Le bassin de l'Escaut : situation géographique et économique	16
a) L'Escaut	19
b) Les affluents de l'Escaut : la Deûle et la Lys	21
2) Un site particulier : l'Estuaire de l'Authie	25

CHAPITRE II :	
PRELEVEMENTS ET METHODES	27
A) TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ECHANTILLONNAGE	27
1) Technique classique de prélèvement par carottage	28
2) Techniques DET et DGT : échantillonnage à résolution millimétrique	32
a) Les DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films)	33
b) Les DGT (Diffusive Gradients in Thin Films)	36
B) TRAITEMENT DES ECHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES	44
1) Paramètres physico-chimiques	44
2) Analyse de l'eau interstitielle	45
3) Analyse de la phase solide	50
C) VALIDATION DES TECHNIQUES DET ET DGT : ETUDE D'INTERCALIBRATION SUR LES SEDIMENTS DE LA RIVIERE RUPEL	56
1) Caractérisation des sédiments de la rivière Rupel	58
2) Profils de métaux dans les eaux interstitielles par les techniques DET et DGT	62
<i>Calculs des détections limites</i>	62
<i>Comparaison des profils de concentrations et de flux</i>	64
<i>Validation des calculs de concentrations à partir des flux</i>	69
<i>Hétérogénéité spatiale et intercalibration</i>	71
3) Mobilité des métaux traces et spéciation	75
Conclusion	77

CHAPITRE III :	
LA DEÛLE	78
A) ETAT DE CONTAMINATION, DE TOXICITE ET MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE LA DEÛLE	78
1) Contamination métallique des sédiments de la Deûle	79
a) Cas des sédiments de surface	79
b) Cas des carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont	84
2) Etude de la disponibilité des métaux dans les sédiments de la Deûle : état de la toxicité	86
a) Cas des sédiments de surface	87
b) Cas des carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont	88
3) Etude des mécanismes diagénétiques dans un sédiment contaminé	90
4) Déploiement des sondes DET et DGT sur le site de Deulemont	103
B) REMOBILISATION DES METAUX CONTENUS DANS LES SCORIES ET LES SEDIMENTS POLLUES DE LA ZONE METALEUROP	105
1) Prélèvement et traitement des échantillons	105
2) Caractérisation du matériel	106
3) Expériences de remobilisation	110
a) Remobilisation des métaux contenus dans les scories	112
b) Remobilisation des métaux contenus dans le sédiment	117
c) Remobilisation des métaux dans le cas d'un mélange scories-sédiment	121
Conclusion	125

CHAPITRE IV :	
ETAT DE CONTAMINATION ET MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ESCAUT ET DE LA LYS	127
A) EVALUATION DE LA QUALITE GENERALE DES SEDIMENTS DE L'ESCAUT ET DE LA LYS	128
B) UTILISATION DES TECHNIQUES DET ET DGT POUR LA REALISATION DE PROFILS HAUTE RESOLUTION	136
<i>- High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT (article1)</i>	138
1) Introduction	138
2) Materials and methods	140
3) Results	142
4) Discussion	145
5) Conclusion	148
C) ETUDE DES MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE LA LYS (WARNETON, BELGIQUE)	150
D) ETUDE DE LA DIAGENESE DU SOUFRE DANS LES SEDIMENTS DE L'AUTHIE	165
<i>Early diagenesis of sulphur in estuarine sediments in Authie Bay, Northern France (article 2)</i>	167
1) Introduction	168
2) Site description	169
3) Materials and methods	170
4) Results	173
5) Discussion	179
6) Conclusion	187
CONCLUSION GENERALE	188
BIBLIOGRAPHIE	192
ANNEXES	207

INTRODUCTION GENERALE

Les fleuves constituent des sites particulièrement sensibles et qui ont toujours représenté des enjeux socio-économiques très importants. L'histoire du développement industriel et urbain dans de nombreuses régions s'est bien souvent construite en partenariat avec le milieu aquatique. Les usines en particulier, bien souvent implantées près des rivières, y ont trouvé des sites stratégiques afin de faciliter le transport de leurs produits tout en disposant d'une source d'eau pour faire fonctionner leurs installations.

Cependant, ce développement de l'activité humaine et industrielle s'est longtemps poursuivi au détriment des cours d'eau en considérant qu'ils pouvaient supporter tous les rejets industriels ou urbains de manière illimitée. Ce mode de gestion de l'eau a eu pour conséquence une dégradation importante des cours d'eau situés dans ces zones de développement et une accumulation de contaminants dans les sédiments aquatiques. Ces polluants ainsi piégés peuvent sous certaines conditions être relargués dans la colonne d'eau et contrarier les efforts menés depuis plusieurs années sur l'amélioration de la qualité des eaux fluviales en agissant comme une véritable "bombe à retardement".

Ce problème prend une autre dimension quand deux pays limitrophes sont concernés. Ainsi, les cours d'eau de la région Nord-Pas de Calais et des provinces belges limitrophes étaient de qualité médiocre, voire mauvaise, durant les dernières décennies en raison notamment de rejets importants de métaux lourds. Ces polluants rejetés dans le passé sont en grande partie piégés dans les sédiments anoxiques. De plus, les quantités importantes de sels nutritifs et de matière organique apportées par les rejets agricoles et domestiques non traités sont responsables d'épisodes d'eutrophisation caractérisés par un développement important d'organismes contribuant à l'appauvrissement en oxygène dans les eaux.

L'étude des problèmes posés ne peut être menée que dans le cadre d'un programme transfrontalier. Le programme international INTERREG III intitulé "STARDUST" (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies), dans lequel s'inscrit en grande partie ce travail de thèse, a pour but de prévoir les risques encourus lors de la modification volontaire ou fortuite de l'environnement de ces

sédiments. Cela passe au préalable par une évaluation globale de la qualité des sédiments en particulier l'état de contamination par les polluants métalliques. Il convient également de s'intéresser aux différents mécanismes et processus qui se déroulent dans ce milieu afin de mettre en évidence et de mieux comprendre les mécanismes d'interaction, en particulier, entre le sédiment et le milieu aquatique.

Le **premier chapitre** sera essentiellement consacré à la présentation des principaux processus biogéochimiques ayant lieu dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire et regroupés sous le terme de diagenèse précoce. L'accent sera mis en particulier sur l'importance que joue l'interface entre la colonne sédimentaire et la colonne d'eau sur la répartition de nombreuses espèces chimiques, en particulier métalliques, dans cet environnement. Nous terminerons ce chapitre par une description du bassin de l'Escaut et de ses principaux cours d'eau au sein desquels ont été choisis les différents sites d'étude. Une description du bassin de l'Authie, qui nous a servi de site référence, sera également présentée dans cette partie.

Dans le **deuxième chapitre**, nous aborderons en détail les différentes techniques d'échantillonnage utilisées pour étudier l'ensemble de ces mécanismes en particulier les techniques de diffusion sur gel. Nous poursuivrons ensuite ce chapitre par une description critique de l'ensemble des techniques analytiques utilisées pour mesurer les concentrations des espèces dans les phases liquide et solide des sédiments. Enfin, nous présenterons un travail de validation et d'optimisation de ces techniques, avec de nombreuses intercalibrations réalisées avec le laboratoire partenaire de Bruxelles avant l'utilisation en routine sur les différents sites sélectionnés.

Le **troisième chapitre** sera consacré à l'étude réalisée sur la Deûle, une rivière du Nord de la France fortement soumise à l'activité industrielle. Tout d'abord, nous dresserons un état des lieux de la contamination métallique et de la toxicité dans ces sédiments en portant une attention toute particulière à la zone située près de l'ancienne usine Métaleurop. La suite de ce chapitre aura pour objet l'étude des mécanismes diagénétiques dans ce sédiment particulièrement contaminé en métaux. Nous terminerons par une étude sur la remobilisation des métaux contenus dans les scories et les sédiments contaminés de la Deûle au voisinage de Métaleurop. Il s'agira en particulier de comprendre et de mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre les sédiments et/ou les scories avec le milieu aquatique.

Enfin, le **quatrième chapitre**, dédié en grande partie aux rivières transfrontalières, Escaut et Lys, va permettre de faire une évaluation de l'état global des sédiments et de la colonne d'eau de ces deux rivières au travers des différentes campagnes de prospection réalisées. Dans la seconde partie du chapitre, on fera une description des mécanismes diagénétiques existant dans le sédiment sur deux des sites sélectionnés grâce notamment à l'utilisation d'outils performants tels que les techniques de diffusion sur gel. Cette description sera présentée au travers d'un article réalisé en collaboration avec le laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de Bruxelles. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons au site de Warneton sur la Lys qui a fait l'objet d'une seconde campagne de prélèvements de carottes sédimentaires. Lors de cette campagne, des gels DET et DGT ont également été déployés *in situ*. A cette occasion, une comparaison avec les résultats obtenus lors du déploiement des gels dans les carottes a été réalisée. Enfin, dans la dernière partie, nous sortirons un peu de la zone transfrontalière pour présenter, au travers d'un autre article, les résultats obtenus lors d'une campagne réalisée en Baie d'Authie et consacrée essentiellement à l'étude des processus de diagenèse du soufre en environnement estuarien.

MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS FLUVIAUX

Dans ce premier chapitre, nous allons décrire la complexité à mener des études en milieu aquatique et l'importance que joue l'interface entre la colonne sédimentaire et la colonne d'eau sur la répartition de nombreuses espèces chimiques dans cet environnement. Après avoir présenté brièvement les caractéristiques majeures du sédiment, nous insisterons sur les différents processus biogéochimiques ainsi que sur les différentes réactions qui, dès le dépôt des particules, contrôlent la distribution des éléments métalliques au sein du sédiment et de la colonne d'eau sus-jacente.

Dans la seconde partie de ce chapitre, après une brève présentation du bassin de l'Escaut, nous présenterons de manière plus complète les différents sites d'étude retenus en insistant sur les critères ayant motivé nos choix. Nous rappellerons succinctement les différents projets de recherche dans lesquels s'inscrit ce travail de thèse.

A) GENERALITES SUR LES ETUDES EN MILIEU AQUATIQUE

1) Le milieu aquatique

Le milieu aquatique, dans son ensemble, est un système très complexe qui est le siège d'un grand nombre de réactions chimiques, physiques et biologiques. Ce système est, de manière générale, en étroite relation avec l'ensemble des autres systèmes ou compartiments constituant le milieu naturel et que l'on peut décomposer en trois grandes parties : l'atmosphère, l'eau et le sol (incluant les sédiments) (Figure I.1).

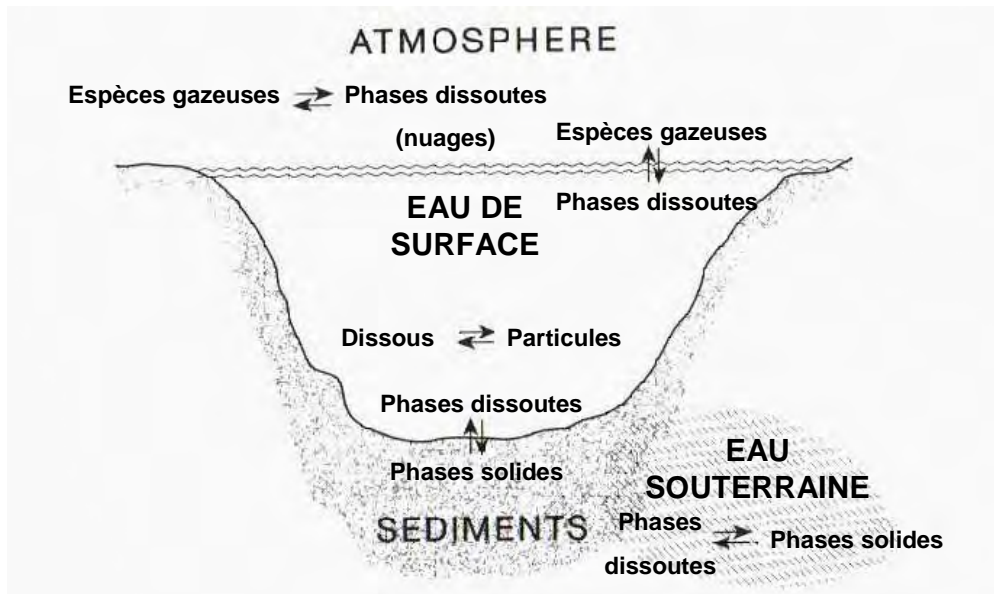


Figure I.1 : Les différents constituants du milieu naturel (Stumm et Morgan, 1996).

De ce fait, le devenir de la plupart des espèces chimiques au sein du milieu aquatique est donc dépendant de l'ensemble des réactions majeures qui se déroulent dans ce milieu mais également de l'évolution des autres systèmes. La figure I.2 fait un état des lieux général des principaux mécanismes et processus contrôlant le cycle des éléments dans le milieu aquatique. On retrouve ainsi les processus chimiques, qui seront en partie détaillés ultérieurement dans ce chapitre, mais également des processus physiques ou biologiques tels que les courants, l'activité bactérienne...

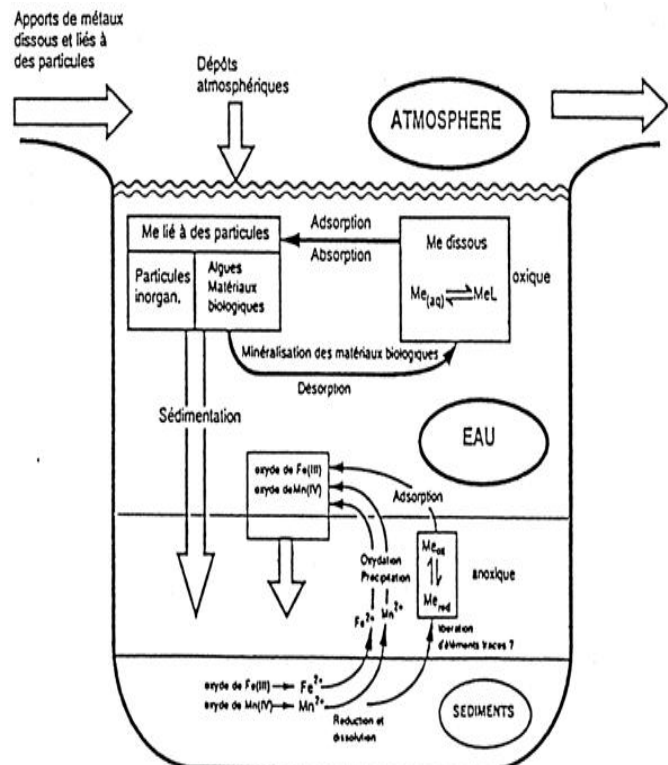


Figure I.2 : Les principaux mécanismes ayant lieu dans le milieu aquatique (Sigg, 1992).

Chaque partie de cet ensemble regroupe donc un nombre important de processus qui jouent un rôle majeur dans le cycle des éléments. Cependant, devant la complexité et le nombre de ces processus mis en jeu dans un tel milieu, il apparaît très difficile de tous les identifier et les étudier au cours d'une seule étude. Il est donc, dans la plupart des cas, indispensable de cibler préalablement le travail sur des compartiments et/ou des interfaces bien précis afin de mieux caractériser les mécanismes de transformation qui s'y déroulent avant de réaliser une synthèse pour décrire le fonctionnement global de l'écosystème envisagé.

L'ensemble de mon projet de recherche est focalisé sur l'étude de la colonne sédimentaire de surface et sur son interaction avec la colonne d'eau. En effet, les sédiments des canaux du Nord de la France et de la Belgique se sont progressivement et parfois massivement enrichis en polluants métalliques avec le développement intensif des activités industrielles depuis le début du XX^e siècle. Il est désormais urgent d'examiner le(s) fonctionnement(s) des interfaces eau/sédiment dans ces milieux aquatiques qui doivent jouer un rôle primordial dans la régulation et la distribution des espèces chimiques dans l'eau sus-jacente, cette dernière représentant un habitat pour de nombreuses espèces et une ressource pour l'homme.

2) Le compartiment sédimentaire et l'interface eau-sédiment

Le sédiment est un milieu relativement hétérogène et complexe constitué d'eau, de matériaux inorganiques et organiques et de composés d'origines anthropiques (Power et Chapman, 1992). Ainsi, on retrouve principalement dans les sédiments :

- (i) des éléments chimiques que l'on qualifie de majeurs (Si, Al, K, Ca, Fe, S, Mg...) et dont les teneurs sont notamment liées à la nature géochimique du sédiment.
- (ii) Des nutriments (carbone organique, azote, phosphore) dont les apports varient en fonction de la nature du milieu aquatique et des saisons.
- (iii) Des éléments métalliques présents, naturellement ou non, à l'état de traces (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb...) ainsi que des contaminants organiques (HAP, PCB, composés phytosanitaires...) qui représentent globalement moins de 0,1% de l'ensemble des éléments présents dans les sédiments (Garrivier, 1995).

Dans la phase liquide du sédiment, encore appelée eau interstitielle, les éléments traces en particulier peuvent être présents sous formes libre ou complexée avec des ligands minéraux (Cl⁻, SO₄²⁻...) ou organiques (acides humiques, fulviques...). Ils peuvent aussi être transférés

dans la phase solide suite à des réactions de précipitation, de substitution et/ou d'adsorption sur des particules. Au sein même de ces particules, des processus de remise en suspension liés par exemple au trafic des péniches sur les canaux peuvent également modifier l'association de ces contaminants avec la phase solide (Bonnet, 2000).

Par ailleurs, les métaux traces liés aux particules peuvent aussi passer dans la phase liquide sous l'effet de certains processus chimiques (phénomènes de désorption ou de dissolution provoqués par exemple lors d'une modification de pH) ou encore biogéochimiques (comme les réactions d'oxydoréductions provoquées par les bactéries).

Finalement, la répartition des éléments métalliques dans les phases liquide et solide des sédiments de surface est intimement liée à la composition des particules, à l'activité bactérienne et aux réactions chimiques.

L'ensemble de ces réactions est regroupé sous le terme de diagenèse précoce, phénomène que nous allons maintenant décrire plus en détail.

B) LA DIAGENESE PRECOCE

De manière générale, la diagenèse englobe l'ensemble des processus physiques, chimiques et biologiques qui affectent un dépôt sédimentaire et le transforment progressivement en roche cohérente. Les processus de diagenèse sont complexes et variés et sont globalement dominés par deux phénomènes : la compaction et la cimentation. Le premier phénomène est physique, il est obtenu sous l'effet de la pression des sédiments sus-jacents, l'eau des interstices est alors chassée et les particules élémentaires entrent plus facilement en contact. Le second phénomène est davantage chimique, la cimentation est le processus diagénétique responsable de la transformation du sédiment en roche : certains minéraux, en état de sursaturation dans les eaux interstitielles, peuvent précipiter et ainsi contribuer à souder les particules élémentaires entre elles.

Le phénomène de diagenèse précoce qui nous intéresse plus particulièrement ici, intervient quant à lui, en amont des processus décrits précédemment permettant la transformation en roche cohérente. La diagenèse précoce regroupe les premières transformations des particules dès leur dépôt sur le sédiment et est essentiellement contrôlée par des processus biologiques et par des phénomènes de précipitation / dissolution.

1) La bioturbation

Parmi les processus biologiques contrôlant la diagenèse précoce, la bioturbation est un processus physique majeur affectant le sédiment situé à proximité de l'interface avec la colonne d'eau. Ce phénomène regroupe l'ensemble des activités des organismes vivants qui ont des conséquences directes ou indirectes sur les mécanismes ayant lieu dans la colonne sédimentaire (figure I.3). Les activités de la macrofaune, que ce soit par le creusement de galeries ou de terriers, le fouissage ou encore l'ingestion de sédiment, vont ainsi modifier l'environnement sédimentaire en générant son homogénéisation parfois jusqu'à 10 cm de profondeur et en le réoxydant partiellement.

Toutes ces modifications entraînent des changements de propriétés physiques, biologiques et chimiques de la matrice sédimentaire.

Il est par exemple avéré que le remaniement sédimentaire induit par les organismes benthiques modifie la stabilité du sédiment (Mortimer et al., 1999), certains processus comme le processus de dénitrification (Gilbert et al., 1995) mais aussi la dynamique de population de certains organismes (Kearns et al., 1996).

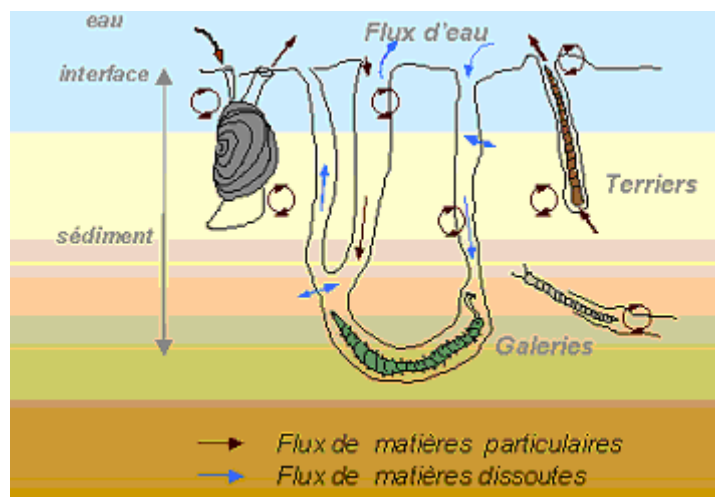


Figure I.3 : Processus de bioturbation à l'interface eau – sédiment.

2) L'activité bactérienne

L'activité bactérienne, généralement présente dans le compartiment sédimentaire de surface, contribue activement à la dégradation de la matière organique qui est le processus majeur contrôlant la diagenèse précoce. Cette matière organique biodégradable, enfouie dans le sédiment, est ainsi progressivement consommée lors des réactions d'oxydoréduction dues aux bactéries.

Les oxydants (ou accepteurs d'électron) de la matière organique ne sont pas consommés simultanément par les bactéries mais suivent, en première approximation, un ordre précis régi par des facteurs thermodynamiques : la matière organique est oxydée préférentiellement par l'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé. Lorsque cet oxydant est épuisé, le processus redox se poursuit en utilisant l'oxydant suivant. D'autres critères peuvent également intervenir dans l'ordre d'utilisation des différents oxydants en particulier en fonction de l'importance et de la disponibilité de ces oxydants dans le milieu, mais aussi en fonction de la présence de certaines bactéries spécifiques.

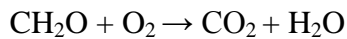
Nous allons maintenant détailler, par ordre décroissant de réactivité, les rôles des différents oxydants participant à la dégradation de la matière organique (figure I.4) :

eau	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
sédiment	
Réduction de l'oxygène : $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	- 479
Dénitrification : $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	- 453
Réduction des hydroxydes de manganèse : $CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	- 349
Réduction des hydroxydes de fer : $CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	- 114
Réduction des sulfates : $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+$	- 77
profondeur	

Figure I.4 : Séquence des oxydants successifs utilisés par les bactéries pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments.

L'oxygène :

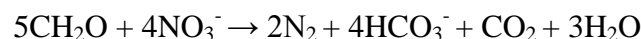
C'est le premier oxydant à être activement consommé dès l'interface eau/sédiment. Sa réduction constitue ainsi la première étape de la dégradation de la matière organique selon la réaction suivante :



La profondeur de pénétration de l'oxygène dépend avant tout de la quantité de matière organique présente. Ainsi, dans les sédiments de rivières, riches en matière organique, l'oxygène est très vite consommé pour participer à la dégradation de la matière organique et disparaît souvent dès les premiers millimètres. Un autre oxydant va alors intervenir, les nitrates.

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 à son tour, est oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. Si le milieu est réducteur, ce qui est généralement le cas dans les sédiments, 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 :

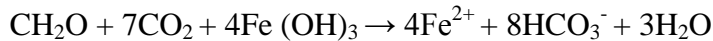


Dans les sédiments fluviaux, la dénitrification est souvent limitée aux centimètres supérieurs. Les nitrates sont complètement réduits dès les 2-3 premiers cm étant donné le faible flux des nitrates de la colonne d'eau vers le sédiment.

Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse :

En l'absence d'oxygène et de nitrates, les oxydes et les 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. La dégradation de plus en plus avancée de la matière organique entraîne une instabilité des oxydes de manganèse (III et IV) et de fer (III). Le manganèse et le fer sont réduits à l'état d'ions Mn^{2+} et Fe^{2+} et apparaissent alors dans l'eau interstitielle. Cependant, les oxydes de fer

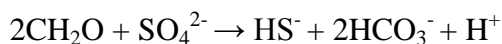
étant plus abondants dans les sédiments que les oxydes de manganèse, ils jouent un rôle plus important dans l'oxydation de la matière organique.



Les sulfates :

Dans l'environnement, le soufre existe à divers degrés d'oxydation qui 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. Dans un milieu oxique, le soufre parvient à l'interface eau/sédiment essentiellement sous forme de sulfate, mais également sous forme organique.

La réduction des sulfates en sulfures d'hydrogène est due à l'activité des bactéries sulfatoréductrices et s'effectue selon la réaction suivante :



Cependant, la majorité des sulfures issus de la réduction des sulfates est réoxydée selon des procédés chimiques (Berner, 1984) et biologiques (Jorgensen, 1982) en sulfates, en sulfites (SO_3^{2-}) et thiosulfates ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

Les sulfures produits sont les formes les plus réduites du soufre que l'on trouve dans le milieu naturel. Ils regroupent le sulfure d'hydrogène (H_2S), la forme amphotère qui lui est associée (HS^-) et les sulfures organiques comme les thiols. L'oxydation des sulfures ou la réaction entre les sulfures et le soufre élémentaire conduisent à la formation des polysulfures. Les polysulfures jouent un rôle essentiel dans la conversion des sulfures de fer en pyrite (Gagnon et al., 1995) et la complexation des métaux présents à l'état de traces (Zn, Cd, Hg, Pb) (Boulègue et al., 1982).

Les sulfures dissous formés s'accumulent ainsi progressivement dans les eaux interstitielles et sont susceptibles de précipiter avec de nombreux métaux traces présents en solution et tout particulièrement avec le fer. Une grande variété de sulfures de fer tels que la troillite (FeS), la

mackinawite (FeS_{1-x}), la greigite (Fe_3S_4), et la pyrite (FeS_2) sont formés (Morse et al., 1987). Ces minéraux jouent également un rôle majeur dans la distribution des éléments traces.

C'est pourquoi la compréhension du cycle du soufre dans l'environnement sédimentaire est donc également essentielle pour l'étude de la diagenèse précoce (figure I.5). En effet, les variations du potentiel d'oxydoréduction, mesurées en fonction de la profondeur, qui modifient l'état chimique des sédiments, 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...).

Dans les sédiments, les sulfures solides sont classés en deux catégories suivant l'extraction utilisée pour la mise en solution. Les sulfures peu stables, très réactifs (principalement composés de $\text{FeS}_{\text{amorphe}}$, Fe_3S_4 , $\text{FeS}_{(1-x)}$ mais également de PbS, CdS, MnS...(Cooper et Morse, 1998)) sont regroupés sous le nom d'AVS ("Acid Volatile Sulfides") car ils sont détruits quantitativement à froid en présence d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à hexamolaire.

La pyrite et le soufre élémentaire constituent des phases plus réfractaires et nécessitent l'ajout d'un réducteur [Cr(II)] à chaud pour provoquer leur solubilisation. Ils sont de ce fait appelés CRS pour "Chromium Reductible Sulfur".

Ces deux protocoles d'extraction seront décrits en détail au chapitre II.

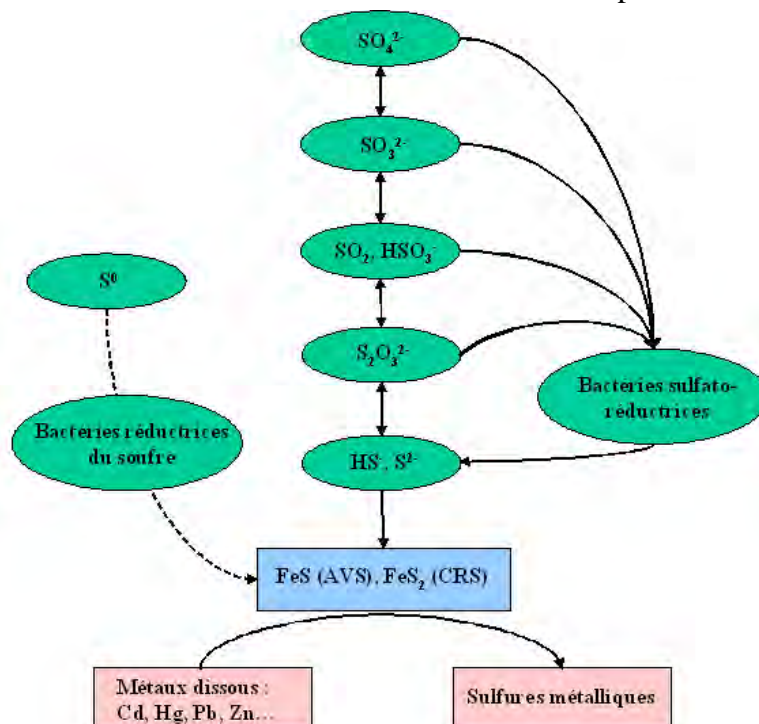


Figure I.5 : Cycle simplifié du soufre dans les sédiments.

3) Les transformations chimiques

A ces réactions d'oxydoréductions, il faut associer les transformations purement chimiques qui jouent un rôle important dans le sédiment. Ainsi, des réactions de précipitation, de dissolution ou de recristallisation peuvent influencer les concentrations en éléments dans les eaux interstitielles.

a) Les réactions de précipitation

La précipitation est un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase liquide, à un solide de structure régulière et ordonnée. Les mécanismes de la précipitation sont régis par plusieurs paramètres de base : tout d'abord, la concentration et la sursaturation des espèces dans la solution. Ensuite interviennent les divers mécanismes de naissance des cristaux qui sont regroupés sous le terme de nucléation. Enfin, la dernière phase concerne la croissance des cristaux.

Le développement d'un cristal suppose l'apport d'éléments dissous (ions, atomes,...) puis des réactions de surface (adsorption, nucléation en surface,...) dont résultent l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin, et parfois l'élimination de certains produits de 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.

Dans les sédiments, les réactions de précipitation sont nombreuses, variées et concernent un grand nombre d'espèces. De façon générale, les minéraux diagénétiques les plus fréquents sont les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux et les minéraux ferri-fères (oxydes tels que la sidérite, l'hématite ou les sulfures comme la pyrite). On peut ainsi par exemple observer la précipitation de la calcite, de la dolomite ou encore de la

sidérite qui va bien entendu influencer sur les teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} ainsi que sur l'alcalinité dans les eaux interstitielles (Billon, 2001). D'autre part, on peut également observer la formation de sulfures métalliques dans les sédiments anoxiques, en particulier, les sulfures de fer qui associent le fer(II) libéré dans les eaux interstitielles lors de la dégradation de la matière organique aux sulfures dissous produits par les bactéries sulfato-réductrices.

Finalement, les réactions de précipitation jouent un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces au sein du sédiment.

b) Les réactions de 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 cristallisé dans des systèmes différents. L'exemple le plus connu est celui de la recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (rhomboédrique).

c) Les réactions de dissolution

La dissolution peut être considérée comme la réaction inverse de la précipitation. Ce processus est important car il contribue à la modification de la composition minéralogique d'origine. Par ailleurs, la redissolution contribue largement à la recristallisation 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.

A ces réactions principales qui entraînent la précipitation (ou la dissolution) de nombreux éléments, il faut ajouter les réactions de co-précipitation ou d'adsorption de certains métaux traces (Pb, Cd, Cu, Zn...).

La co-précipitation est le phénomène au cours duquel des composés s'incorporent au précipité durant sa formation alors qu'ils sont solubles. La solution n'est alors pas saturée en l'espèce co-précipitée. Il existe différents types de réactions dont l'adsorption de surface : ce

phénomène est susceptible de causer une contamination d'autant plus importante que la surface spécifique du précipité est grande.

Dans le milieu naturel, les métaux tels que Cd, Pb, Zn ou Cu peuvent être adsorbés ou liés à un grand nombre de particules minérales telles que les oxydes de fer et de manganèse, les sulfures ou bien encore la matière organique. Ainsi, ces phases dites porteuses vont contrôler en partie la distribution des métaux traces entre les phases liquide et solide du sédiment.

C) SITES D'ETUDE

Dans cette partie, nous réaliserons un descriptif du bassin hydrographique de l'Escaut en intégrant la qualité de ses cours d'eau au sein desquels ont été choisis les différents sites ateliers ayant servi aux études sur la diagenèse précoce. Ces sites seront ensuite présentés de façon détaillée en intégrant les problématiques des programmes de recherches qui sont à la base de ce travail. Enfin, une brève description du bassin de l'Authie, qui nous a servi de site de référence pour l'ensemble de cette étude, clôturera ce chapitre.

1) Le bassin de l'Escaut : situation géographique et économique

Les différents sites retenus pour notre étude, et qui seront détaillés par la suite, font tous partie du bassin versant de l'Escaut. Ce bassin, situé à cheval entre la France, la Belgique et les Pays-Bas (figure I.6), s'étend sur près de 21863 km² et compte près de 10 millions d'habitants, ce qui en fait le bassin ayant la plus forte densité de population en Europe avec en moyenne près de 477 habitants/km².

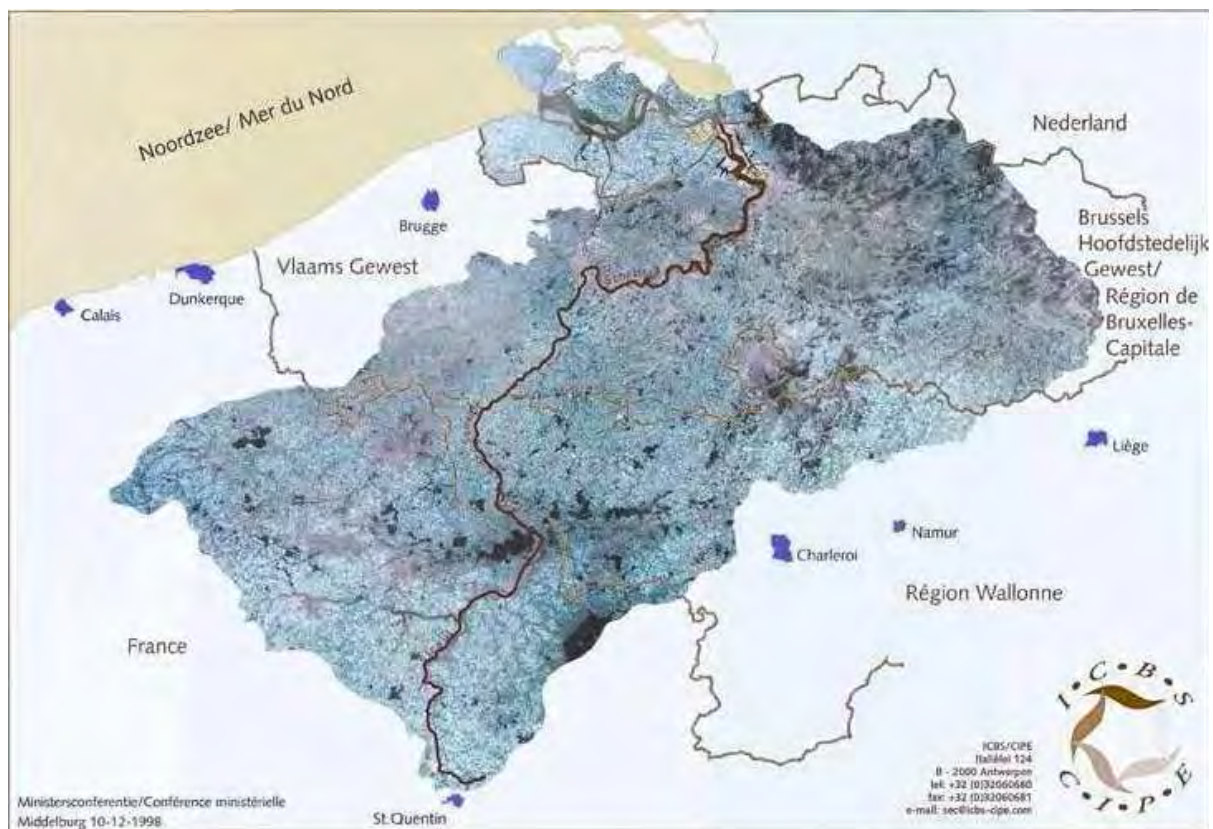


Figure I.6 : Carte du Bassin de l'Escaut (C.I.P.E).

Outre le développement d'une importante structure urbaine, ce bassin a également dû supporter une activité industrielle particulièrement forte. En effet, il est traversé par un réseau de cours d'eau et d'autoroutes, extrêmement dense, qui a favorisé le développement d'une importante structure industrielle, et qui font aujourd'hui de ce bassin le plus industrialisé d'Europe avec un réseau de voies navigables très développé et adapté au gabarit européen.

L'histoire de ce développement industriel et urbain dans le bassin de l'Escaut s'est toujours construite en partenariat avec le milieu aquatique. Les usines, pour leurs besoins, sont souvent implantées au bord de l'eau que ce soit près des rivières ou des canaux. Elles trouvent ainsi des facilités de transport pour leurs produits ou pour les matières premières et elles disposent d'eau pour faire fonctionner leurs installations. Enfin, une autre fonction beaucoup moins noble de ces rivières a été celle de poubelle pour les rejets de sous-produits ou de déchets générés au cours des opérations de fabrication.

Depuis une trentaine d'années, des efforts ont été réalisés pour tenter d'améliorer la qualité des cours d'eau malgré un passif très lourd : en effet, le mode de gestion industrielle de l'eau a longtemps consisté à considérer que les cours d'eau pouvaient supporter tous les rejets de pollution de manière illimitée les conduisant progressivement et inexorablement à des états de dégradations avancées.

Heureusement, depuis une dizaine d'années et entre autre depuis la signature de l'accord sur la protection de l'Escaut (1994), cette situation a évolué favorablement grâce notamment à la prise de conscience des industriels. Actuellement, la qualité des cours d'eau dans le bassin de l'Escaut est encore le reflet de sa densité de population et de son activité industrielle mais la situation s'est améliorée : grâce aux efforts de lutte contre la pollution engagés par tous, certains cours d'eau jusqu'alors "inclassables", souvent à l'aval des grandes agglomérations, sont aujourd'hui en classe moyenne. Le nombre de cours d'eau de mauvaise et de médiocre qualité a considérablement diminué. Alors qu'en 1977, 29 % des cours d'eau du bassin Artois-Picardie étaient de mauvaise qualité (en pourcentage de linéaire) et 32 % de qualité médiocre, ils sont aujourd'hui respectivement de 4 % et 30 %. Par contre, l'état de ceux qui étaient de bonne qualité ces dernières années a eu tendance à légèrement se dégrader à cause des teneurs en nitrates et des matières en suspension (figure I.7).

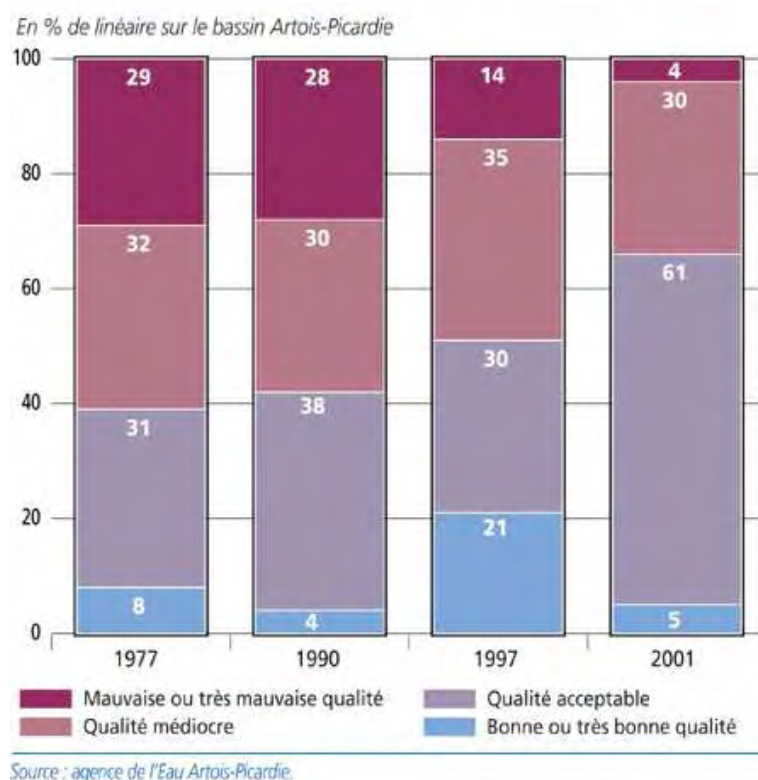


Figure I.7 : Evolution de la qualité des cours d’eau du bassin Artois Picardie entre 1977 et 2001 (Agence de l’Eau Artois Picardie).

Ainsi, si l’on peut se réjouir de l’amélioration de la qualité de l’eau, un autre compartiment du milieu aquatique peut paraître inquiétant à plus ou moins long terme : il s’agit de la colonne sédimentaire.

En effet, le développement de l’activité humaine et industrielle a également eu pour conséquence d’engendrer une accumulation de contaminants, en particulier de métaux lourds, dans les sédiments. Cependant, cette accumulation est loin d’être irréversible et ces polluants peuvent, sous certaines conditions, par exemple une augmentation de la concentration en oxygène dissous dans les cours d’eau liée à leur dépollution, être relargués et entraîner une nouvelle dégradation de la qualité de la colonne d’eau sus-jacente. Ce phénomène, qualifié de “bombe à retardement”, pourrait bien entendu avoir des conséquences néfastes sur l’ensemble de la faune aquatique en particulier par une contamination des poissons et même sur la flore par un développement excessif de certains végétaux suite au relargage de nutriments comme les phosphates. A l’heure actuelle, il est encore très difficile d’évaluer l’impact que pourrait avoir une amélioration de la qualité de l’eau sur les flux de contaminants à l’interface eau/sédiment car cela nécessite une bonne évaluation de ces flux ainsi qu’une connaissance très précise de la mobilité de ces contaminants et des mécanismes de la diagenèse précoce.

Tous les efforts développés actuellement sont orientés vers une approche transfrontalière de la gestion de l'eau. C'est dans cette optique qu'a été réalisée cette thèse en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de l'Université de Bruxelles et le Centre pour le Mer (VLaams Instituut voor de Zee) d'Ostende. Ces collaborations s'inscrivent dans le cadre du programme de recherche européen INTERREG III STARDUST : Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies. Ce programme, financé principalement par la région Nord-Pas de Calais et la Région Flamande a pour objectif de prévoir les risques encourus lors de la modification volontaire ou fortuite de l'environnement de ces sédiments du Nord de la France et de la Belgique. Cela passe bien évidemment par une bonne connaissance de la contamination actuelle des sédiments ainsi que des mécanismes diagénétiques se déroulant dans ces sédiments.

a) L'Escaut

L'Escaut prend sa source près de Gouy Le Catelet dans le nord de la France. La source se situe sur le plateau de Saint Quentin à 95 m au dessus du niveau de la mer. L'Escaut traverse ensuite le Nord de la France, la Wallonie, la Flandre et les Pays-Bas pour finalement déboucher dans la Mer du Nord à hauteur de Flessingues (Pays-Bas). Ce fleuve long de 350 kilomètres constitue, avec ses affluents, un bassin versant s'étendant sur 21863 km² (figure I.6) et comptant près de 10 millions d'habitants. D'autre part, l'Escaut est un cours d'eau de plaine (avec moins de 100 m de dénivelé entre la source et l'embouchure) dont la vitesse d'écoulement et le débit sont assez faibles (15 m³/s de débit moyen). Une grande partie du fleuve est canalisée ; à l'amont de Gand, par exemple, on compte près de 138 kilomètres de berges canalisées.

L'Escaut est divisé en trois grandes parties ; c'est ainsi que l'on va distinguer :

- Le Haut-Escaut, qui est la partie du fleuve située en amont de la ville de Gand et qui n'est pas soumise à l'influence de la marée.
- L'Escaut Maritime qui s'étend sur la zone allant de Gand à Anvers.
- L'Escaut Occidental pour toute la partie au-delà d'Anvers.

L'Escaut Maritime et l'Escaut Occidental forment l'estuaire de l'Escaut qui a une longueur de près de 160 kilomètres et une largeur finale, à hauteur de l'embouchure, de près de 5 km avec un réseau complexe de chenaux et de vasières, caractéristique des environnements estuariens.

Il faut noter que l'estuaire de l'Escaut est une zone exceptionnelle soumise aux marées : on peut ainsi observer l'effet de la marée jusqu'à 160 kilomètres de la mer et même sur quelques affluents avec un marnage qui reste conséquent, de l'ordre de 2 à 3 m.

En conclusion, le bassin de l'Escaut est fortement industrialisé et présente un intérêt économique important. Il a subi pendant de nombreuses années une contamination importante en métaux et polluants organiques divers lors du développement industriel et urbain ce qui a conduit le cours d'eau à devenir l'un des plus pollués d'Europe. Si, dans la partie estuarienne de l'Escaut, la pollution a été étudiée en détail (Van Alsenoy et al., 1993 ; Baeyens, 1998 ; Danis et al., 2004), la partie du Haut-Escaut située en amont est restée quant à elle beaucoup moins documentée.

Le choix des différents sites d'étude retenus pour apporter des éléments de réponse quant au rôle joué par les sédiments sur la qualité des cours d'eau a été fait après une campagne de prospection préalable. Les résultats obtenus lors de cette campagne, réalisée le 23 octobre 2003 sur dix points, dans la zone du Haut-Escaut, de Oudenaarde (Belgique) à Cambrai (France) ont permis de retenir 2 sites :

- Un site situé en Belgique dans la région flamande à proximité de la ville d'Helkijn ;
- Un site situé en France au lieu dit « Bassin-Rond » à proximité de la ville de Bouchain dans la zone de la confluence avec la Sensée.

Le choix de ces 2 sites a été réalisé en étroite concertation avec les différents partenaires scientifiques : la présence de sédiments fins mais également l'accessibilité des sites mis en évidence lors de la campagne de prospection ont été des éléments déterminants dans ces choix. L'ensemble des échantillons ayant servi pour l'étude de ces deux sites ont été prélevés au cours de deux campagnes de prélèvement en mars 2004 en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de l'Université de Bruxelles.

Ces sites ainsi que l'ensemble des points prospectés sont présentés sur la figure I.8 et les résultats sont présentés dans le chapitre IV.

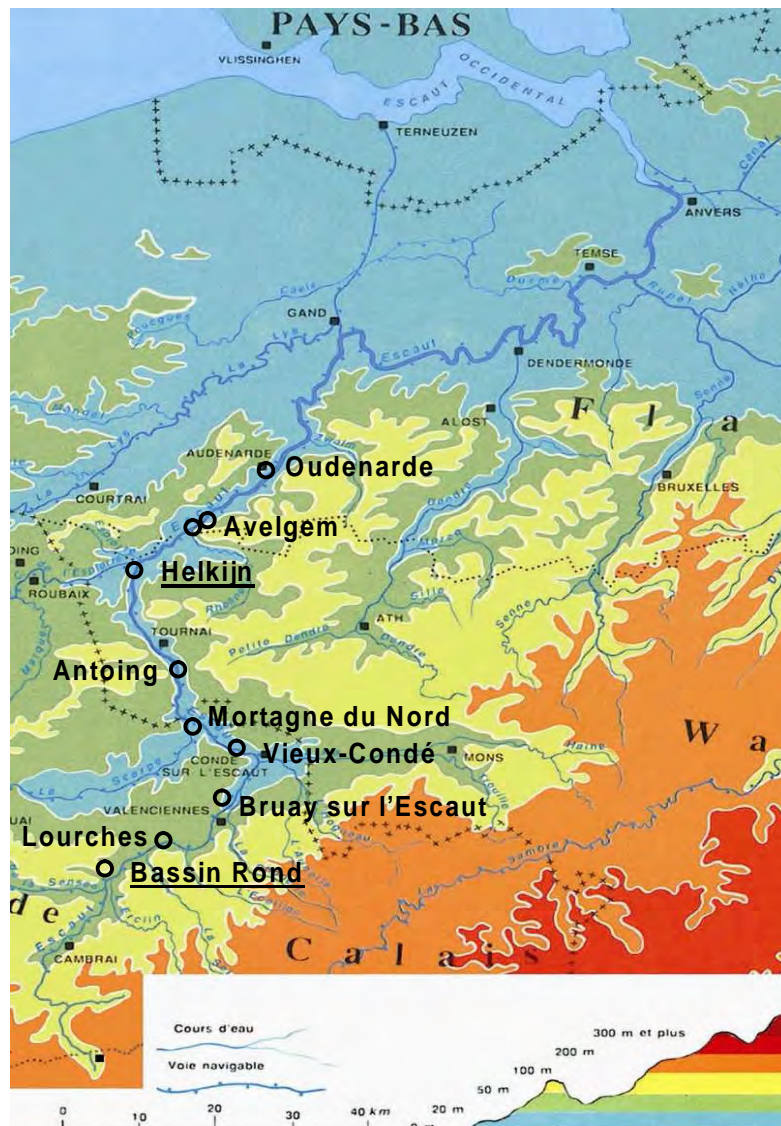


Figure I.8 : Carte de l'Escaut.

- Campagne de prospection du 23/10/03 (eau + sédiment de surface)
 Sites retenus pour le prélèvement de carottes sédimentaires :
 Helkijn (15/03/04) et Bassin Rond (23/03/04)

b) Les affluents de l'Escaut : La Deûle et la Lys

L'Escaut possède de nombreux affluents (la Lys, la Deûle, le Rupel...). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la Lys et à la Deûle, deux cours d'eau fortement soumis aux pressions anthropiques avec des zones de pollution exceptionnelles.

Par ailleurs, un site de prélèvement situé sur le Rupel a uniquement été choisi pour réaliser des exercices d'intercalibrations entre le Laboratoire de Chimie Analytique de Bruxelles et l'Equipe de Chimie Analytique et Marine de Lille I. Ce site sera brièvement décrit au cours du chapitre II principalement dédié à la mise au point et à la validation de nouvelles techniques d'analyse.

- La Lys

La Lys est une rivière qui prend sa source à Lisbourg dans les collines de l'Artois au nord de la France à une altitude de 100 m. D'une longueur totale de 192 kilomètres, cette rivière transfrontalière, qui se situe sur les territoires français, wallon et flamand, parcourt ainsi près de 85 km en France et sert de frontière naturelle avec la Belgique sur 30 kilomètres avant de se jeter dans l'Escaut à hauteur de Gand (Belgique).

Ce sous-bassin de l'Escaut s'étend sur une superficie de 3886 km² et compte près de 2 millions d'habitants. Ce cours d'eau possède de nombreux affluents tels que la Laquette sur sa partie "naturelle", qui s'étend jusque Aire sur la Lys, ainsi que La Guarbecque, La Melde, La Bourre, La Clarence et La Lawe sur sa partie canalisée avant sa confluence avec La Deûle près de la frontière belge.

Anciennement canalisée depuis Aire sur la Lys, elle a été portée dans les années 1980 au gabarit européen à partir de Deulemont. Les multiples interventions humaines perturbent fortement ses écoulements en quantité et en qualité. En effet, la vallée de la Lys, qui constitue la frontière naturelle entre la Belgique et la France, a toujours été une région aux activités économiques importantes. C'est en premier lieu l'industrie du textile qui a fait la gloire et la richesse des communes situées sur la rivière, notamment à Warneton. La Lys présente la particularité d'être, pour la métropole lilloise, une ressource d'eau ce qui signifie que sa qualité est un des enjeux majeurs pour le développement économique de son bassin versant (Agence de l'Eau Artois Picardie).

L'étude menée sur la Lys intervient également dans le cadre du projet de recherche INTERREG III STARDUST. La même stratégie de prélèvement que sur l'Escaut a été suivie sur la Lys : une première campagne de prospection du sédiment et de l'eau de surface a été réalisée le 24 octobre 2003 avec l'ensemble des partenaires scientifiques (figure I.9). Deux sites ont alors été retenus correspondant aux différents critères déjà utilisés pour l'Escaut :

- Un premier site situé en Belgique dans la région wallonne à Warneton (figure I.9). Le point retenu, outre la facilité d'accès et la présence de sédiments fins, présente également la particularité de se situer sur un bras de la Lys qui n'est pas soumis au trafic fluvial.
- Le second point choisi se situe à Menin en Belgique.

- La Deûle

La Deûle, qui constitue le dernier site d'étude situé dans le bassin hydrographique de l'Escaut, est l'un des affluents majeurs de la Lys. La Deûle naît aux confins de l'Artois à Carency dans le Pas-de-Calais. Ce cours d'eau, long de seulement 86 kilomètres, traverse ensuite successivement les villes de Douai et Lille avant de se jeter dans la Lys à hauteur de Deulemont.

Ce cours d'eau, extrêmement anthropisé, permet d'introduire l'étude de sédiments soumis à une activité industrielle extrême (bassins industriels et sidérurgiques du Nord de la France et de la Belgique). Ainsi, l'intérêt de la zone de travail a porté essentiellement sur le milieu aquatique situé à proximité de l'usine Métaleurop.

Métaleurop est un groupe européen spécialisé dans la production, la transformation et la valorisation du zinc, du plomb et des métaux spéciaux (germanium et indium). Né de la fusion du groupe français Pennaroya et du groupe allemand Preussag, Métaleurop constitue un ensemble industriel d'envergure implanté en France, en Allemagne, en Espagne, en Belgique et en Italie.

Le savoir-faire de Métaleurop se situe dans la production de métaux à partir de minerais, la valorisation des résidus industriels et la commercialisation des métaux et produits dérivés. Le groupe compte plusieurs entreprises en France dont celle de Noyelles-Godault.

L'usine de Noyelles-Godault, fermée depuis 2003, y était implantée depuis 1894. Elle était l'une des plus grosses fonderies de plomb d'Europe avec une production annuelle de 170000 tonnes en 1995. Son activité, classée Seveso 2, générait une pollution historique reconnue par les autorités.

L'étude réalisée sur le canal de la Deûle entre dans le cadre du programme de recherche INTERREG III STARDUST et également dans le cadre du Programme de Recherches

Concertées sur les Sites et Sols pollués, dont le but est de déterminer et d'évaluer l'impact de sédiments très contaminés sur le milieu aquatique.

De ce fait, les sites choisis pour cette étude se sont essentiellement concentrés sur la zone à proximité de l'ancien groupe industriel "Métaleurop". Ainsi, une première série de prélèvements de sédiment de surface a été réalisée sur une dizaine de kilomètres en amont et en aval de l'usine le 17 juillet 2002 afin d'évaluer la qualité des sédiments de surface autour de la zone "Métaleurop" (figure I.10).

Par la suite, une autre campagne a été réalisée en novembre 2003 pour effectuer cette fois des carottages sur une trentaine de centimètres face à l'usine "Métaleurop" et légèrement en amont afin d'évaluer d'une part la contamination en profondeur, et d'autre part pour réaliser une étude plus précise des mécanismes diagénétiques existant dans un tel milieu.

Enfin, une dernière campagne a été réalisée en avril 2004 en dehors de la zone Métaleurop à Deulemont près de la confluence avec la Lys afin de prélever plusieurs carottes sédimentaires pour l'étude des paramètres diagénétiques (figure I.9).

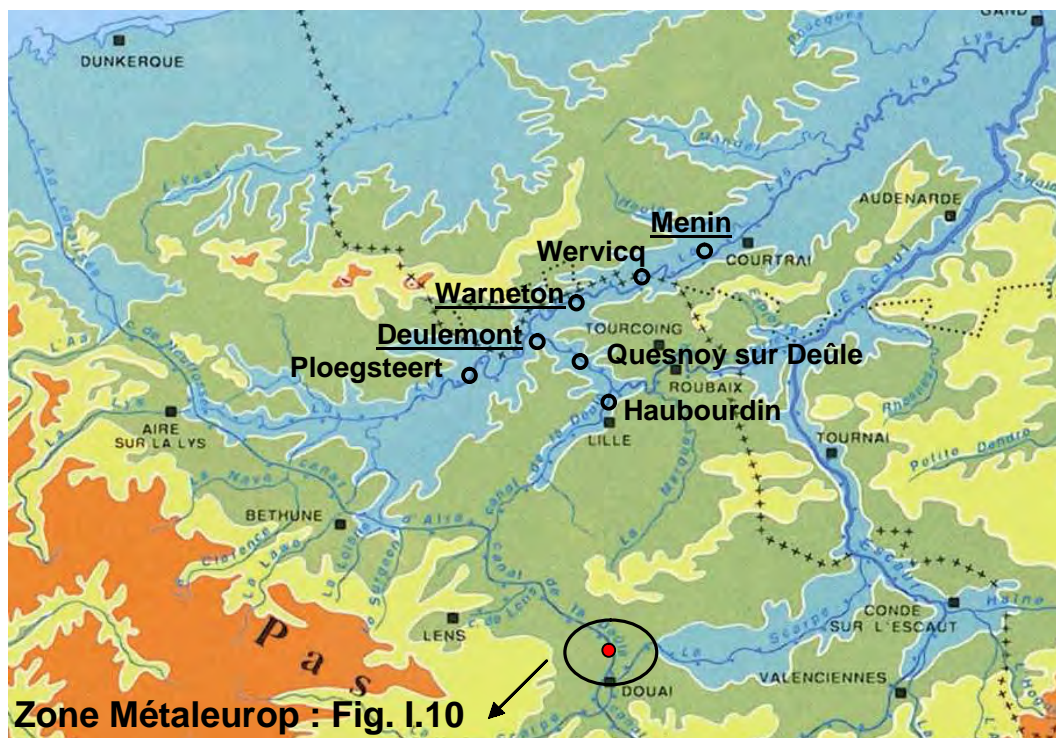


Figure I.9 : Carte de la Deûle et de la Lys.

- Campagne de prospection sur la Deûle et la Lys du 24/10/03 (eau + sédiment de surface)
- Campagnes dans la zone Métaleurop (figure I.10)

Sites retenus pour le prélèvement de carottes sédimentaires : Deulemont (13/04/04), Menin (20/04/04) et Warneton (06/04/04 et 19/10/04)

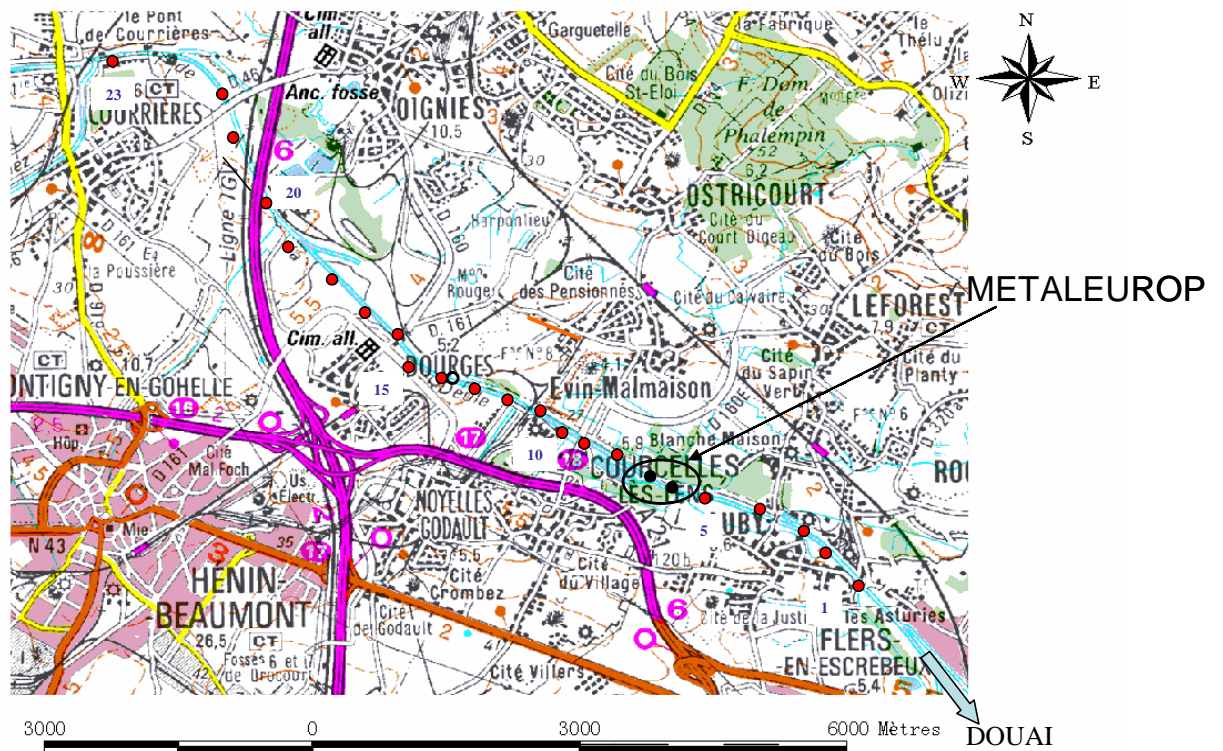


Figure I.10 : Carte détaillée de la zone Métaleurop sur la Deûle.

- Prélèvement de sédiment de surface (campagne de prospection du 17/07/02)
- Prélèvement de carottes sédimentaires (13/11/03)
- Prélèvement du matériel (sédiment, eau) pour les expériences de remobilisation

2) Un site particulier : l'Estuaire de l'Authie

L'Authie est un petit fleuve de 98 kilomètres de long caractérisé par un faible débit (environ $10 \text{ m}^3/\text{s}$ au niveau du Pont à Cailloux). Cette rivière qui a deux sources, situées dans la Somme à Coin et Coigneux, se jette dans la Manche à hauteur de Fort-Mahon. Son estuaire est situé entre la Baie de Somme au sud, et la Baie de la Canche au nord. Ce site a la particularité d'être resté faiblement urbanisé laissant ainsi intact un immense espace naturel.

Les études menées dans l'estuaire de l'Authie ont pour but de mieux comprendre le fonctionnement de l'estuaire en général et des vasières en particulier étant donné le comblement préoccupant mais naturel de ce site. Elles sont financées dans le cadre du contrat

de Plan Etat Région intitulé : “Dynamique et Evolution d’un estuaire macrotidal tempéré et de ses abords côtiers : l’Authie, approche pluridisciplinaire et multiéchelle”. En parallèle, sachant que les sédiments sont faiblement voire pas contaminés par les polluants métalliques, l’estuaire de l’Authie a été choisi comme site propre de référence pour le programme PNETOX (Programme National d’EcoTOXicologie) qui vise à mieux cerner le rôle joué par les sédiments pour l’évaluation des interactions entre les contaminants chimiques et le biota. De la même façon que pour le programme précédent, le site de l’estuaire de l’Authie a servi de site de référence en terme de contamination métallique pour l’ensemble des autres sites étudiés. Plus précisément, les sédiments qui ont servi de référence ont été prélevés au niveau du Pont à Cailloux dans une zone où l’influence des apports du milieu marin est faible (figure I.11).

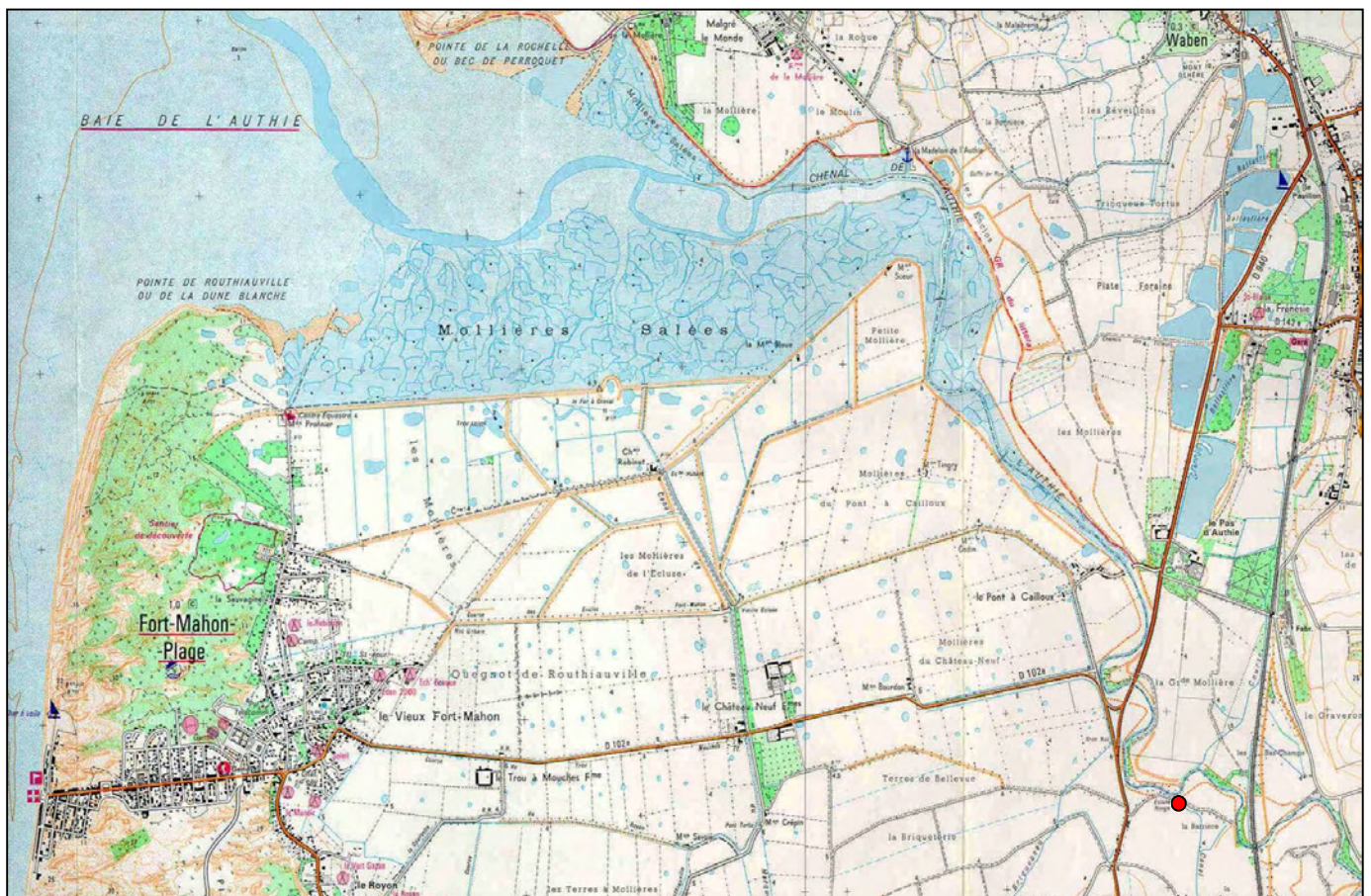


Figure I.11 : Carte de la Baie d’Authie.

ECHELLE : 1 cm = 350 m

● Prélèvement de carottes sédimentaires (04/2003)

PRELEVEMENTS ET METHODES

Le sédiment de surface et son interface avec la colonne d'eau sus-jacente constituent un milieu délicat et complexe à étudier. En effet, les échantillons, souvent fluides, sont difficiles à préserver intacts lors du prélèvement et l'anoxie instaurée dans les sédiments par l'activité bactérienne peut être remise en cause dès lors que les échantillons se retrouvent en contact avec l'oxygène de l'air. Enfin, le sédiment représente un milieu dans lequel l'activité biologique n'est pas négligeable ; sa composition peut donc évoluer sensiblement, notamment en fonction des conditions de température, de l'apport de nutriment ou de lumière, modifiant alors les équilibres et les cinétiques de transformations biogéochimiques présents dans le milieu original.

Ainsi, dans le but d'obtenir des informations pertinentes qui reflètent au maximum les processus biogéochimiques du milieu étudié, il convient d'attacher une importance toute particulière aux étapes de prélèvement et de traitement des échantillons. Elles seront détaillées en première partie de ce chapitre en mettant tout particulièrement l'accent sur les techniques de diffusion sur gel qui constituent, en quelques sortes, des systèmes de prélèvement d'eau interstitielles *in situ*. Nous aborderons ensuite la description critique de l'ensemble des techniques analytiques utilisées pour mesurer les concentrations des espèces dans les phases liquide et solide des sédiments, principalement l'ICP-AES, l'ICP-MS ainsi que la chromatographie anionique. Enfin, étant donné que les techniques de diffusion sur gel sont relativement nouvelles et toujours en cours de développement, nous présenterons un travail de validation et d'optimisation de ces techniques, avec de nombreuses intercalibrations réalisées avec le laboratoire partenaire de Bruxelles avant l'utilisation en routine sur les différents sites sélectionnés.

A) TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ET D'ECHANTILLONNAGE

Dans le but de faciliter les interprétations et l'exploitation des résultats, il convient d'attacher une attention toute particulière au choix des sites de prélèvement en vue de l'échantillonnage. Ceux-ci doivent en effet répondre si possible à 3 critères essentiels :

- Il faut tout d'abord veiller à trouver une zone suffisamment riche en sédiments fins dans lesquels se trouvent généralement les oxydes et la matière organique, substrat du développement bactérien. Si ce critère peut paraître à priori assez évident à satisfaire lors de prélèvement en vase intertidale par exemple, il l'est beaucoup moins quand il s'agit de prélever dans des rivières bien souvent canalisées.
- D'autre part, ce sédiment doit présenter toutes les caractéristiques d'un sédiment où l'on peut observer une activité diagénétique : couleur noire caractéristique de la présence de sulfures de fer, odeur assez forte liée à la présence de sulfures d'hydrogène et/ou de matière organique soufrée...
- Le dernier critère, inhérent aux prélèvements sur les canaux, est d'éviter au maximum les zones de forte navigation fluviale afin de limiter les phénomènes de brassage et de remise en suspension intempestifs, difficiles à prendre en compte lors des interprétations.

1) Technique classique de prélèvement par carottage

Le sédiment est un compartiment relativement complexe dans lequel s'inscrit une évolution et/ou des équilibres biogéochimiques susceptibles d'être perturbés à la moindre modification physico-chimique du milieu (introduction d'oxygène, augmentation de la température...). Il est donc nécessaire de prendre des précautions aussi bien lors du carottage que lors des étapes suivantes, en particulier lors du découpage de la carotte. Ainsi, une fois que le point de prélèvement a été clairement défini, le carottage et le conditionnement des échantillons est réalisé en suivant un protocole mis au point au Laboratoire de Chimie Analytique et Marine par Martin (1996) et adapté pour les prélèvements dans les rivières et les canaux.

Lors de nos diverses campagnes, trois carottiers (constitués de tubes de polyéthylène de 40 cm de long et de 7 cm de diamètre) sont enfoncés verticalement dans le sédiment et sur une surface la plus restreinte possible afin de s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité du terrain. Les carottages sont généralement réalisés depuis la berge à l'aide d'un système de tiges sur lesquelles viennent s'adapter les tubes et qui est spécialement conçu pour le carottage en rivières, la hauteur d'eau sur l'ensemble de nos points de prélèvement n'excédant que rarement 3 mètres (figures II.1 a) et b)).



Figure II.1 : a) Photographie montrant la technique de carottage dans le canal de la Lys (Warneton), b) Photographie d'un carottier après prélèvement.

Il faut noter que, durant cette étude, quelques carottages plus spécifiques ont également été réalisés depuis des embarcations de type péniche en utilisant le même système. D'autre part, sur certaines missions ayant nécessité le déploiement de gels *in situ*, des carottages ont également été réalisés par plongée à proximité de la zone de déploiement des gels en complément du carottage classique réalisé depuis la berge, et ceci dans le but de faciliter les comparaisons et les interprétations.

Le premier des 3 tubes est percé de trous tous les centimètres (bouchés avant le prélèvement à l'aide d'un ruban adhésif) pour permettre les mesures du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur. Ces mesures sont bien entendu effectuées sur le terrain, immédiatement après le prélèvement.

La deuxième carotte est réservée pour le déploiement au laboratoire des sondes DET et DGT dans les sédiments. Ces techniques seront détaillées ultérieurement dans ce chapitre.

Enfin, la dernière carotte est découpée en tranches d'épaisseur fixe de 2 cm à l'aide du dispositif présenté sur la figure II.2. Ce dispositif est constitué d'une table avec une ouverture cylindrique en son centre pour y introduire la carotte, le tout étant surmonté d'un sac à gants rempli d'azote qui permet de préserver l'anoxie du milieu et d'éviter ainsi les risques d'oxydation lors de la découpe de la carotte (Leventhal et Taylor, 1990). Le découpage se fait

généralement sur le site afin de limiter les modifications physiques dans le sédiment lors du transport, notamment son tassement. Cependant, pour certains sites de prélèvement se trouvant à proximité du laboratoire, le découpage a pu être réalisé juste après le retour au laboratoire.

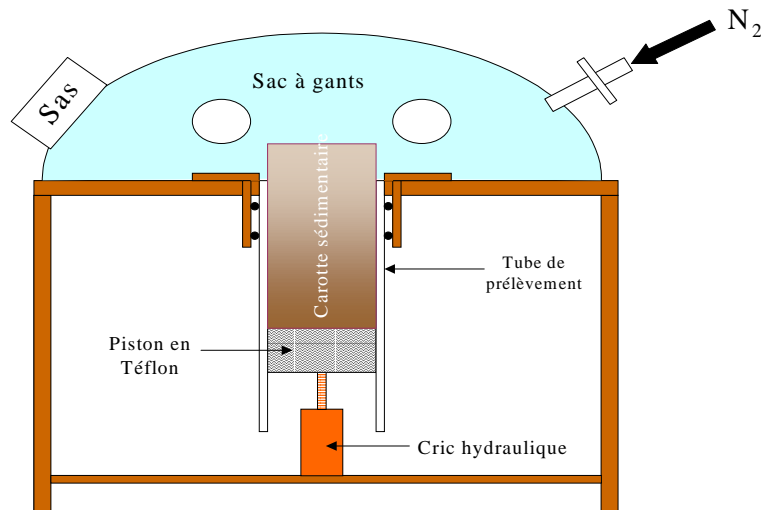


Figure II.2 : Schéma du dispositif de découpe des carottes sédimentaires.

Chaque tranche de sédiment ainsi découpée dans la boîte à gants est ensuite introduite, soit dans des godets de centrifugation préalablement purgés à l'azote pour l'analyse de l'eau interstitielle, soit dans des sachets hermétiquement fermés et également purgés à l'azote pour l'étude de la phase solide (Canfield et al., 1993).

Traitements des eaux interstitielles (figure II.3) - Au laboratoire, les godets sont centrifugés à 3000 trs/min pendant 30 min afin d'en extraire l'eau interstitielle alors que les sachets sont immédiatement congelés à -18°C pour l'analyse ultérieure des sulfures particulaires. L'eau interstitielle, extraite lors de l'étape de centrifugation, est ensuite, toujours sous atmosphère d'azote, filtrée à 0,45 µm (membrane en acétate de cellulose, Whatman) par pression à l'aide d'une seringue et d'un système de filtration (Swinnex, Millipore). Une fois filtrée, environ 10 mL d'eau interstitielle sont acidifiés par 50 µL d'acide nitrique suprapur distillé (Merck), stockés dans des flacons plastiques et conservés à 4°C jusqu'à l'analyse des métaux. Deux autres fractions d'eau interstitielle non acidifiées sont également conservées à 4°C pour la mesure de l'alcalinité et l'analyse des anions. Ces mesures sont réalisées le plus tôt possible, généralement dans les 24h qui suivent le prélèvement. Enfin, une dernière fraction est

conservée à -18°C dans des tubes en verre (préalablement nettoyés avec un mélange sulfochromique) pour l'analyse du carbone organique dissous (COD).

Il faut noter que sur certaines campagnes, une cinquième fraction d'eau interstitielle a été isolée pour l'analyse des sulfures dissous. Etant donné le caractère très instable des sulfures vis-à-vis des oxydes de fer et de l'oxygène, cette fraction a été conservée sous azote dans un flacon de 1 mL hermétiquement fermé et immédiatement congelé.

Traitements de la phase solide (figure II.3) - Une partie de la phase solide est analysée à partir du sédiment récupéré dans les godets après centrifugation. La phase solide ainsi récupérée est séchée à température ambiante sous hotte à flux laminaire puis broyée et tamisée à $63\ \mu\text{m}$. La fraction fine est alors utilisée pour déterminer les teneurs totales en métaux ainsi que les teneurs en carbone organique et minéral.

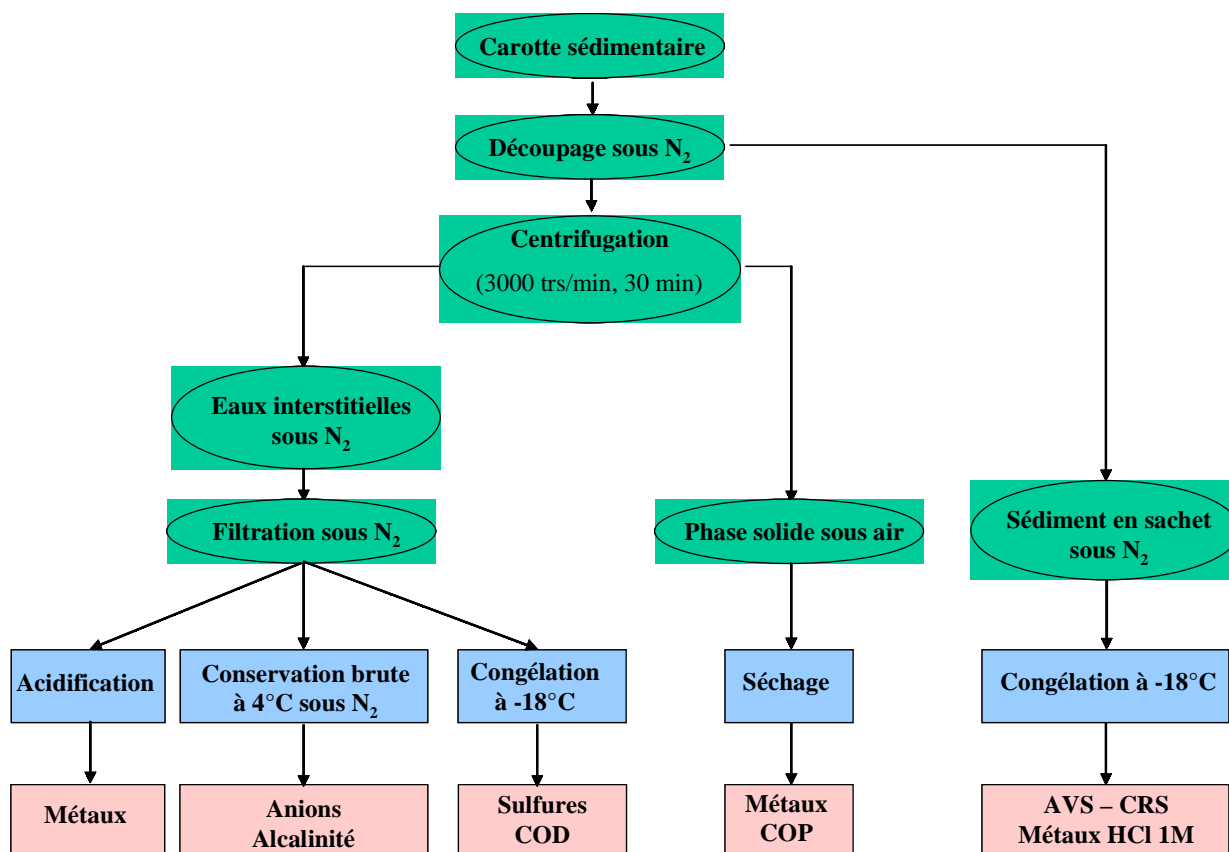


Figure II.3 : Etapes d'échantillonnage pour l'étude des mécanismes diagénétiques dans les sédiments fluviaux.

Les échantillons sédimentaires isolés séparément dans des sachets lors du découpage de la carotte sont utilisés principalement pour réaliser une spéciation du soufre minéral réduit

présent dans la phase solide. On distingue en effet deux grandes catégories de sulfures inorganiques : (i) les AVS (Acid Volatile Sulfides), très réactifs et solubles en milieu HCl (principalement des sulfures de fer : FeS, Fe₃S₄, Fe_{1-x}S, FeS_{1-x}...) et ; (ii) les CRS (Chromium Reducible Sulfur) constitués de phases plus réfractaires comme la pyrite ou le soufre élémentaire.

Enfin, notons que le matériel associé aux différentes étapes allant du carottage à la filtration de l'eau interstitielle est nettoyé soigneusement avant toute utilisation. La procédure de nettoyage consiste successivement en un rinçage à l'eau puis à l'eau Milli-Q, un nettoyage dans un bain d'acide nitrique dilué pendant 24h puis un rinçage dans un bain d'eau Milli-Q. Finalement, le matériel est séché sous hotte à flux laminaire avant d'être stocké sous plastiques scellés.

2) Techniques DET et DGT : échantillonnage à résolution millimétrique

Les techniques DET (Diffusive Equilibrium in Thin films) et DGT (Diffusive Gradients in Thin films) ont été développées récemment par Davison et ses collaborateurs (Davison et al., 1991 ; Davison et al., 1994) et sont de plus en plus améliorées et utilisées actuellement pour l'analyse des eaux interstitielles (Dočekalová et al., 2002 ; Zhang et al., 2002 ; Fones et al., 2004). Elles sont basées sur la diffusion des espèces à travers une épaisseur de gel (DET) suivie éventuellement de leur adsorption sur une résine (DGT). Dans le cas de notre étude, ces techniques présentent principalement les deux avantages suivants : d'une part, les sondes DET et DGT sont introduites directement dans le sédiment permettant le prélèvement *in situ* des espèces présentes dans l'eau interstitielle, ce qui limite les artefacts observés dans les méthodes classiques d'échantillonnage. D'autre part, elles permettent également la réalisation de profils sédimentaires avec une résolution verticale de l'ordre du millimètre donnant ainsi une meilleure observation des processus diagénétiques à l'interface eau-sédiment.

Enfin, ces deux méthodes d'échantillonnage couplées à différentes techniques d'analyse (ICP-AES, ICP-MS, chromatographie ionique...) permettent la mesure d'un grand nombre d'espèces dissoutes. Nous allons maintenant décrire plus précisément les caractéristiques propres à chacune de ces techniques.

a) Les DET (Diffusive Equilibrium in Thin films)

Cette technique est basée sur l'obtention d'un équilibre entre un hydrogel et une solution aqueuse, ici l'eau interstitielle du sédiment (figure II.4). Cet équilibre, qui est obtenu par diffusion des espèces à travers le gel, est atteint en quelques heures selon la nature du milieu et permet ainsi de déterminer facilement la concentration d'un élément dans une solution ou dans les eaux interstitielles d'un sédiment.

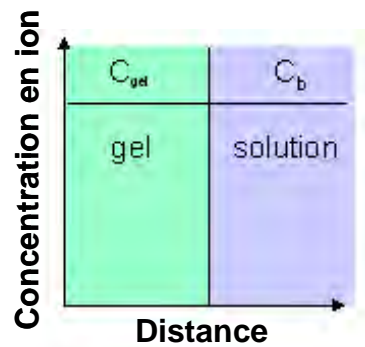


Figure II.4 : Principe de la technique DET : obtention d'un équilibre entre le gel et le milieu extérieur.

A l'origine des DET, les peepers étaient réalisés à l'aide d'un gel en polyacrylamide qui était coulé en une seule pièce sur le support. Cette technique permettait certes la mesure d'un grand nombre d'espèces dissoutes allant des métaux (Fe, Mn...) jusqu'aux anions (chlorures, nitrates, sulfates...) (Davison et al., 1991 ; Krom et al., 1994 ; Mortimer et al., 1998), mais elle était fortement limitée par des phénomènes de diffusion verticale. Pour pallier à ce problème, un nouveau type de support a été conçu avec des compartiments permettant de supprimer ce phénomène de diffusion (DGT Lancaster Research Ltd. ; figure II.5.) (Fones et al., 1998). La nature du gel a également été modifiée, ainsi le gel de polyacrylamide initialement utilisé a été remplacé par un gel d'agarose plus facile à manipuler en couches minces et pouvant être généré directement dans les logettes.

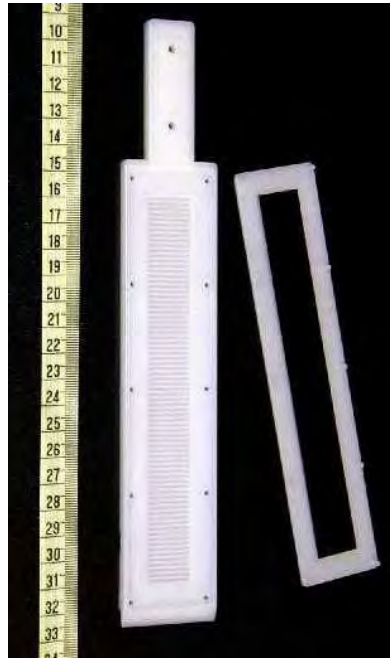


Figure II.5 : Photographie d'un support DET et des différents compartiments (Dočekalová et al., 2002 ; DGT Lancaster Research Ltd).

Ce gel est réalisé en mélangeant de l'agarose (PROLABO) et de l'eau à hauteur de 1,5 % en masse d'agarose. L'eau est portée tout d'abord à 80°C dans un bain-marie avant d'y ajouter l'agarose pour permettre sa bonne dissolution. Une fois le mélange homogène, il est refroidi afin d'obtenir la polymérisation du gel (celle-ci intervient lorsque la température devient inférieure à 36°C). A noter que l'utilisation de ce gel, dont la porosité est de l'ordre de 20 nm, permet le dosage de la fraction totale dissoute comprenant la partie labile mais également les complexes organiques.

Pour utiliser ce gel d'agarose ainsi réalisé, il suffit de le réchauffer à 80°C dans un bain-marie jusqu'à la dissolution complète, caractérisée par l'obtention d'une solution transparente. On remplit alors les compartiments du support DET (figure II.5) spécialement conçu à cet effet à l'aide d'une pipette en veillant bien à ne pas laisser de jonctions entre les différents compartiments pour éviter une diffusion verticale des espèces. Ce support long de 15 cm contient 75 compartiments de 25 μL permettant ainsi une très bonne résolution millimétrique pour la réalisation de profils de concentrations d'espèces dans les eaux interstitielles d'une colonne sédimentaire. Lorsque tous les compartiments sont remplis de gel, on recouvre l'ensemble avec un filtre en acétate de cellulose dont le seuil de coupure est de 0,45 μm pour protéger le gel de l'abrasion du sédiment lors de son implantation.

La sonde ainsi préparée est alors plongée dans une solution d'eau Milli-Q désoxygénée par un bullage à l'azote pendant au moins 24h afin de chasser l'oxygène présent dans le gel et ainsi éviter d'éventuelles oxydations des composés réduits présents dans les sédiments. D'autre part, cette étape permet également de purifier le gel d'agarose avant le déploiement de la sonde.

Après 24h de dégazage, le gel est alors prêt à être déployé dans le sédiment. Il faut cependant prendre soin de ne pas exposer trop longtemps le gel à l'air lors de son introduction dans le sédiment pour éviter de modifier les teneurs en fer. En effet, le fer (II) dissous serait oxydé par l'oxygène présent dans le gel et précipiterait alors sous forme d'hydroxydes ferriques provoquant alors une accumulation de fer au sein de la sonde DET. Cependant, si ce temps n'excède pas une quinzaine de secondes, ce phénomène est négligeable (Davison et al., 1994).

Une fois le gel d'agarose déployé dans le sédiment, il faut alors attendre l'obtention de l'équilibre qui est généralement atteint en quelques heures (Harper et al., 1997 ; Davison et al., 2000). Selon Clarisse (2003), pour un déploiement dans le milieu naturel, un temps d'équilibration de 12h est tout de même nécessaire à cette technique. Donc, afin de respecter un temps de déploiement suffisamment long, nous avons choisi pour l'ensemble de nos campagnes un temps de déploiement de 24h.

Ensuite, la sonde est retirée du compartiment sédimentaire et, après avoir délicatement ôté le filtre qui protégeait le gel, chaque pièce d'agarose est retirée à l'aide d'un embout de pipette de 20 μ L et placée dans des petites tubes de centrifugation de 1,5 mL.

Les pièces de gel sont pesées et éluées dans un volume de 1 mL d'acide nitrique (HNO_3 suprapur, 1M) pendant au moins 24 heures. Le milieu étant très acide, les éléments présents dans le gel se désorbent et se retrouvent donc en solution. Ces échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES ou par ICP-MS. Néanmoins, cette élution dans 1 mL d'acide d'une pièce de gel d'environ 25 μ L entraîne une dilution des espèces d'un facteur d'environ 40 et nécessite donc souvent de coupler cette technique avec des appareils d'analyse performants comme l'ICP-MS.

D'autre part, l'emploi de 1 mL d'eau Milli-Q lors de la phase d'élution à la place de l'acide nitrique suffit à extraire les anions du gel. La solution peut alors être analysée par chromatographie ionique pour déterminer les teneurs en anions (chlorures, nitrates, sulfates et phosphates).

Finally, this technique, as modified and used in a sediment and/or at its interface with the underlying water with a locket probe (figure II.5), allows to realize concentration profiles *in situ* with a very good resolution of the order of two millimeters.

b) Les DGT (Diffusive Gradients in Thin films)

The DGT technique is always based on the diffusion of species through a gel thickness, but differs from the DET technique by the addition of a resin complexing layer and by the nature of the gel used :

The principle is no longer based simply on the achievement of an equilibrium between a gel layer and the external environment but will rely on the control of the diffusion fluxes of species. It will thus have two overlapping gel thicknesses (figure II.6) : a first gel thickness, consisting of a mixture of gel and resin, will allow complexation and fixation of species, and a second layer, called diffusive gel, which comes to be placed between the resin gel and the external environment, will allow the diffusion of species towards the resin fixative. It will thus be created thanks to the combination of the two gel layers a permanent linear concentration gradient between the resin and the water which will generate a diffusion and a preconcentration of species on the resin.

The second point by which this technique differs from the DET technique is the nature of the gel used : one will use here a polyacrylamide gel characterized notably by a pore size much smaller with an average diameter of the order of 5 nm (Zhang et Davison, 1999) and which will not allow the diffusion of labile species and of small inorganic complexes.

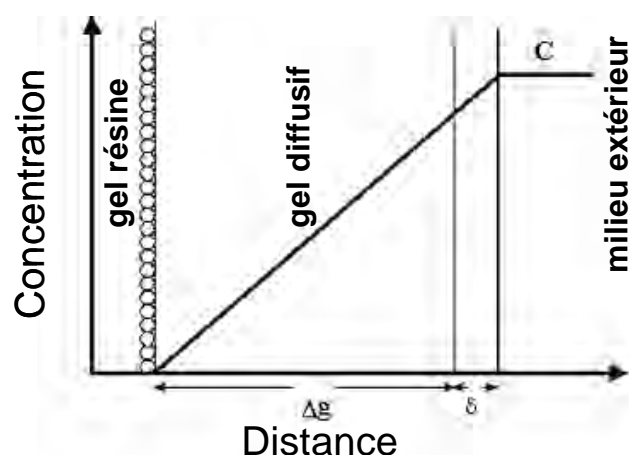


Figure II.6 : Schéma de principe de la technique DGT (Zhang et al, 1995).

Grâce à la préconcentration des métaux sur la résine, cette technique permet d'acquérir des données sur des éléments présents en très faibles concentrations en compensant au moins partiellement l'effet de dilution inhérente aux techniques de diffusion sur gel à résolution millimétrique (DET).

La première étape de la fabrication des DGT est la préparation de la couche de gel diffusif qui va permettre de contrôler la diffusion des espèces vers la résine. L'interprétation des DGT en terme de concentrations ou de flux repose sur une bonne connaissance des propriétés physiques (dimensions, épaisseur, porosité...) des gels. De ce fait, les étapes de fabrication des gels en polyacrylamide, en particulier la couche de gel diffusif, revêtent une très grande importance et il est donc indispensable de maîtriser parfaitement ces étapes avant toute utilisation.

2,5 mL de solution de gel [constituée d'un mélange d'acrylamide à 40 %, d'eau et de *cross-linker* (DGT Lancaster Research Ltd.)] sont tout d'abord mélangés avec 6,25 μL de TEMED (N-N-N, tétraméthyléthylènediamine, ALDRICH) et 17,5 μL de persulfate d'ammonium (PROLABO) à 10 % qui servent respectivement d'initiateur et de catalyseur de polymérisation. Ce mélange est ensuite placé entre deux plaques de verre dans un encadrement de taille 3,8 x 11,2 x 0,5 cm qui va servir de moule pour réaliser la bande de gel aux bonnes dimensions.

Le mélange est ensuite placé à l'étuve pendant une heure à une température comprise entre 42 et 46°C pour permettre la polymérisation du gel. Le gel est ensuite hydraté dans des bains d'eau Milli-Q pendant 24h en changeant l'eau deux à trois fois. Cette étape a essentiellement pour but d'enlever le surplus de réactifs et de compenser les pertes d'eau conséquentes au passage à l'étuve. Il est finalement conservé au froid dans une solution de nitrate de sodium de concentration centi à décimolaire afin d'éviter l'apparition de charges de surface.

La deuxième étape va consister à fabriquer la couche de résine complexante. Du choix de cette résine va dépendre la nature des espèces chimiques étudiées. Ainsi, les sulfures peuvent se préconcentrer sur de l'iodure d'argent (Teasdale et al., 1999), le césium et le strontium sur la résine AG50W-X8 (Chang et al., 1998), le phosphore sur un oxyde de fer (Zhang et al., 1998), le mercure sur une résine Spheron-Thiol (Dočekalová et al., 2004 ; Divis et al., 2005), ou encore les métaux sur la Chelex 100 (Davison et Zhang, 1994). Dans cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés à la Chelex 100 (BIORAD). Cette résine échangeuse d'ions se présente sous forme de poudre blanche 200-400 Mesh. Elle a la particularité de présenter une grande affinité vis-à-vis des métaux de transition et va donc permettre de fixer une grande partie des métaux présents dans les eaux interstitielles des sédiments (tels que Fe, Mn, V, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr...).

Ce gel résine est préparé en mélangeant 2 mL de solution de gel avec 0,6 g de Chelex. Après avoir laissé reposer le mélange pendant au moins une heure, 4 µL de TEMED et 12 µL de persulfate d'ammonium à 5 % sont ajoutés pour démarrer la polymérisation. Ce mélange est ensuite placé entre deux plaques de verre dans un encadrement de dimension 3,3 x 13,2 x 0,25 cm. Le tout est placé dans l'étuve pendant une heure à une température comprise entre 42 et 46°C pour terminer la polymérisation. La résine ayant tendance à s'accumuler par gravité sur la face inférieure avant que la polymérisation ne soit terminée, on va observer deux couches distinctes : la couche inférieure où l'on va trouver la résine et la couche supérieure constituée uniquement de gel. Ainsi, lors du montage sur la sonde, il faut veiller à placer la face inférieure contre la couche de gel diffusif afin de ne pas modifier l'épaisseur de diffusion.

Cette résine est ensuite hydratée dans l'eau Milli-Q pendant une journée en changeant l'eau deux à trois fois, puis conservée dans de l'eau Milli-Q pour éviter tout risque de contamination.

Lorsque les couches de gel et de résine sont préparées, elles sont insérées sur le support DGT spécialement conçu à cet effet (DGT Lancaster Research Ltd. ; figures II.7 et II.8) en prenant soin de bien disposer la couche de gel résine. La sonde est ensuite recouverte par un filtre en acétate de cellulose à 0,45 μm , considéré comme une extension du gel de diffusion (Davison et Zhang, 1994), afin de protéger le gel du milieu extérieur et d'éviter la contamination par les particules.

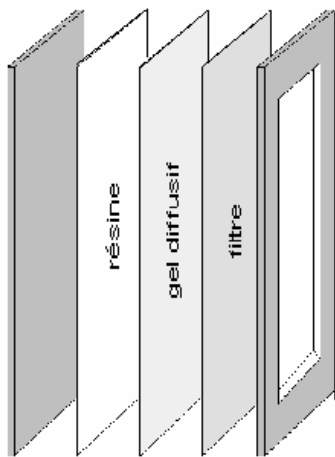


Figure II.7 : Schéma d'empilement d'une sonde DGT pour le sédiment.

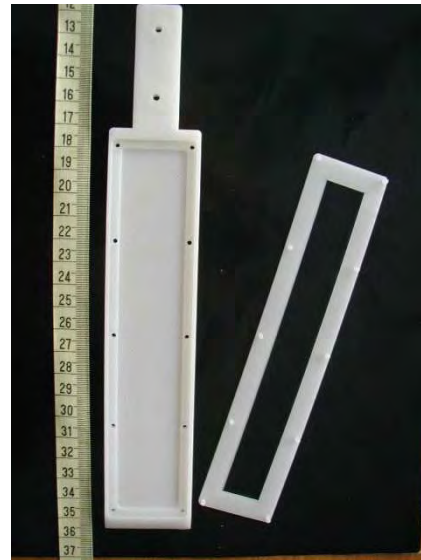


Figure II.8 : Support DGT pour le sédiment.

La sonde DGT est alors plongée dans une solution d'eau Milli-Q désoxygénée par un bullage à l'azote, comme pour les sondes DET, afin de chasser l'oxygène présent dans le gel avant le déploiement dans le sédiment.

Afin de comparer les résultats DET et DGT et de faciliter les interprétations, les deux sondes ont été systématiquement déployées dos à dos sur l'ensemble des campagnes permettant ainsi de limiter les différences liées au phénomène d'hétérogénéité du sédiment.

Après le déploiement dans le milieu, le DGT est démonté : on isole alors la couche de gel résine qui est ensuite découpée tous les 5 mm à l'aide d'un couteau en Plexiglass. Les différentes pièces de gel sont introduites dans des tubes de centrifugation de 1,5 mL dans lesquels on ajoute 1 mL d'acide nitrique 1M. Cette étape d'éluion, qui dure au moins 24h, permet de désorber les métaux accumulés sur la résine. La solution obtenue est analysée par ICP-MS ou ICP-AES.

Si l'on désire estimer la concentration C_i d'une espèce i dans le milieu, la première loi de Fick est généralement utilisée (relation 1), elle permet de calculer le flux J_i vers la résine en fonction du coefficient de diffusion de l'espèce, D_i , et du gradient de concentration dC_i / dx :

$$J_i = D_i \times \frac{dC_i}{dx} \quad (1)$$

Cependant, cette relation entre le flux et la concentration n'est vraiment applicable que dans un milieu parfaitement agité où les valeurs des coefficients de dispersion sont beaucoup plus élevées que les valeurs des coefficients de diffusion moléculaire (colonne d'eau par exemple). Dans le compartiment sédimentaire, la situation est toutefois plus compliquée : en effet, dans ce milieu confiné où les coefficients de dispersion sont bien souvent du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion (Metzger, 2004), la diffusion des espèces générée par l'introduction de la sonde DGT et la préconcentration qui s'en suit va entraîner un appauvrissement de l'eau interstitielle environnante. Cet appauvrissement de la phase liquide du sédiment peut être, en partie ou en totalité, compensé par un phénomène de remobilisation à partir de la phase solide. En partant de ces hypothèses et suivant la vitesse de relargage de l'espèce i de la phase solide, on peut considérer deux cas limites et un cas intermédiaire pour lesquels des gradients de concentration différents vont s'installer (figure II.9) :

- (a) L'espèce est relarguée suffisamment rapidement de la phase solide vers l'eau interstitielle permettant ainsi de maintenir la concentration C_i initiale à son niveau maximum durant la durée de déploiement des gels. Ce cas, comparable à celui existant dans un milieu parfaitement agité, permet de déterminer la concentration C_i dans le milieu à partir du calcul moyenné dérivé de la première loi de Fick [relation (1)].
- (b) La remobilisation à partir de la phase solide existe mais n'est pas suffisamment rapide pour maintenir la concentration C_i initiale de l'espèce dans l'eau interstitielle constante. On observe alors une diminution de la concentration de l'espèce i dans l'eau interstitielle au cours du déploiement. La concentration moyenne calculée à l'aide de la relation (1) ne nous permet alors pas d'accéder à la concentration du milieu mais à une valeur $C_{calculée} < C_i$.
- (c) La remobilisation à partir de la phase solide n'existe pas. La concentration de l'espèce i diminue alors progressivement dans l'eau interstitielle environnante et n'est plus

soutenue que par le seul phénomène de diffusion. Dans ce cas limite, la concentration moyenne calculée à l'aide de la relation (1) peut être jusqu'à 10 fois inférieure à celle du milieu, $C_{\text{calculée}} = 0,1 C_i$ (Harper et al., 1998).

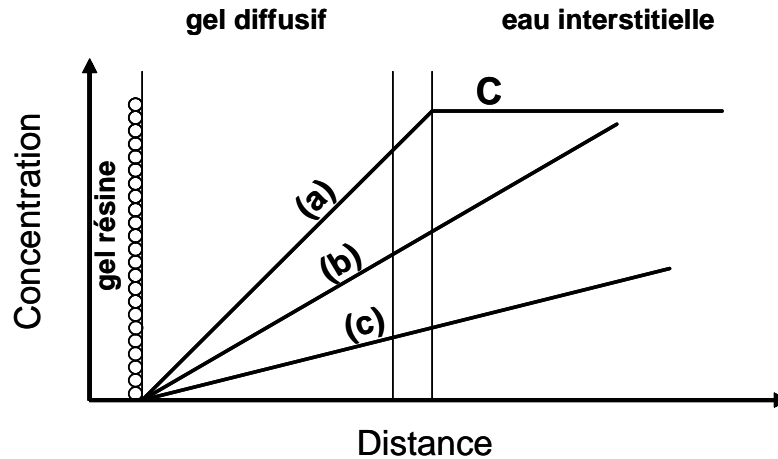


Figure II.9 : Représentation schématique du gradient de concentration dans un DGT en contact avec l'eau interstitielle où la concentration est maintenue à sa valeur initiale (relargage rapide, cas a), partiellement maintenue (relargage lent, cas b) et non maintenue (relargage inexistant, cas c) (Zhang et al., 1998).

En résumé, la détermination des concentrations dans les eaux interstitielles avec les DGT n'est possible que si la remobilisation à partir de la phase solide est suffisamment rapide (cas a). C'est pour ce cas précis que s'applique l'ensemble des calculs détaillés par la suite et dérivés de la première loi de Fick et permettant d'accéder à la concentration de l'espèce i à partir de son flux J_i .

Dans les autres cas, les données obtenues à partir des DGT n'ont pas réellement de signification en terme de concentration et ne peuvent être exprimées qu'en terme de flux.

Ainsi, si on applique la relation (1) dans le cas a) (concentration constante dans la phase liquide), la relation devient :

$$J_i = D_i \times \frac{(C_i - C_i')}{(\Delta g + \delta)} \quad (2)$$

Où C_i est la concentration dans le milieu extérieur, C_i' est la concentration à la frontière entre le gel diffusif et la résine, Δg et δ sont respectivement les épaisseurs de la couche de gel diffusif et du filtre.

Comme la résine complexe les ions, la concentration C_i' à la frontière entre le gel diffusif et la résine est nulle (en supposant qu'il n'y a pas de saturation de la résine). Pour la suite du calcul, on regroupera Δg et δ sous le terme $\Delta g'$. Après simplification, on obtient l'équation (3).

$$J_i = D_i \times \frac{C_i}{\Delta g'} \quad (3)$$

Le flux J_i est ensuite calculé en déterminant la quantité M_i d'éléments piégés dans la résine. Cette quantité divisée par la surface A d'exposition et le temps t de déploiement nous donne le flux J_i selon la relation :

$$J_i = \frac{M_i}{A \times t} \quad (4)$$

Un réarrangement entre les équations (3) et (4) donne l'équation (5), laquelle démontre que la concentration de l'espèce i dans le milieu extérieur peut être calculée à partir des valeurs connues $\Delta g'$ (cm), D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), l'aire exposée A (cm^2), le temps d'exposition t (s) et la masse accumulée M_i (ng). La concentration ainsi obtenue nous est donnée en $\mu\text{g/L}$.

$$C_i = \frac{M_i \times \Delta g'}{D_i \times A \times t} \quad (5)$$

M_i (en ng) est la masse de métaux complexés dans la résine. Elle est déterminée à partir de la concentration C_e dans la solution d'élution selon la relation (6) où V_g (mL) est le volume de la résine, V_e (mL) est le volume d'acide nitrique 1M et f_e est le facteur d'élution. Ce facteur d'élution est introduit dans l'équation car la totalité des éléments ne se complexe pas sur la résine. Plusieurs études ont démontré que seuls 80 % des éléments se retrouvent dans la résine après la phase d'élution (Zhang et Davison, 1995). C'est pourquoi on intègre ce facteur d'élution compensatoire égal à 0,8 dans la relation.

$$M_i = \frac{C_e \times (V_g + V_e)}{f_e} \quad (6)$$

En pratique, lors de l'application dans le sédiment d'une sonde DGT, il est souvent très difficile de trancher entre ces différents cas afin de savoir si les données doivent être

exprimées en terme de concentration ou tout simplement de flux. Cet aspect particulier sera détaillé dans la dernière partie de ce chapitre avec les exercices d'intercalibrations.

B) TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS ET METHODES ANALYTIQUES

1) paramètres physico-chimiques

- Mesure du potentiel d'oxydoréduction et du pH

Les mesures de potentiel redox effectuées sur les carottes ont été réalisées à l'aide d'une électrode de platine combinée (Ingold). Les mesures de pH ont été réalisées grâce à une électrode de verre combinée dite "électrode de pénétration", spécialement conçue pour les milieux denses (Ingold). Dans les deux cas, l'électrode de référence est Ag/AgCl, [KCl]=3M. L'électrolyte se présente sous forme de gel ce qui permet de s'affranchir de la jonction en verre fritté, toujours susceptible de se colmater au contact des particules sédimentaires.

- Mesure de l'oxygène

La mesure de l'oxygène à l'interface eau-sédiment ne peut être réalisée qu'*in situ* étant donné la fragilité de l'interface et la rapide disparition de l'oxygène dans les premiers millimètres du sédiment. De plus, il est nécessaire d'utiliser une sonde de très faible diamètre pour éviter au maximum les perturbations liées à son introduction dans la colonne sédimentaire.

Les expériences avaient tout d'abord été menées en utilisant des microélectrodes d'or et d'argent amalgamées mais en redissolution cathodique. Cependant, des interférences liées à la réduction de Fe(III) et du mercure en présence de iodure ont rendu les interprétations délicates.

Finalement, des microsondes à oxygène de types Clark (de diamètres compris entre 100 et 500 μm) ont été utilisées (Unisense, 2005), pour réaliser la mesure des concentrations en oxygène dissous à l'interface eau/sédiment avec une résolution sub-millimétrique (figure II.10).

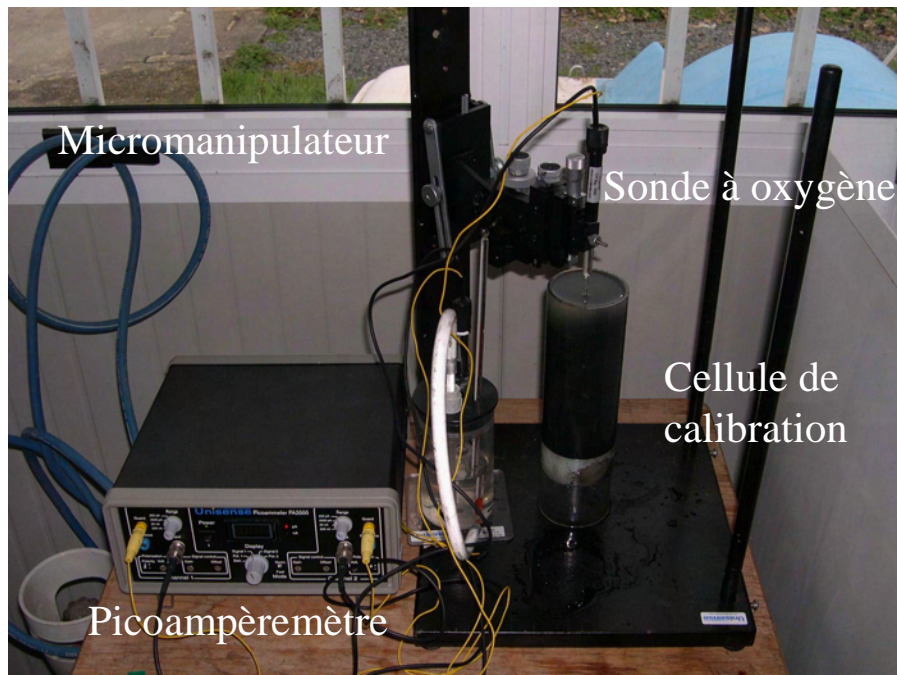


Figure II.10 : Photographie du montage de mesure de l'oxygène.

2) analyse de l'eau interstitielle

- Dosage des métaux et des éléments majeurs

La majorité des métaux et des éléments majeurs contenus dans les eaux interstitielles et les eaux de surface a été dosée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, Varian, Vista Pro, visée axiale). Les conditions opératoires utilisées pour l'ensemble de ces analyses sont regroupées dans le tableau II.1.

Le principal problème analytique rencontré en ICP-AES réside dans l'atténuation du signal de l'ensemble des métaux (de 10 à 20 %) en présence de fortes concentrations de calcium ou de sodium dans les échantillons (Billon, 2001). Dans notre cas, nos échantillons sont issus de milieux aquatiques fluviaux et l'effet de matrice est donc négligeable.

Puissance du champ inducteur (kW) :	1
Débit gaz plasmagène (L/min) :	15
Débit gaz auxiliaire (L/min) :	1,5
Pression nébuliseur (kPa) :	240
Vitesse pompe péristaltique (rpm) :	15
Délai de stabilisation (s) :	15
Temps lecture / réplicat (s) :	10

Tableau II.1 : Paramètres instrumentaux pour l'analyse en ICP-AES.

éléments	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
ICP-AES (µg/L)	1,5	5	4	2	2	0,4	6	14	1
ICP-MS (µg/L)	0,002	0,005	0,005	0,02	0,06	0,01	0,02	0,01	0,02

Tableau II.2 : Limites de détection en ICP-AES (Varian, modèle Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Optek, modèle X7 series) pour Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn.

Pour les éléments présents à l'état de traces et dont les concentrations étaient inférieures aux limites de détection de l'ICP-AES, les mesures ont été réalisées avec une torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS, Thermo Optek, X7 series avec chambre de collision). L'appareil est équipé d'un passeur automatique CETAC modèle ASX-510. Les paramètres opératoires utilisés pour les analyses en ICP-MS sont regroupés dans le tableau II.3.

Cette technique a également été utilisée pour l'analyse des métaux dans les échantillons DET et DGT.

Torche	Torche standard	
Nébuliseur	Concentrique	
Chambre de nébulisation	Chambre cyclonique	
Cône d'échantillonnage	Cône Pt	
« Skimmer » cône	Cône Pt	
Mode d'analyse	Standard	CCT
Puissance du champ inducteur (kW)	1,3	1,28
Débits gaz		
Nébuliseur (L/min)	0,89	0,93
Auxiliaire (L/min)	0,65	0,70
Refroidissement (L/min)	13,0	13,0
He (CCT) (mL/min)		6,9
H ₂ (CCT) (mL/min)		0,3
Tension des lentilles (V)		

Extraction	- 614	- 500
Lens 1	-9,1	- 2,4
Lens 2	- 29,9	- 36,2
Lens 3	- 184,1	- 184,0
Ion driving		
Focus	27,1	9
DA	- 49,6	- 55
D1	- 30	- 42,3
D2	- 125	- 135
Spectromètre de masse		
Pole bias	4,0	- 4,8
Hexapole bias	- 2,0	- 1,0
Detection		
Mode	"Peak jump"	
Temps d'analyse par élément (s)	2	

Tableau II.3 : Paramètres instrumentaux pour l'analyse en ICP-MS.

- Dosage des anions (nitrates, sulfates, phosphates) et de l'ion ammonium

Les anions présents dans les eaux interstitielles et les eaux de surface ont été dosés par chromatographie ionique (Dionex) à l'aide d'une colonne de séparation équipée d'une pré-colonne (Ion Pac AS18, 4x250 mm) qui permet l'analyse des fluorures, chlorures, nitrates, sulfates et phosphates. La colonne utilisée est constituée d'une matrice à base d'un copolymère très dur se présentant sous forme de petites sphères de quelques micromètres de diamètre sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels ammonium quaternaire ($-NR_3^+$). L'éluant utilisé pour le dosage des anions est une solution de KOH.

Les ions ammonium ont également été dosés par chromatographie ionique en utilisant une colonne de séparation cationique (Ion Pac CS16 3x250 mm). L'éluant utilisé dans ce cas est une solution d'acide méthanesulfonique.

Un chromatogramme d'analyse des anions est présenté sur la figure II.11. Les programmes ainsi que les différents paramètres opératoires utilisés pour l'analyse de ces éléments sont présentés dans le tableau II.4.

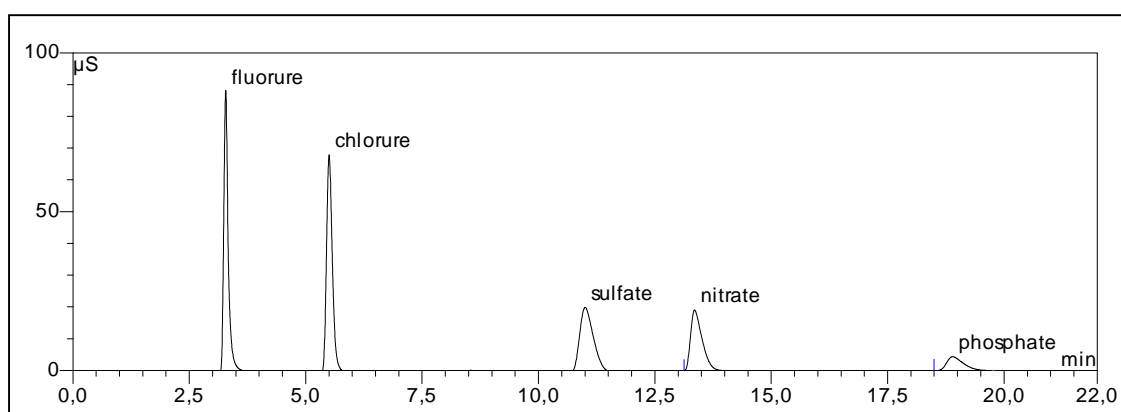


Figure II.11 : Exemple de chromatogramme obtenu avec une colonne anionique de type AS18 (4x250 mm) en utilisant les paramètres présentés dans le tableau II.4.

$[F^-] = 5 \text{ mg/L}$; $[Cl^-] = 7,5 \text{ mg/L}$; $[SO_4^{2-}] = 7,5 \text{ mg/L}$; $[NO_3^-] = 7,5 \text{ mg/L}$; $[PO_4^{3-}] = 5 \text{ mg/L}$

	anions	cations
colonne	AS18	CS16
mode de travail	gradient de concentration	
volume injection	100 µL	
éluant	KOH	CH ₃ SO ₃ H
durée du run	21 min	25 min

Tableau II.4 : Paramètres instrumentaux pour l'analyse des anions et des cations en chromatographie ionique.

espèces analysées	Fluorures	chlorures	sulfates	nitrates	phosphates	ammonium
limite de détection (mg/L)	0,2	0,3	0,9	1,1	3	2,8

Tableau II.5 : Limites de détection des principaux anions et cations en chromatographie ionique (Dionex).

La chromatographie ionique a également été utilisée pour l'analyse des anions et de l'ammonium dans les échantillons DET afin de réaliser des profils de concentrations millimétriques de ces éléments. Cependant, pour les nitrates, étant donné le facteur de dilution élevé généré par la technique DET, déjà évoqué précédemment, et les limites de détection du chromatographe (présentées dans le tableau II.5), seuls certains profils ont pu être réalisés durant cette étude.

- Les sulfures dissous

Les sulfures dissous ont été analysés dans certaines eaux interstitielles extraites par centrifugation. Les mesures ont été réalisées en redissolution cathodique avec une électrode à goutte de mercure (Ciglenecki et Cosovic, 1997 ; Billon, 2001). Un équipement polarographique Autolab, équipé du module IME 663 Metrohm a été utilisé. L'électrode de travail est une électrode à goutte de mercure pendante (HDME : Hanging Drop Mercury Electrode). Une électrode en carbone ou en platine est utilisée comme électrode auxiliaire et une électrode Ag/AgCl (KCl = 3M) a été employée comme électrode de référence.

- Le Carbone Organique Dissous (COD)

Dans les eaux interstitielles, la teneur en carbone organique dissous (COD) a été mesurée à l'aide d'un appareil de marque Skalar (modèle Formacs). Le carbone inorganique (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) est tout d'abord éliminé en ajoutant de l'acide phosphorique dilué sous un flux d'azote. Le carbone organique est ensuite oxydé en CO_2 à 950°C en utilisant un catalyseur à base d'oxyde de cobalt. La quantité de CO_2 est enfin mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge.

- L'alcalinité

L'alcalinité (ou réserve alcaline) se définit comme la quantité d'acide fort dilué nécessaire pour neutraliser l'ensemble des bases présentes dans l'échantillon.

Les mesures de l'alcalinité dans les eaux interstitielles ont été réalisées par dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736GP Titrino). Compte tenu du nombre important de paramètres à analyser et du faible volume d'eau interstitielle extrait (environ 15 mL par tranche de 2 cm), le système a été optimisé de manière à pouvoir réaliser la mesure sur un faible volume (1 mL). Le montage comprend ainsi un tube en polyéthylène de 5 mm de diamètre muni d'un micro-agitateur, un capillaire pour l'ajout d'acide et une microélectrode de verre combinée (Ingold). Les paramètres du programme de titration ont été optimisés et un exemple de courbe de titrage est présenté sur la figure II.13.

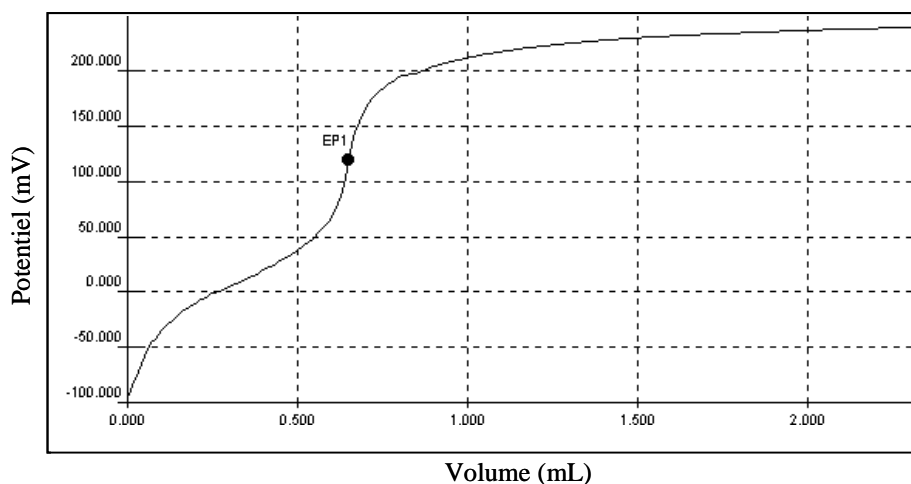


Figure II.13 : Courbe de dosage de l'alcalinité à partir d'un volume d'échantillon de 1 mL par une solution d'acide chlorhydrique 0,02M ; [Alc] = 13 eqmmol/L.

3) analyse de la phase solide

- Analyse élémentaire (carbone, azote et soufre)

Un analyseur élémentaire LECO CHNS 932 a été utilisé pour déterminer les teneurs totales en carbone, azote et soufre particulaire. Les teneurs en carbone organique (Corg) et minéral (Cmin) particulaire ont également pu être déterminées en réalisant une deuxième mesure, après calcination du sédiment à 450 °C pendant 24h, pour éliminer le carbone organique.

- Répartition granulométrique

La répartition granulométrique a été réalisée sur une partie des sédiments et des matières en suspension à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000). Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser pour déterminer la taille des particules. L'appareil permet de mesurer les particules présentant une gamme de diamètres compris entre 0,04 et 2000 μm . La distribution des différentes tailles est exprimée en unités de volumes et calculée à l'aide du programme MalvernMastersizer.

- Minéralisation totale du sédiment

Les teneurs totales en métaux dans la phase solide du sédiment ont été obtenues après attaque acide en se basant sur le protocole mis en place par Ouddane (1990). Dans un premier temps, environ 0,2 g de sédiment sec est mélangé dans des tubes en téflon avec 10 mL d'acide fluorhydrique concentré à 50 % (PROLABO) et 5 mL d'acide nitrique suprapur (Merck, 65 %). Cette première étape se déroule à 140°C pendant 48 heures. Elle a pour fonction de solubiliser principalement les carbonates et les aluminosilicates. Ensuite, après évaporation de l'acide, on procède à une seconde attaque sur le résidu avec un mélange de 6 mL d'acide chlorhydrique (Merck suprapur, 33 %) et 2 mL d'acide nitrique (Merck suprapur, 65 %) à 120°C jusqu'à dissolution complète du résidu solide. La solution est alors évaporée presque à sec et 10 mL d'eau Milli-Q sont alors ajoutés pour solubiliser les métaux qui pourraient être adsorbés sur les parois du tube. Cette étape est réalisée à 100°C pendant 2h. La solution est finalement filtrée sur Swinnex (Millipore) avec des membranes en acétate de cellulose (Alltech) de porosité 0,45 µm.

La solution ainsi filtrée est ensuite dosée par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES). Il faut cependant noter que les attaques acides du sédiment génèrent des quantités importantes de calcium dans nos échantillons (de l'ordre de 1 à 2 g/L) liées à la nature très calcaire des sites d'étude. Cela nécessite, contrairement au dosage de l'eau interstitielle, de préparer les standards analytiques dans la même matrice de calcium que les échantillons afin d'éviter l'atténuation du signal généré par cet élément en ICP-AES.

Ce protocole de minéralisation totale du sédiment a été systématiquement validé par l'attaque en parallèle de sédiments standard certifiés (GBW-07311, BCSS-1, MESS-3). Les valeurs mesurées ont été comparées aux valeurs certifiées et sont présentées dans le tableau II.5. De même, pour valider la reproductibilité des minéralisations, nous avons déterminé à plusieurs reprises les teneurs totales en métaux sur un même sédiment. Les écarts types relatifs à ces teneurs sont également présentés dans le tableau II.5. Les résultats présentés montrent, de manière générale, une assez bonne concordance soulignant l'efficacité et la validité de ce protocole de minéralisation.

	éléments	standard GBW 07311		standard BCSS-1		standard MESS-3	
		valeurs certifiées	valeurs mesurées	valeurs certifiées	valeurs mesurées	valeurs certifiées	valeurs mesurées
m/g/g	Al	54,9 ± 1,7	50,9 ± 3,2	31,3 ± 1,2	28 ± 1,4	85,9 ± 2,3	72,3 ± 3,8
	Fe	43,9 ± 2,2	41,1 ± 0,9	16,4 ± 0,4	16 ± 0,3	43,4 ± 1,1	39,9 ± 1
	Ti	2,1 ± 0,31	2,02 ± 0,27	4,4 ± 0,15	4,1 ± 0,1	4,4 ± 0,6	3,8 ± 0,2
µg/g	Cd	2,3 ± 0,41	2,36 ± 0,12	0,25 ± 0,04	0,29 ± 0,05	0,24 ± 0,01	0,28 ± 0,02
	Cr	40 ± 8	38,4 ± 6	123 ± 14	100 ± 6	105 ± 4	95 ± 7
	Cu	78,6 ± 8,6	75,6 ± 10,1	19 ± 3	18,6 ± 2	33,9 ± 1,6	31,5 ± 0,6
	Mn	2490 ± 274	2347 ± 198	230 ± 20	213 ± 5	324 ± 12	290 ± 8
	Pb	636 ± 70	617 ± 51	23 ± 3	20,6 ± 4	21,1 ± 0,7	17,5 ± 0,5
	Zn	373 ± 44	386 ± 27	120 ± 10	100 ± 20	159 ± 8	147 ± 3

Tableau II.5 : Comparaison des valeurs mesurées pour les standards GBW-07311, BCSS-1 et MESS-3 (chaque attaque a été réalisée en triplicat).

Enfin, notons que la plupart des métaux étant préférentiellement liés à la fraction fine du sédiment (regroupant l'ensemble des particules dont la taille est inférieure à 63 µm), l'ensemble des minéralisations a été réalisé sur cette fraction. D'autre part, cette étape de tamisage a permis de s'affranchir de l'effet d'hétérogénéité de la fraction grossière existant dans la phase solide des sédiments.

- Minéralisation partielle du sédiment : attaque de la fraction réactive

L'attaque de la fraction réactive du sédiment est une attaque acide plus ménagée. Cette minéralisation partielle permet d'obtenir des informations sur la fraction des métaux disponibles au sein du sédiment c'est-à-dire sur la fraction des métaux susceptibles de subir des changements lors de la modification de certains paramètres physico-chimiques du milieu (Huerta Diaz et Morse, 1992 ; Luther III et al., 1999). Cette fraction comprend notamment les monosulfures de fer, certains hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que les carbonates (Huerta Diaz et Morse, 1992).

Le protocole d'extraction mis en place et optimisé au laboratoire par Billon (2001) utilise de l'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante : 0,5 g de sédiment brut est introduit dans un tube en téflon et attaqué par 15 mL d'HCl 1M pendant 24 heures sur table d'agitation.

Cependant, ce protocole mis en place dans le cadre de l'étude de sédiments estuariens peu à moyennement contaminés a dû être légèrement modifié pour l'étude de nos sédiments qui pour la plupart sont des sédiments de rivières fortement voire très fortement contaminés par les métaux. Ainsi, l'utilisation d'un volume de 20 mL d'HCl 1M a été préférée aux 15 mL

initiaux généralement utilisés, afin de pouvoir extraire la totalité des métaux de la fraction réactive.

- *Les Sulfures Solides (AVS et CRS)*

Les sulfures présents dans le sédiment sont regroupés en deux grandes familles : les sulfures peu stables, souvent fraîchement précipités (AVS : Acid Volatile Sulfides) et des composés plus stables, essentiellement la pyrite et le soufre élémentaire (CRS : Chromium Reductible Sulfur).

L'extraction des sulfures particuliers se déroule en deux étapes successives :

Les AVS sont tout d'abord dissous en milieu acide à température ambiante sous flux d'azote. L'extraction du soufre lié aux CRS est ensuite réalisée à chaud en présence d'un réducteur, ici Cr(II). Le protocole détaillé de cette extraction séquentielle est le suivant :

Après avoir introduit l'échantillon de sédiment (environ 1 g prélevé en sac à gants sous azote) dans le montage d'extraction préalablement purgé à l'azote (voir schéma du montage en annexe), on verse rapidement dans le réacteur, 40 mL d'acide chlorhydrique 6M. Cette première attaque libère les sulfures solubles en milieu acide. La décomposition des AVS dégage du sulfure d'hydrogène (H_2S) qui est entraîné par un courant d'azote jusqu'à une solution basique ($[NaOH] = 2 \text{ mol/L} + [EDTA] = 0,2 \text{ mol/L}$) où le sulfure d'hydrogène formé est piégé et transformé en sulfures S^{2-} (Cornwell, 1987 ; Lasorsa et Casas, 1996).

Les temps d'extraction pour les AVS, comme pour les CRS, ont déjà été optimisés par Billon (2001). Ainsi, cette réaction s'effectue à température ambiante, pendant une heure sous agitation permanente et sous courant d'azote.

Les CRS sont extraits consécutivement à l'attaque des AVS en attaquant le résidu de la précédente réaction (après avoir renouvelé la solution piège de soude et d'EDTA) par 40 mL d'une solution molaire de chrome II (Canfield et al., 1986). La solution de chrome II s'oxydant très rapidement au contact avec l'oxygène de l'air, elle est fabriquée *in situ* par réduction du chrome III sur un amalgame zinc-mercure en milieu acide (Charlot, 1961) dans une colonne de Jones directement connectée au réacteur. La réaction s'effectue cette fois à 100°C pendant six heures, toujours sous agitation et courant d'azote. De la même façon, la

décomposition des CRS entraîne la formation de sulfure d'hydrogène (H_2S) qui est comme précédemment entraîné sous flux d'azote et piégé dans la solution basique.

Le dosage des sulfures présents dans les différentes solutions se fait par dosage potentiométrique à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrimo) en utilisant une solution de chlorure de cadmium à 100 mg/L comme solution titrante. L'électrode de mesure est une électrode spécifique des ions sulfures et l'électrode de référence est une électrode Hg/Hg₂SO₄.

La limite de détection de cette méthode a été estimée à 20 mg/kg de soufre réduit pour 25 mL de solution piège et 1 mL d'échantillon de sédiment (Billon, 2001).

- *Extraction du soufre élémentaire et des formes organiques du soufre.*

Toutes les manipulations liées à l'extraction des différentes formes du soufre ont été réalisées en sac à gants sous atmosphère d'azote. Les teneurs en sulfures particulaires (AVS et CRS) ont été déterminées en suivant la procédure de Canfield et al. (1986) qui est détaillée dans le paragraphe précédent.

Un protocole particulier a été suivi pour l'extraction des autres espèces soufrées : préalablement à l'extraction du soufre élémentaire, des acides humiques et fulviques, le sédiment humide a été lavé dans une solution désoxygénée de NaCl 0,5M pour extraire les sulfates et les sulfures dissous.

Les sulfures dissous extraits sont alors précipités à partir de la solution filtrée par ajout d'une solution désoxygénée d'acétate de Zn à 10 % et le précipité est ensuite analysé en suivant la même procédure que pour les AVS. Les sulfates ont quant à eux été précipités à partir de la solution filtrée restante par ajout d'une solution de BaCl₂ et la concentration a été déterminée par gravimétrie (méthode standard, 1998).

Le soufre lié aux acides humiques et fulviques (noté respectivement HA-S et FA-S) a été extrait par digestion du sédiment dans une solution de NaOH 0,1N (Brüchert et Pratt, 1996 ; Henneke et al., 1997). Les acides humiques sont alors précipités en amenant le pH de la solution à une valeur < 2 par ajout d'acide chlorhydrique. Le précipité est lavé, séché et décomposé dans une bombe Parr (Oxygen bomb 1108, John Morris Scientific) et le soufre lié aux acides humiques est précipité en BaSO₄ par ajout d'une solution de BaCl₂ et dosé comme précédemment. La solution restante, après avoir retiré les acides humiques, est évaporée pour

amener le volume à 20 % de son volume initial et on ajoute alors une solution d' H_2O_2 pour oxyder le soufre lié aux acides fulviques en sulfates. Ces derniers sont alors précipités sous forme de BaSO_4 et dosés par gravimétrie (Brüchert et Pratt, 1996).

Le soufre élémentaire a été extrait dans un mélange méthanol - toluène (3:1). La solution filtrée est ensuite évaporée et le résidu est analysé en suivant le même protocole que pour les CRS.

C) VALIDATION DES TECHNIQUES DET/DGT : ETUDE D'INTERCALIBRATION SUR DES SEDIMENTS DE LA RIVIERE RUPEL (Leermakers et al., 2005)

Dans le but de valider les mesures réalisées en laboratoire avec les techniques de diffusion sur gel (DET et DGT), une campagne de prélèvement sur la rivière Rupel a été réalisée en avril 2003. Cette rivière prend sa source à la confluence de la Dijle et de la Nete avant de se jeter dans l'Escaut au niveau de Rupelmonde (figure II.14). Elle reçoit de grandes quantités de matière organique provenant de la rivière Zenne, qui transporte les eaux usées de la ville de Bruxelles.

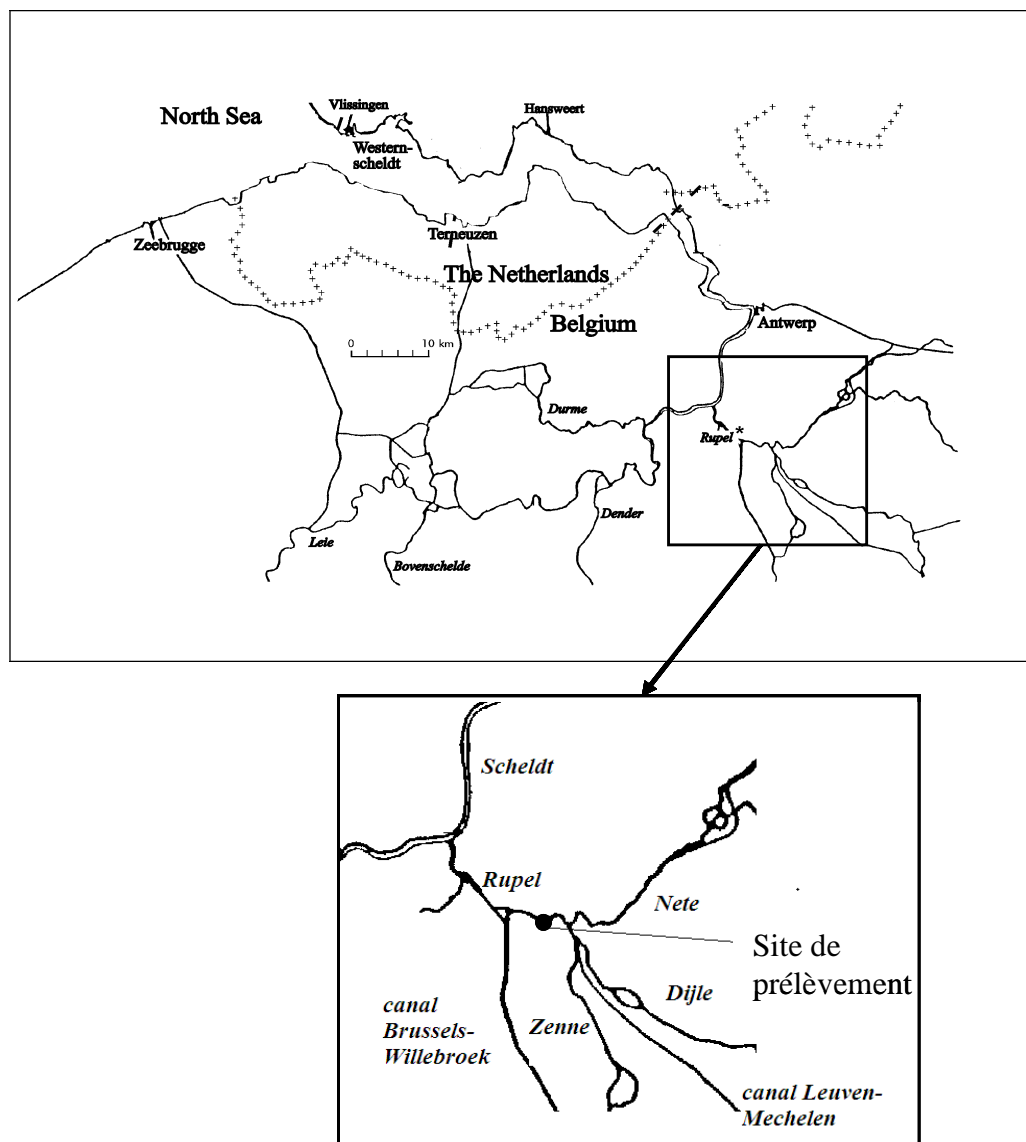


Figure II.14 : Localisation du site de prélèvement sur la rivière Rupel pour l'étude d'intercalibration.

Les carottes sédimentaires ont été prélevées à marée basse sur une zone intertidale près de la ville de Willebroek. En effet, bien que située à 100 km de l'embouchure de l'Escaut, la rivière Rupel subit encore les effets de la marée dynamique avec un marnage au niveau du point de prélèvement de l'ordre de 5 m.

Le prélèvement a été réalisé manuellement avec des tubes en plexiglas équipés de bouchons en caoutchouc. Dans le but d'effectuer une intercomparaison entre laboratoires, l'échantillonnage a été réalisé à la fois par les groupes de recherche de l'Université Libre de Bruxelles (VUB) et de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL). Par ailleurs, afin d'essayer de s'affranchir de l'hétérogénéité du milieu, les carottes ont été prélevées par les deux équipes sur une zone la plus restreinte possible, de l'ordre du m².

2 carottes sédimentaires ont tout d'abord servi à réaliser d'une part des mesures de potentiel redox et de pH et d'autre part des analyses dans les phases solide et liquide en utilisant le protocole décrit précédemment (chapitre II, paragraphe A).

4 autres carottes sédimentaires ont ensuite servi au déploiement des sondes DET et DGT dans les deux laboratoires partenaires à température ambiante.

Les carottes A et B ont été utilisées pour déployer simultanément une sonde DET et une sonde DGT dos à dos (VUB) alors que dans la carotte C, 2 sondes DGT avec des épaisseurs de gel différentes (0,8 et 1,2 mm) ont été placées (USTL). La carotte D a quant à elle été utilisée pour déployer une sonde DET (USTL).

Au bout de 24h de contact avec les sédiments, les gels ont été extraits et rincés brièvement à l'eau Milli-Q. Après ouverture des sondes DGT, le filtre et le gel diffusif ont été retirés et le gel résine a été coupé tous les 5 mm en utilisant une lame spéciale en plexiglass. Chaque pièce de gel a ensuite été éluée dans 1 mL d'acide nitrique 1M pendant au moins 24h.

Les gels constituant les sondes DET ont quant à eux été découpés tous les 2 mm (correspondant à un volume d'environ 20 μ L), transférés dans des tubes de 1,5 mL, pesés pour connaître la masse exacte de gel introduite et enfin élués dans 1 mL d'acide nitrique 1M pendant au moins 24h.

1) Caractérisation des sédiments de la rivière Rupel

Le potentiel redox (figure II.15) présente des valeurs négatives et relativement constantes avec la profondeur indiquant la mise en place d'une anoxie marquée dès les premiers millimètres de la carotte sédimentaire. Cette propriété conduit à l'augmentation des teneurs en Fe(II) et Mn(II) dissous dans les eaux interstitielles par rapport à l'eau surnageante, suite à la réduction par les bactéries des oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse. Les teneurs en sulfates diminuent rapidement sur les premiers cm et sont ensuite totalement épuisées à environ 7 cm de profondeur, témoin de l'activité des bactéries sulfato-réductrices en milieu anoxique. Cette activité bactérienne est également mise en évidence par l'augmentation de manière significative des concentrations en sulfures dissous avec la profondeur pour atteindre 1,9 mM à 12 cm de profondeur.

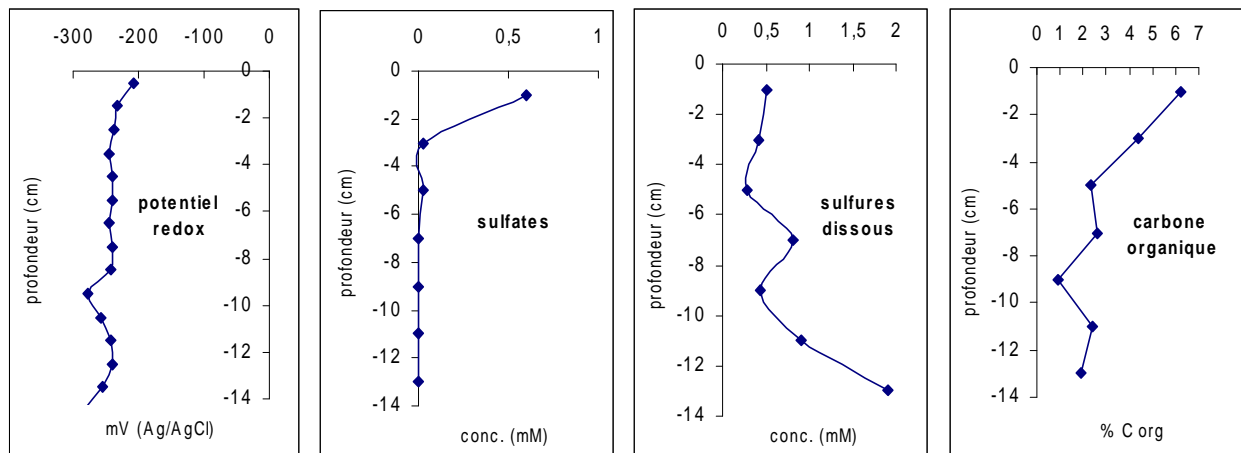


Figure II.15 : Potentiel redox, pourcentage de carbone organique dans la phase solide et teneur en sulfates et en sulfures dans les eaux interstitielles des sédiments de la rivière Rupel.

Le profil des teneurs en carbone organique particulaire, présenté figure II.15, indique des sédiments riches en matière organique au niveau des couches de surface (~ 6 %). Les teneurs décroissent ensuite avec la profondeur suite à la minéralisation du carbone organique par les bactéries. A environ 10 cm de profondeur, 70 % du carbone organique a été oxydé.

Etant donné l'importance du soufre dans la répartition et la mobilité de nombreux éléments métalliques, nous avons décidé d'entreprendre dans cet environnement sédimentaire particulièrement riche en matière organique une étude détaillée sur les mécanismes de sulfuration, notamment de la matière organique. Cette étude a fait l'objet d'une publication en étroite collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale du VUB

et l'Institut Josef Stefan de Ljubljana (Leermakers et al, 2005) et nous nous limiterons dans ce paragraphe à rappeler quelques résultats essentiels.

L'enrichissement de la matière organique en soufre pendant les premières étapes de la diagenèse a été amplement étudié dans les sédiments marins (Wakeham et al., 1995, Bruchert et Pratt 1996, Werne et al., 2000, Amrani et al., 2004) alors que l'importance de telles réactions dans les sédiments d'eau douce n'est pas encore très bien évaluée (Urban et al., 1999). Cependant, de récentes études sur la matière organique dans les sols, en particulier les acides humiques et fulviques, ont montré que leurs groupes fonctionnels contenant du soufre jouent un rôle important sur l'immobilisation des métaux (Hutchinson et al., 2001). Dans les sédiments de la rivière Rupel, nous nous sommes intéressés aux diverses formes de soufre réduit suivantes : le soufre inorganique présent dans les AVS, le soufre élémentaire et les CRS ainsi que le soufre organique lié aux acides humiques et fulviques. Les concentrations relatives de chacune de ces classes de composés sont présentées dans la figure II.16 et montrent que la partie organique du soufre est absolument dominante sur les formes inorganiques du soufre, ce qui est typique pour les sédiments d'eau douce (Gerritse, 1999).

Une bonne corrélation ($R^2 > 0,99$) existe d'ailleurs entre les concentrations de carbone organique et de soufre organique dans le sédiment, indiquant que l'accumulation de soufre organique diagénétique et biosynthétique est principalement liée aux flux de matières organiques (Suits et Arthur, 2000). La plus grande fraction du soufre total (72-83 %, figure II.16) est liée aux acides fulviques alors que la fraction de soufre liée aux acides humiques représente généralement moins de 1 % du soufre total. Un rapport acide fulvique sur acide humique relativement élevé comparé aux sols est typique pour des boues d'épuration (Gasco et al., 2004), qui sont présentes en grandes quantités dans les sédiments de la rivière Rupel.

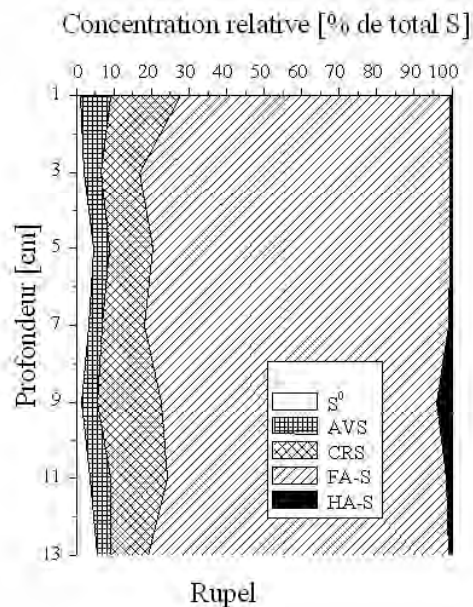


Figure II.16 : Distribution relative des différentes espèces du soufre dans les sédiments de la rivière Rupel. (Acid Volatile Sulfides (AVS), Chromium Reducible Sulfur (CRS), soufre élémentaire (S^0), soufre lié aux acides humiques (HA-S), soufre lié aux acides fulviques (FA-S)).

Les teneurs totales en métaux (Mn, Fe, Co, Cd, Pb, Ni, Cu et Zn) dans la phase solide du sédiment ont également été déterminées et sont présentées sur la figure II.17. Les concentrations métalliques dans le sédiment sont supérieures aux concentrations mesurées généralement pour les sédiments non contaminés des rivières flamandes. Ces valeurs de référence sont (exprimées en $\mu\text{g/g}$) : 0,38 pour le Cd, 14 pour le Pb, 67 pour le Zn, 11 pour le Ni et 8 pour le Cu (site web du VMM).

Concernant les éléments majeurs constituant la phase solide du sédiment, on observe une diminution des concentrations en fer et en manganèse avec la profondeur (figure II.17). Afin de déceler une éventuelle contamination de ces sédiments par les métaux traces, il apparaît judicieux de comparer l'évolution de ces profils avec ceux du fer et du manganèse. Ainsi, parmi les éléments traces, le cobalt et à un degré moindre le nickel suivent globalement la même tendance que le fer et le manganèse, ce qui semblerait indiquer une "faible contamination" des sédiments de la rivière Rupel par ces deux éléments. Maintenant, si on suit la même réflexion pour les métaux tels que Cd, Pb, Zn et Cu, cette fois-ci, l'évolution des concentrations avec la profondeur, qui montre clairement une augmentation des teneurs à partir de -8 cm, semble indiquer une contamination par ces éléments et ainsi mettre en

évidence une pollution historique du site. Il faut toutefois également constater que les profils de ces 4 éléments présentent des variations similaires avec les profils du rapport AVS/CRS et des sulfures dissous et pourraient donc suggérer une possible précipitation de ces métaux sous forme de sulfures.

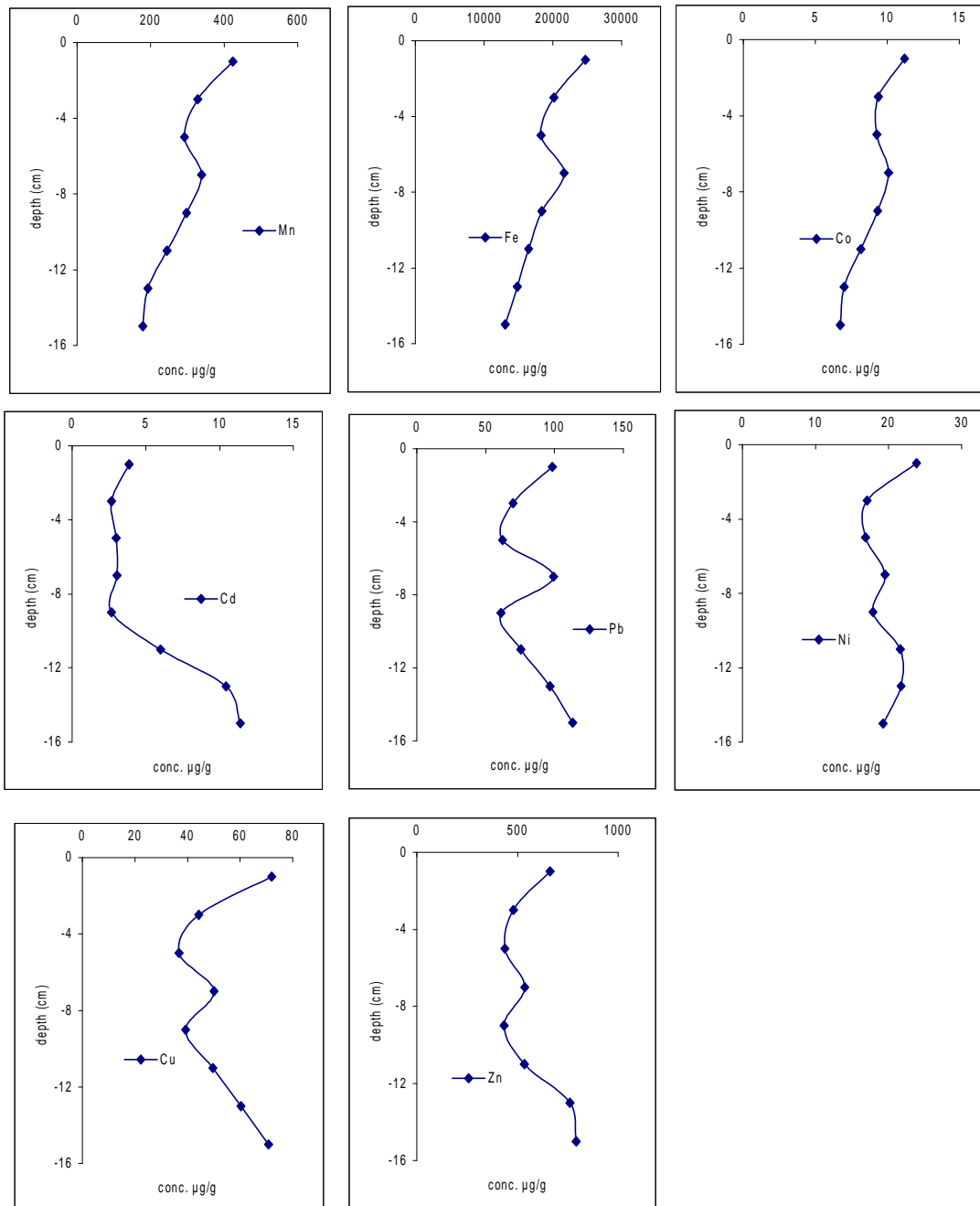


Figure II.17 : Profils de concentrations en Mn, Fe, Co, Cd, Pb, Ni, Cu et Zn dans la phase solide du sédiment.

2) Profils de métaux dans les eaux interstitielles par les techniques DET et DGT

Les analyses des éléments élués des solutions d'éluion des gels nécessitent une instrumentation avancée permettant la détection d'éléments à l'état de traces et d'ultratraces. Pour ce faire, une ICP-MS haute résolution a été utilisée par le VUB pour déterminer les concentrations d'As, de Cd, de Co, de Cu, de Fe, de Mn, de Ni et de Pb dans les échantillons DET et DGT. L'Equipe de Chimie Analytique et Marine de Lille a utilisé une ICP-MS (Thermo Optek, modèle X7 series) pour l'analyse des mêmes éléments.

Les métaux contenus dans les échantillons d'eau interstitielle extraite par centrifugation ont également été dosés par ICP-AES (Varian, modèle Vista Pro) pour les éléments majeurs tels que le fer et le manganèse et par ICP-MS pour l'ensemble des éléments traces analysés.

Calculs des détections limites - Les blancs DET ont été calculés en prenant en compte le facteur de dilution (tableaux II.6 et II.7). Etant donné les valeurs assez élevées des blancs mesurées dans le gel d'agarose pour certains éléments et étant donné le facteur de dilution assez important, seules les concentrations de Fe, Mn, As et Co sont au moins 10 fois supérieures à la limite de détection. Cd et Pb peuvent également être déterminés mais avec environ 20 % des échantillons au voisinage de la limite de détection. Pour Cu, Zn et Ni approximativement 40 % de ces échantillons sont en dessous de la limite de détection.

Finalement, bien que les concentrations de Cd, Pb, Zn, Ni, et Cu obtenues par les DET soient moyennement fiables à cause des valeurs élevées des blancs (tableaux II.6 et II.7), leurs profils ont néanmoins été inclus dans les graphiques pour mettre en comparaison le comportement des différents éléments.

Elément	Blancs DET (µg/L)	Limite de détection (µg/L)	Gamme de concentration (µg/L)
Cd	0,22 ± 0,04	0,13	<LD-8
Pb	5,60 ± 0,97	2,90	<LD-75
Mn	9,66 ± 2,60	7,81	500-3000
Fe	197 ± 51	155	13000-400000
Co	0,28 ± 0,13	0,39	5-24
Ni	77 ± 6	20	<LD-500
Cu	6,6 ± 2	6	<LD-300
Zn	173 ± 61	184	<LD-1000
As	0,14 ± 0,05	0,16	12-200

Tableau II.6 : Blancs et limites de détection pour les gels DET (VUB) ; LD : limite de détection.

Elément	Blancs DET ($\mu\text{g/L}$)	Limite de détection ($\mu\text{g/L}$)	Gamme de concentration ($\mu\text{g/L}$)
Cd	$0,23 \pm 0,02$	0,06	0,39-5,5
Pb	$3,92 \pm 0,61$	1,83	10,2-78
Mn	$1,24 \pm 0,31$	0,93	125-2600
Fe	476 ± 73	219	500-350000
Co	$0,26 \pm 0,19$	0,57	7-32
Cu	$14,7 \pm 0,21$	0,63	20-150
Zn	$39 \pm 4,4$	13,2	52-523
Cr	$4,9 \pm 2,1$	6,3	32-900

Tableau II.7 : Blancs et limites de détection pour les gels DET (USTL).

Les blancs DGT ont été exprimés à la fois en ng/cm^2 et en $\mu\text{g/L}$ (tableaux II.8 et II.9). Ils ont été calculés en tenant compte du temps de déploiement des sondes dans le sédiment (24h). La limite de détection est calculée comme étant égale à 3 fois la déviation standard des blancs comme pour la technique DET. Dans ce cas, les concentrations mesurées dans les échantillons sont bien au dessus des limites de détection sauf pour Cd où quelques valeurs sont relativement proches de cette limite (tableau II.8).

Elément	Blanc DGT (ng/cm^2)	Blanc DGT ($\mu\text{g/L}$)	Limite de détection ($\mu\text{g/L}$)	Gamme de concentration ($\mu\text{g/L}$)
Cd	$0,017 \pm 0,006$	$0,004 \pm 0,001$	0,003	0,006-0,1
Pb	$0,43 \pm 0,21$	$0,070 \pm 0,034$	0,010	0,1-13
Mn	$0,35 \pm 0,24$	$0,076 \pm 0,054$	0,16	66-176
Fe	$4,9 \pm 3$	$1,019 \pm 0,771$	23	1000-18000
Co	$0,019 \pm 0,009$	$0,004 \pm 0,002$	0,001	0,3-9
Ni	$3,16 \pm 1,13$	$0,69 \pm 0,25$	0,24	0,4-7
Cu	$0,73 \pm 0,29$	$0,15 \pm 0,06$	0,09	0,2-3
Zn	16 ± 4	$3,3 \pm 0,9$	2,5	0,8-237

Tableau II.8 : Blancs et limites de détection pour les gels DGT (VUB).

Elément	Blanc DGT (ng/cm^2)	Blanc DGT ($\mu\text{g/L}$)	Limites de détection ($\mu\text{g/L}$)	Gamme de concentration ($\mu\text{g/L}$)
Cd	$0,02 \pm 0,009$	$0,004 \pm 0,001$	0,003	0,015-0,13
Pb	$0,40 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,016$	0,048	0,15-1,2
Co	$0,029 \pm 0,007$	$0,006 \pm 0,001$	0,003	1,4-6,3
Ni	$2,96 \pm 1,4$	$0,63 \pm 0,3$	0,9	2-8,8
Cu	$2,73 \pm 0,46$	$0,54 \pm 0,09$	0,27	0,5-2
Zn	$12,2 \pm 4$	$2,47 \pm 0,8$	2,4	9-34

Tableau II.9 : Blancs et limites de détection pour les gels DGT (USTL).

Comparaison des profils de concentrations et de flux de la carotte A - Les profils de concentrations obtenus à l'aide de la sonde DET déployée dans la carotte A sont présentés sur la figure II.18 ; cette figure inclut également ceux issus du traitement de l'eau interstitielle par centrifugation sur une carotte différente.

Les profils de fer et de manganèse montrent la mobilisation de ces métaux suite à la réduction de leurs oxydes juste sous l'interface eau/sédiment : les concentrations en fer augmentent dès cette interface et restent élevées jusque -12 cm avant de commencer à diminuer. Cette diminution correspond à une augmentation des concentrations en sulfures dissous.

Les profils DET de Fe et d'As sont assez bien corrélés tout comme ceux de Mn et de Co. Par contre, la mobilisation de Cd, Pb, Ni, Cu et Zn ne semble pas être liée directement à la réduction des oxydes de Fe et de Mn et serait donc gouvernée par d'autres processus. Un maximum prononcé est observé à -8 cm ainsi qu'une augmentation de ces métaux traces entre 0 et 4 cm de profondeur.

Si l'on s'intéresse maintenant à la comparaison entre les profils DET de la carotte A et ceux obtenus par extraction des eaux interstitielles après centrifugation (figure II.18), on constate globalement une très bonne corrélation entre les profils de Mn, Co, As et Zn.

Par contre, pour les profils du fer, même si les variations sont sensiblement les mêmes, on observe une différence d'un facteur égal à environ 2 entre les concentrations DET et celles obtenues après centrifugation. Ce décalage, observé par les deux équipes de Lille et Bruxelles, a également été mis en évidence dans les sédiments du Haut-Escaut et de la Lys (cf. chapitre IV). Ceci est dû à une surestimation des résultats obtenus par DET et/ou à une sous-estimation des résultats obtenus par centrifugation. Une surestimation des concentrations DET peut être liée à : (i) une augmentation de l'activité bactérienne due au déploiement des gels à température ambiante ; et/ou (ii) une précipitation d'oxyhydroxydes de fer colloïdal dans les gels qui entraînerait alors l'établissement d'un nouvel équilibre entre le gel et l'eau interstitielle (Davison et al., 1994). Pour étudier la première hypothèse, un déploiement des gels *in situ* a été réalisé lors de la campagne sur la Lys qui a eu lieu le 19/10/04. Ces résultats laissent effectivement apparaître une surestimation des teneurs DET en fer lors du déploiement des gels à température ambiante. Cependant, les différences de concentrations observées entre le déploiement des gels à température ambiante et *in situ* ne suffisent pas à expliquer totalement les différences observées entre les deux techniques. Ce point est développé plus en détail dans le dernier chapitre avec l'ensemble des résultats obtenus lors de cette campagne (cf chapitre IV, partie III). Enfin, la précipitation d'oxyhydroxydes de fer

colloïdal dans les gels suggérée dans la seconde hypothèse ne peut normalement avoir lieu que lorsque les gels ne sont pas correctement désoxygénés avant le déploiement ce qui n'est pas le cas ici. Une dernière explication possible pour les résultats plus faibles obtenus par centrifugation est la floculation et la précipitation de fer colloïdal pendant l'étape de centrifugation ou de filtration. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires afin de mettre en évidence la technique la plus performante.

Pour les autres éléments (Pb, Cu, Cd, Ni), la corrélation est nettement moins évidente et les différences observées sont probablement dues aux mesures des concentrations dans les éluions issues des DET qui sont très proches voire en dessous de la limite de détection de cette technique de diffusion sur gel (tableaux II.6 et II.7).

Les flux calculés à partir du déploiement des sondes DGT dans la carotte A, ainsi que les profils de concentrations estimées, en supposant que les teneurs en éléments dans les eaux interstitielles restent constantes au cours de l'accumulation sur la résine, sont présentés sur la figure II.19. Cette hypothèse correspond à une remobilisation des éléments suffisamment rapide à partir de la phase solide et sera discutée plus loin dans ce chapitre avec l'étude de la carotte C. Le fer et le manganèse indiquent des profils de flux très similaires : une augmentation est mise en évidence dès l'interface eau/sédiment, suivie pour le fer d'une diminution importante à partir de -11 cm qui pourrait suggérer la fin de la réduction des oxydes de fer. Il semble donc que malgré des transformations diagénétiques majeures pour Fe et Mn, les disponibilités de ces deux éléments varient peu sur les dix premiers centimètres de la colonne sédimentaire.

Les profils de flux de Co, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb passent tous par un maximum plus ou moins marqué à l'interface eau-sédiment avec, plus en profondeur, des valeurs voisines de celles trouvées dans la colonne d'eau. Cette observation montre que la mobilité de ces 6 polluants métalliques est la plus importante à l'interface et est donc dépendante des toutes premières transformations biogéochimiques.

Pour Cu, Zn, Cd et Pb, les flux augmentent significativement à partir de 8-10 cm de profondeur ce qui est surprenant étant donné la présence non négligeable de sulfures dans les sédiments à cette profondeur. Cette augmentation est certainement à mettre en relation avec celles observées pour ces 4 métaux dans la phase solide, caractéristique d'une contamination plus importante à partir de 8 cm de profondeur.

Les flux d'arsenic mesurés avec les sondes DGT indiquent, quant à eux, une augmentation progressive sur les 8 premiers cm suivie d'une diminution jusqu'à -12 cm. Il semble donc que cet élément soit beaucoup moins sensible aux transformations biogéochimiques dans le sédiment.

En comparant les concentrations obtenues par analyse des eaux interstitielles après centrifugation et les concentrations issues des sondes DGT (figure II.19), nous constatons que pour le fer, les concentrations DGT sont 3 fois plus faibles que les résultats obtenus par centrifugation (et 10 fois plus faibles que les résultats obtenus par la technique DET) ; pour le manganèse, les concentrations DGT sont 10 fois plus faibles alors qu'un facteur 2 à 5 est observé pour Co, Ni, Cu et Zn (avec cependant une exception en surface où les concentrations DGT sont plus élevées) et un facteur 10 est observé pour Cd. Seules les concentrations DGT obtenues pour le plomb sont comparables aux résultats obtenus par centrifugation. Pour l'arsenic, les concentrations DGT n'ont pas été calculées car le coefficient de diffusion de l'espèce dissoute n'est pas disponible. Cependant le profil des flux semble être en accord avec le profil obtenu dans les eaux interstitielles après centrifugation.

Ces différences observées entre les concentrations mesurées par la technique DGT et les concentrations obtenues par centrifugation peuvent s'expliquer par plusieurs raisons. Cela est, tout d'abord et en grande partie, lié à la structure du gel utilisé, en effet le diamètre moyen des pores des gels en polyacrylamide utilisés pour réaliser la couche de gel diffusif est de l'ordre de 5 nm (Zhang et Davison, 1999) ce qui ne permet pas la diffusion des macromolécules organiques. Ainsi, cette technique ne mesure qu'une partie des métaux présents dans la phase dissoute, ceux liés essentiellement à la fraction inorganique. La deuxième raison est liée au mode de calcul de la concentration DGT qui se base sur l'approximation qui consiste à prétendre que le flux est constant. Dans le cas où le gradient diminue durant la durée de déploiement, les concentrations calculées sont alors sous-estimées. La validation des concentrations à partir des flux est alors plus délicate et les résultats obtenus discutables. Cet aspect est développé un peu plus en détail dans le paragraphe suivant.

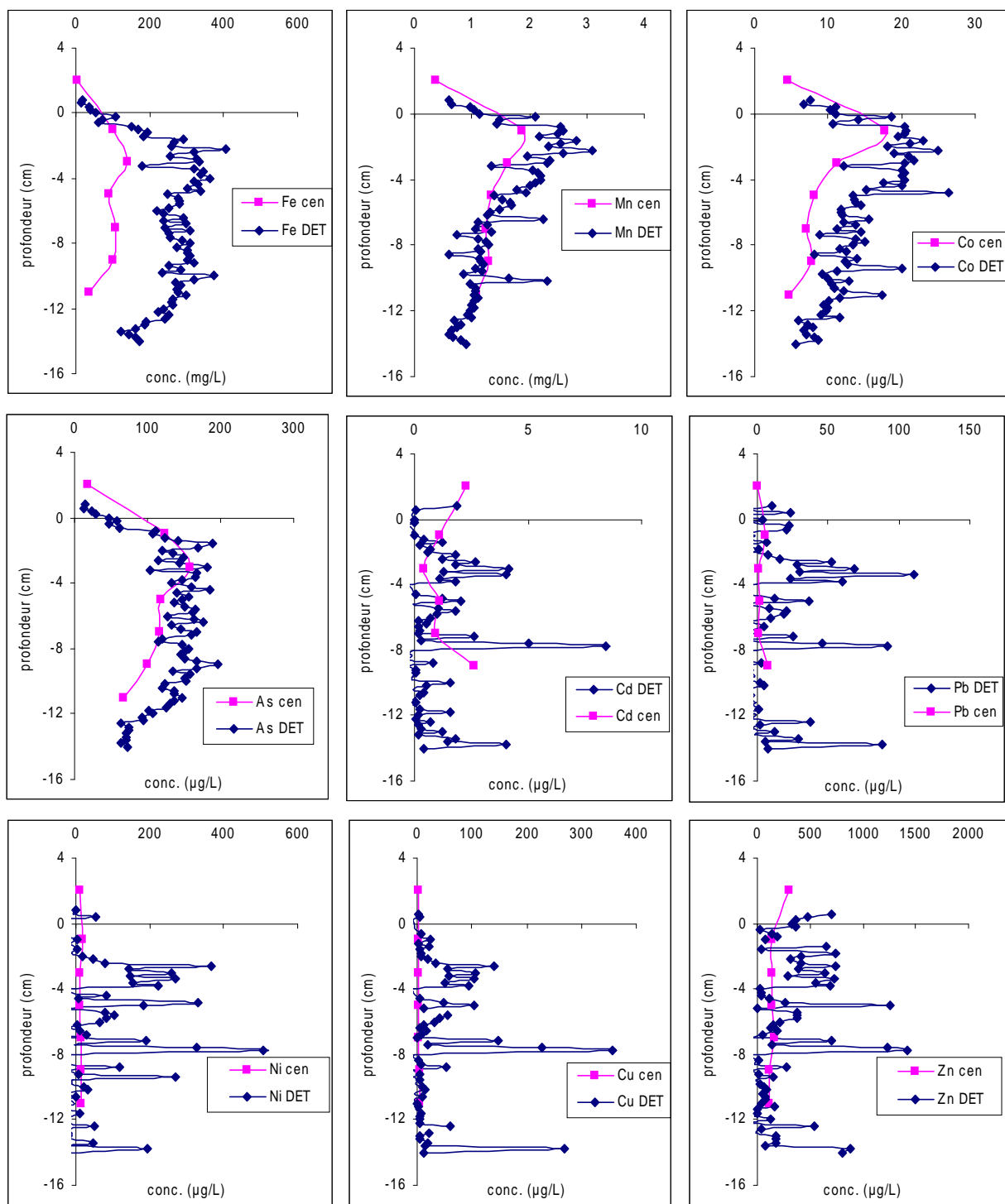


Figure II.18 : Profils de concentrations en Fe, Mn, Co, As, Cd, Pb, Ni, Cu et Zn obtenus par la technique DET (carotte A) et concentrations mesurées dans les eaux interstitielles après centrifugation (sur une carotte différente).

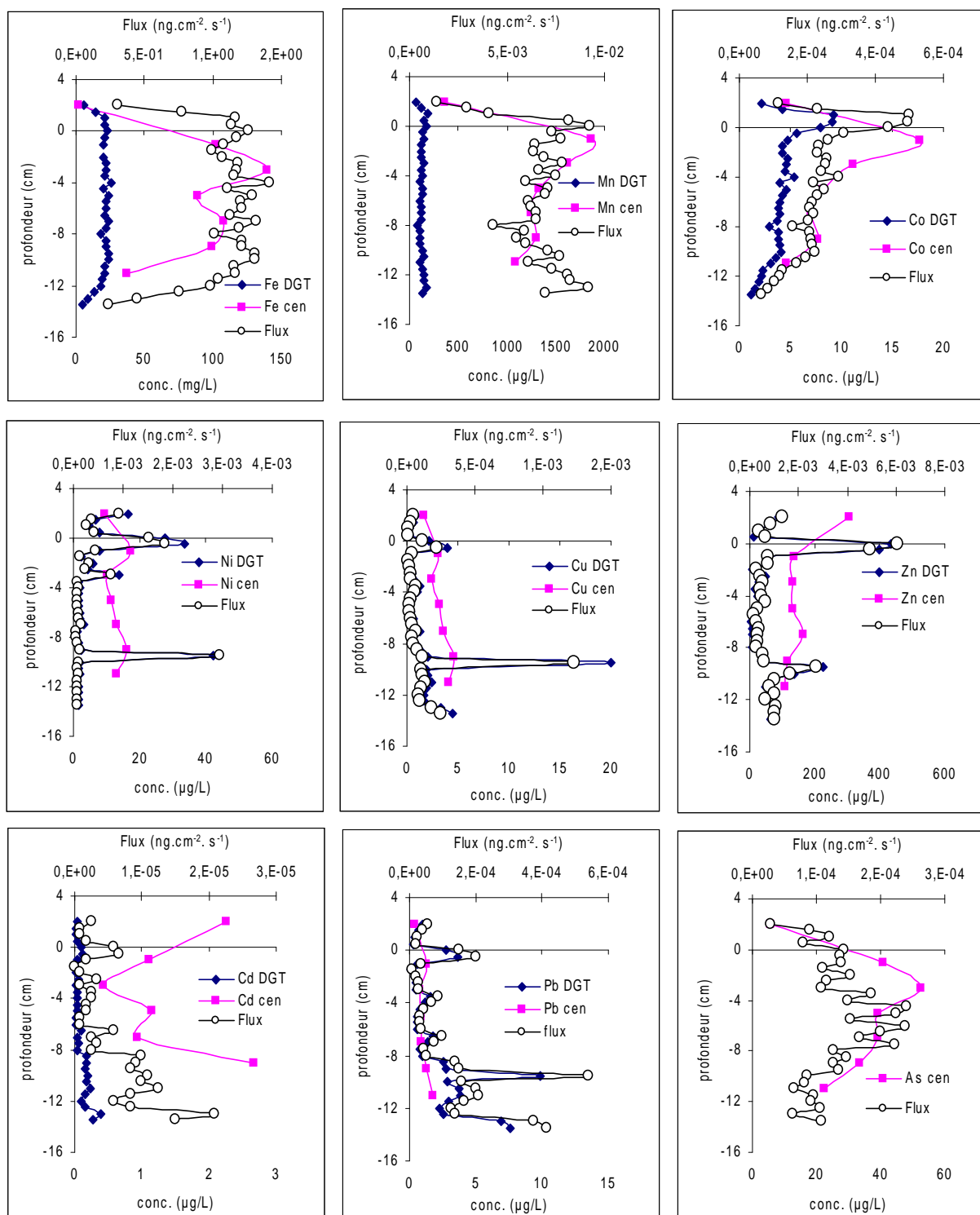


Figure II.19 : Profils de concentrations et de flux en Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et As calculés à partir du déploiement d'une sonde DGT dans la carotte A et concentrations mesurées dans les eaux interstitielles après centrifugation (sur une carotte différente).

Validation des calculs de concentrations à partir des flux - Pour vérifier si les calculs de concentrations basés sur les mesures de flux dans les sondes DGT sont envisageables, deux sondes DGT ont été placées dos à dos dans la carotte C avec des épaisseurs de gels diffusifs différentes (0,8 et 1,2 mm).

Dans le cas où la remobilisation à partir de la phase solide est rapide, les concentrations calculées avec les deux gels doivent être les mêmes. Si la diffusion est limitée ou si la remobilisation est lente ou partielle, les concentrations dans le gel le plus fin devraient être sous estimées. Si le flux est limité par la diffusion, le rapport des concentrations obtenues par les deux gels devrait être égal au rapport de l'épaisseur des deux gels c'est-à-dire 1,5 (voir II-A-2).

La figure II.20 montre que des concentrations significativement plus élevées pour le gel le plus épais sont observées uniquement pour le cobalt et le nickel. Par contre, Cu, Zn, Cd et Pb ne montrent pas systématiquement de concentrations plus élevées dans le gel de 1,2 mm ce qui semblerait indiquer que l'on ait une remobilisation rapide de ces éléments de la phase solide. Ces valeurs seraient donc à priori interprétables en terme de concentrations ce qui a d'ailleurs déjà été observé par Clarisse (2003) dans les sédiments de la Seine pour des temps de déploiement n'excédant pas 24h.

Cependant, il convient de rester très prudent pour interpréter ce type de profils étant donné que des hétérogénéités locales même à l'intérieur de la même carotte peuvent expliquer les différences observées entre les profils.

Notons pour finir qu'une augmentation significative et brutale des teneurs en zinc dans la partie 0-6 cm est observée avec le gel diffusif d'épaisseur 0,8 mm. Une contamination des échantillons et/ou un problème analytique pourraient être à l'origine de ces variations.

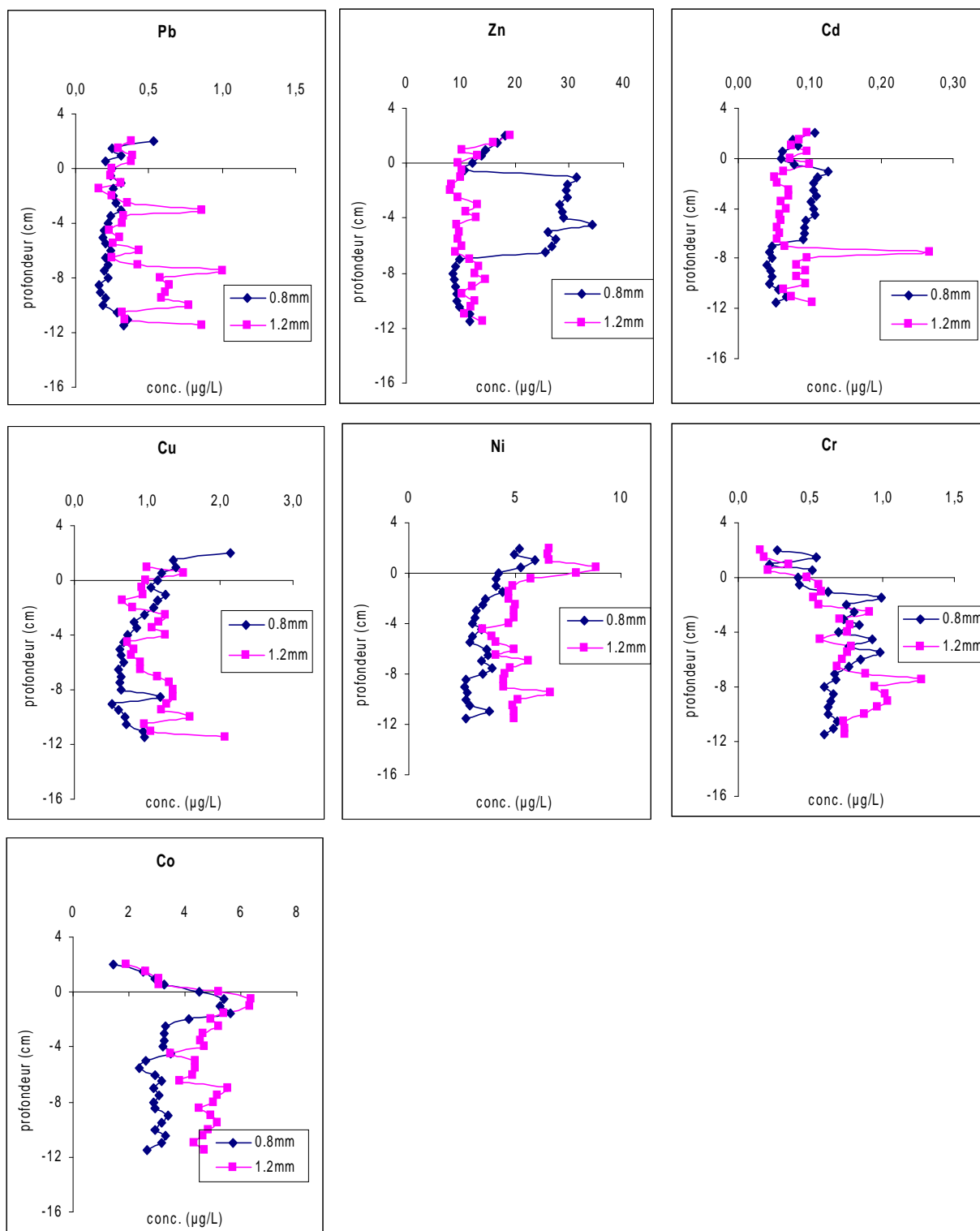


Figure II.20 : Profils de concentrations en Pb, Zn, Cd, Cu, Ni, Cr et Co calculés à partir du déploiement de 2 sondes DGT d'épaisseurs différentes (0,8 et 1,2 mm) dans la carotte C.

Hétérogénéité spatiale et intercalibration - L'hétérogénéité spatiale existant dans un milieu aussi complexe que la colonne sédimentaire est apparente quand nous comparons les profils DET et DGT de la carotte B avec les profils de centrifugation (figures II.21 et II.22). Il est également intéressant de comparer les résultats obtenus avec les mêmes techniques mais sur deux carottes différentes. Ainsi, il apparaît clairement que les concentrations DET du Mn, Co et As dans la carotte B (figure II.21) sont plus élevées que dans la carotte A (figure II.18, page 67) et plus élevées que les valeurs obtenues par centrifugation.

De même, sur la carotte B, le profil d'arsenic augmente avec la profondeur et ne montre pas la corrélation avec le Fe à la fois dans les profils DET et DGT alors que les métaux traces montrent un maximum important en surface pour les profils DET et DGT.

Des différences de concentration similaires entre les DGT et la centrifugation sont observées dans la carotte B (figure II.22) comme dans la carotte A (figure II.19, page 68) avec les différences les plus grandes observées pour le Cd et le Mn ; les plus faibles pour le Co et le Pb et on observe un comportement intermédiaire pour les autres métaux traces.

Enfin, l'observation des profils DET dans la carotte D (figure II.23), réalisés à une échelle millimétrique, semble indiquer que les éléments comme le Co, Cd, Pb, Cu et le Zn sont liés à la dissolution des oxydes de Fe et de Mn ; cependant, Cd, Cu, Zn et Pb et à un degré moindre Co montrent une augmentation entre -3 et -8 cm qui n'est pas directement liée au profil du Mn. De plus, un maximum en surface est ici observé pour le Pb, le Cd, le Cu et le Zn. Les profils obtenus sur cette carotte viennent donc encore une fois confirmer les différences qui peuvent exister au sein d'une même zone de sédiment.

De telles différences entre des profils DET et/ou DGT obtenus sur deux carottes séparées liées à l'hétérogénéité de la matrice sédimentaire ou à la présence de microniches oxydées ont déjà été observées et rapportées par d'autres auteurs (Shuttleworth et al., 1999 ; Zhang et al., 2002 ; Fones et al., 2004).

Toutes ces observations doivent nous amener à prendre énormément de précautions lors de l'interprétation et de la comparaison de profils métalliques issus de carottes différentes avec ces techniques de diffusion sur gel. Cela relève l'importance de placer les sondes de gels dos à dos lors du déploiement afin de s'affranchir au maximum de cette hétérogénéité.

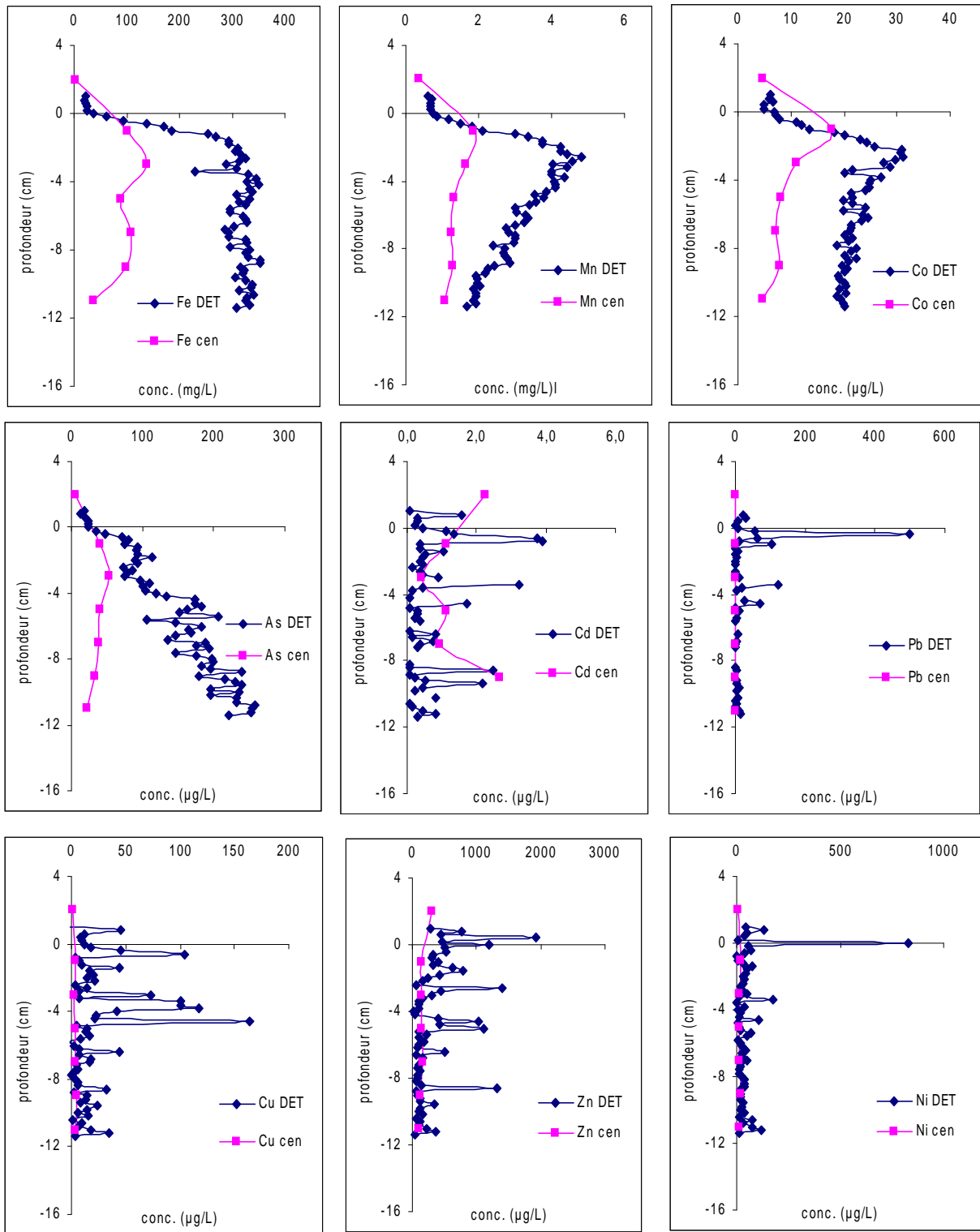


Figure II.21 : Profils de concentrations en Fe, Mn, Co, As, Cd, Pb, Cu, Zn et Ni obtenus par la technique DET (carotte B) et concentrations mesurées dans les eaux interstitielles après centrifugation (sur une carotte différente).

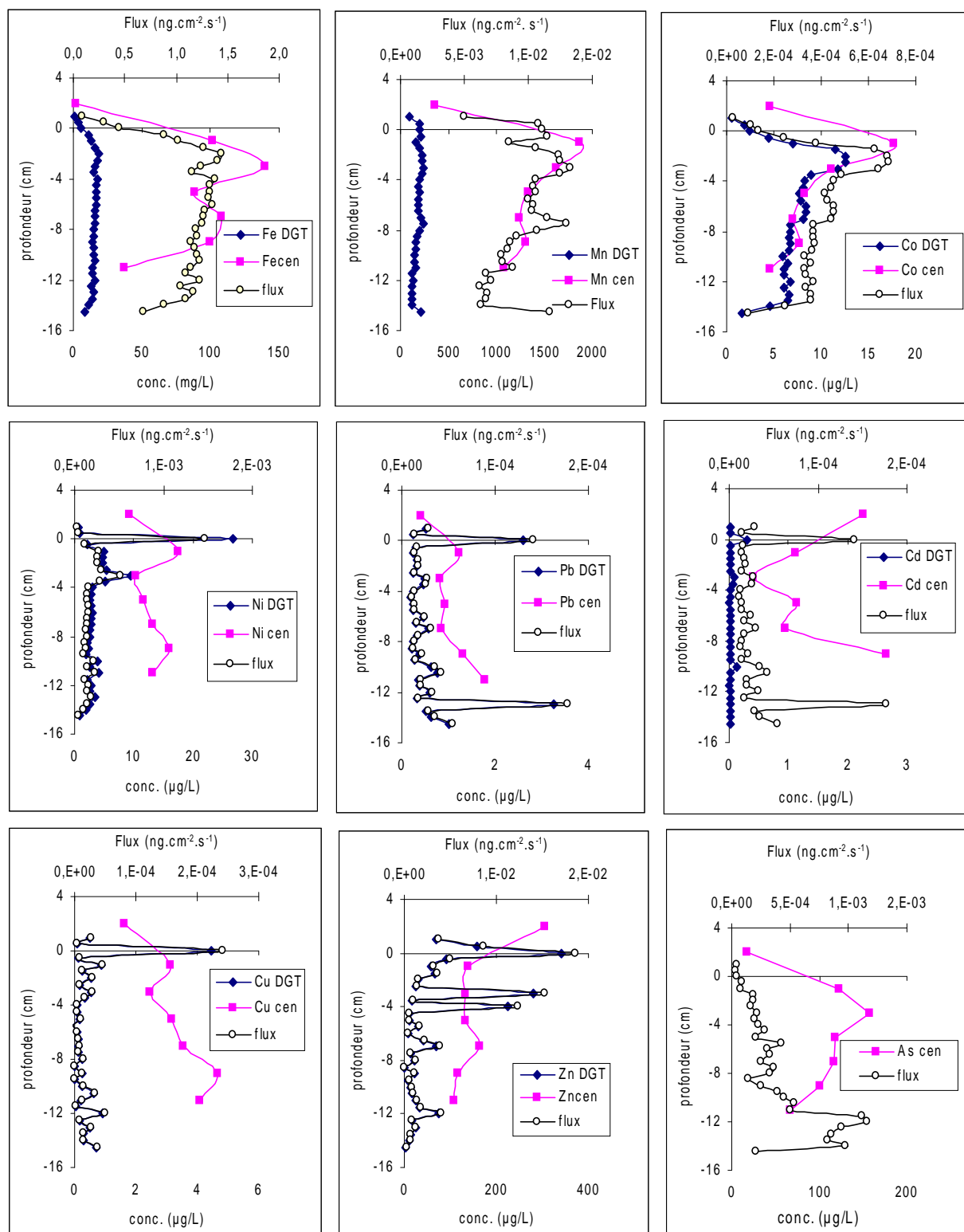


Figure II.22 : Profils de concentrations et de flux en Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Cd, Cu, Zn et As calculés à partir du déploiement d'une sonde DGT dans la carotte B et concentrations mesurées dans les eaux interstitielles après centrifugation (sur une carotte différente).

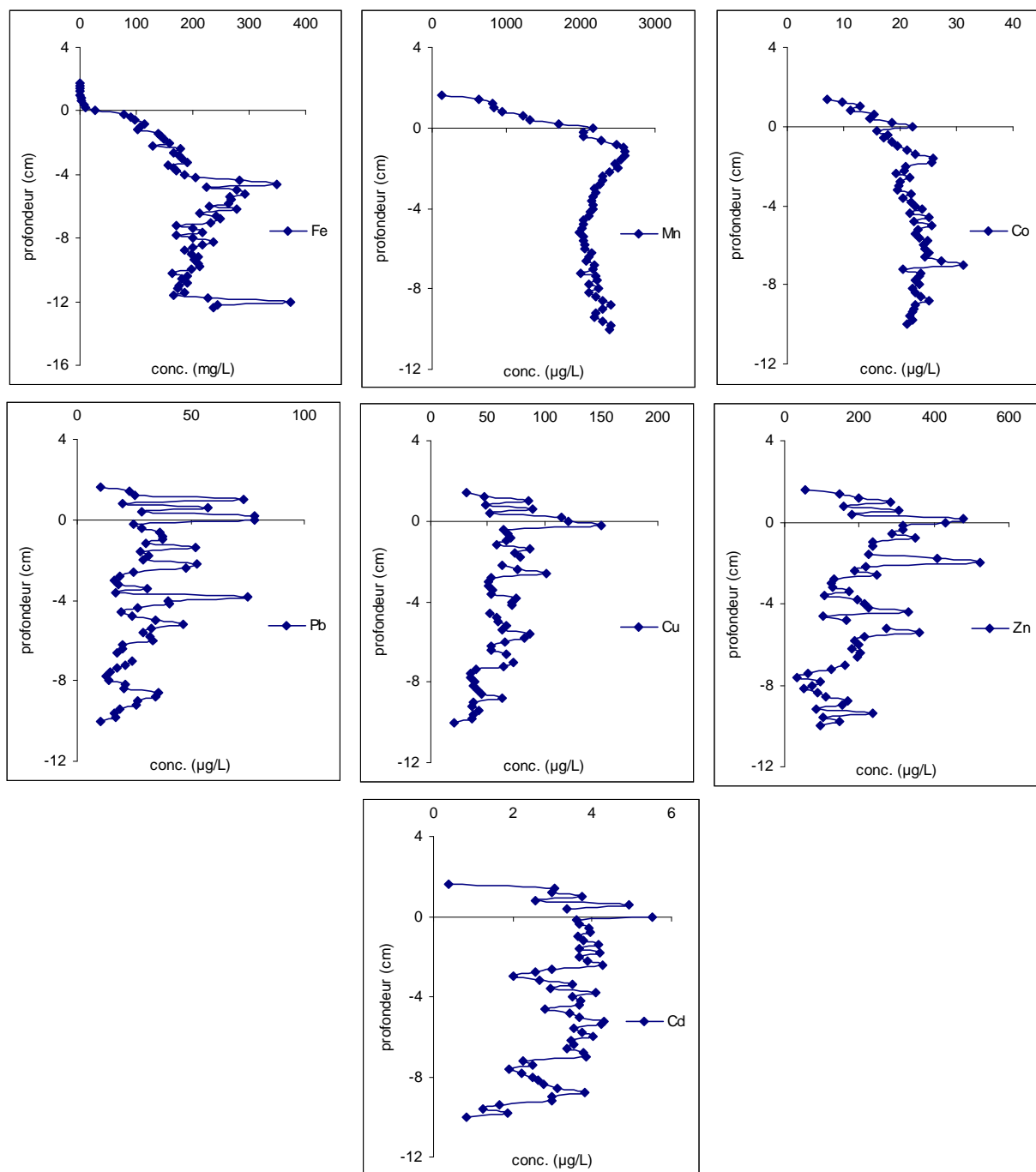


Figure II.23 : Profils de concentrations en Fe, Mn, Co, Pb, Cu, Zn et Cd obtenus par la technique DET (carotte D).

Si on se focalise maintenant plus particulièrement sur l'intercomparaison des résultats obtenus par les deux laboratoires, on observe en général un bon accord entre les profils obtenus par les différentes techniques (DET, DGT, centrifugation) et ceci pour l'ensemble des métaux. Par exemple, la figure II.24 montre les profils obtenus pour le Co par centrifugation, DET et DGT pour les deux laboratoires.

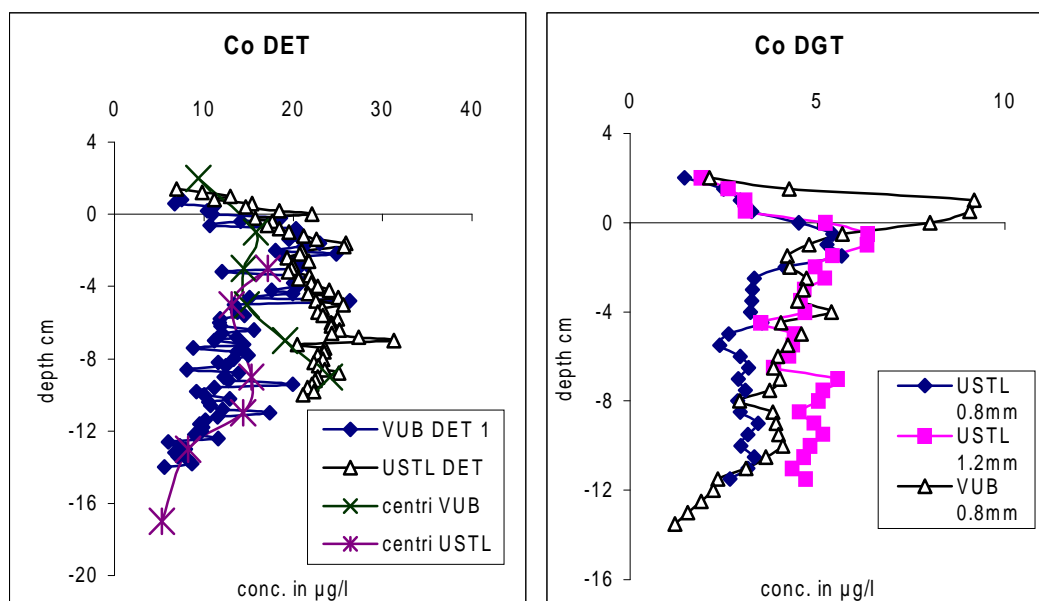


Figure II.24 : Comparaison des profils de concentrations en Co obtenus par les deux laboratoires avec les différentes techniques (DET, DGT, centrifugation).

3) Mobilité des métaux traces et spéciation

De façon générale, deux facteurs principaux sont responsables des différences observées entre les concentrations mesurées par les DET (ou directement dans les eaux interstitielles après centrifugation) et celles mesurées par les DGT :

- (i) Tout d'abord, dans le cas où il y a une remobilisation insuffisante à partir de la phase solide pour maintenir un flux constant vers la résine accumulatrice due aux fortes liaisons des métaux avec la phase solide (précipitation plutôt qu'adsorption), les concentrations issues des sondes DGT sont sous estimées par rapport à celles mesurées à l'aide de la technique DET.
- (ii) D'autre part, la porosité des gels DGT étant plus petite que celle des DET, la diffusion des espèces dans les DGT est limitée aux espèces labiles et aux petits complexes inorganiques. Par exemple, les métaux complexés avec des macromolécules organiques (acides humiques ou fulviques) ne peuvent pas diffuser dans le gel DGT. Ces structures différentes de gel vont donc également participer à la sous-estimation des concentrations calculées à partir des sondes DGT.

En se basant sur ces propriétés spécifiques à chaque type de gel utilisé dans les différentes techniques (DET et DGT), on peut essayer d'évaluer la disponibilité des différents éléments

dans le milieu. Ainsi, le rapport des concentrations moyennes obtenues par DGT (en moyennant les valeurs sur toute la profondeur et sur les deux carottes A et B) sur les concentrations obtenues par les DET pour le Fe et le Mn et par centrifugation pour les éléments traces (rapport noté R), nous donne l'ordre suivant pour les métaux "disponibles" (ou labiles) dans les sédiments de la rivière Rupel : Pb (R=0,9) > Zn (R=0,72) > Co (R=0,42) > Ni (R=0,39) > Cu (R=0,35) > Mn (R=0,1) > Fe (R=0,08) > Cd (R=0,04).

Cet ordre ne peut pas être expliqué par la stabilité des complexes organométalliques ni par la solubilité des sulfures métalliques. Par exemple, CuS est le moins soluble des sulfures métalliques considéré ici ($K_s=8,5 \cdot 10^{-45}$) et les solubilités de CdS et PbS sont comparables (respectivement $1 \cdot 10^{-28}$ et $7 \cdot 10^{-28}$). La très faible valeur trouvée pour Cd, en particulier, est en opposition avec les résultats observés dans les autres études. Cd est en effet généralement considéré comme un élément labile. Un rapport R de 0,95 a même été rapporté par Zhang et Davison pour les sédiments de Esthwait Water (Zhang et al, 1995). Dans les échantillons du Rupel, Cd pourrait donc être incorporé dans des phases réfractaires (comme la pyrite ou certaines macromolécules organiques) ce qui le rendrait particulièrement peu mobile. De plus, sous conditions anoxiques, Cd peut former des sulfures solubles qui ne seraient pas liés à la Chelex (CdHS^+ , $\text{Cd}(\text{HS})_2, \dots$). Pb et Zn, et dans une moindre mesure Co, Ni et Cu, ont des valeurs de R relativement élevées à moyennes et sont probablement adsorbés sur certaines phases comme les oxydes ou les sulfures. Ils sont alors plus ou moins rapidement désorbés lorsque les eaux interstitielles s'appauvrissent aux alentours du gel.

En présence d'oxygène, l'arsenic dans la phase dissoute sera principalement présent sous forme d'anion (AsO_4^{3-}) et ne sera pas lié à la Chelex. Sous des conditions anoxiques, As sera relargué de la phase solide sous forme d'arsenite As(III) et cette forme sera facilement liée à la Chelex. Les profils DET et DGT de l'arsenic dans la carotte B indiquent que l'arsenic n'est pas seulement contrôlé par le comportement redox du fer mais peut aussi être relargué à partir d'autres phases sédimentaires telles que les sulfures (As_2S_3). Les faibles valeurs de R pour le fer et le manganèse suggèrent une liaison assez forte de ces métaux avec la phase solide du sédiment, une cinétique de remobilisation lente et/ou la présence de fer sous forme colloïdale dans les eaux interstitielles qui ne sont pas liés à la Chelex ou bien encore la complexation avec de grosses molécules organiques (acides humiques et fulviques).

Enfin, le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb et le nickel montrent un maximum prononcé en surface. Ces maxima ont déjà été observés dans plusieurs études et peuvent être attribués à la

remobilisation de ces métaux provenant de la décomposition de la matière organique fraîchement précipitée. Les maxima en surface ont été trouvés à l'échelle millimétrique ce qui n'aurait pas pu être observé avec la méthode classique d'extraction de l'eau interstitielle. Les concentrations très élevées observées à l'interface eau/sédiment représentent donc une source importante de Cu, Zn, Cd, Pb et Ni pour la colonne d'eau.

Conclusion

Grâce aux nouvelles techniques de diffusion sur gel DET et DGT, des profils haute résolution des espèces métalliques totales et labiles contenues dans l'eau interstitielle ont pu être établis. L'application de la technique DET est cependant limitée par le niveau des blancs du gel d'agarose, l'absence de préconcentration et la nécessité de diluer les échantillons avant l'analyse. Quant à la technique DGT, elle nous fournit des informations à la fois sur la fraction labile des métaux et sur la mobilité des métaux liés au sédiment. Une corrélation assez forte entre les éléments peut être trouvée.

Les sédiments montrent également une forte hétérogénéité spatiale, qui complique les comparaisons entre les carottes ainsi que la comparaison entre les concentrations métalliques totales obtenues par centrifugation et les profils DGT.

Enfin, les concentrations métalliques élevées à l'interface eau sédiment et à seulement quelques mm d'intervalle montrent la nécessité de réaliser des profils haute résolution dans le but de mieux identifier les processus se déroulant sous l'interface et d'établir les flux benthiques.

LA DEÛLE

La Deûle est une rivière du Nord de la France fortement soumise à l'activité industrielle et qui met en relation des zones d'activité très importantes (bassins industriels du Nord de la France et de la Belgique). Ces industries métallurgiques produisent chaque année des milliers de tonnes de métaux et en conséquence des quantités importantes de déchets dangereux. Une de ces usines, Metaleurop, située près de la ville de Noyelles-Godault le long du canal de la Deûle était l'une des plus importantes fonderies de plomb et de zinc d'Europe. Les poussières et les déchets émis par la fonderie depuis ses débuts ont sérieusement dégradé la qualité de l'air et des sols environnants. Depuis le début de l'année 2003, l'usine est fermée mais les déchets, en particulier des quantités importantes de scories, sont en cours de traitement par la société SITA AGORA qui a pour mission d'assainir cette friche industrielle.

Dans la première partie de ce chapitre, nous dresserons tout d'abord un état des lieux de la contamination métallique et de la toxicité dans les sédiments de la Deûle en portant une attention toute particulière à la zone située près de l'ancienne usine Métaleurop. La suite de ce chapitre aura pour objet l'étude des mécanismes diagénétiques dans ce sédiment particulièrement contaminé en métaux. Nous clôturerons ce chapitre par une étude sur la remobilisation des métaux contenus dans les scories et les sédiments contaminés de la Deûle au voisinage de Métaleurop. Il s'agira en particulier de comprendre et de mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre les sédiments et/ou les scories avec le milieu aquatique.

A) ETAT DE CONTAMINATION, DE TOXICITE ET MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE LA DEÛLE

Afin d'établir un état de la contamination métallique et de la toxicité des sédiments de la Deûle d'une part mais également d'étudier les mécanismes diagénétiques ayant lieu dans ce sédiment d'autre part, plusieurs campagnes ont été réalisées sur cette rivière dans le cadre du Programme de Recherches Concertées sur les Sites et Sols pollués et du projet INTERREG III STARDUST. Plusieurs laboratoires ont collaboré dans ce projet dont le CNRSSP de Douai, l'INRA d'Arras (PRC Sites et Sols pollués) et le Laboratoire de Chimie Environnementale de Bruxelles (projet STARDUST). Ces campagnes ont permis d'échantillonner du sédiment de

surface sur une vingtaine de points le long de la Deûle (de Douai à Deulemont) couvrant ainsi près de 60 kilomètres de rivière. Une attention toute particulière a été portée à la zone située près de l'ancienne fonderie Métaleurop. D'autres campagnes ont également permis de réaliser plusieurs carottes, deux dans la zone Métaleurop (face à l'usine et légèrement en amont) et une dernière, en aval et située en dehors de toute zone industrielle, juste avant la confluence avec la Lys.

Tous ces échantillons ont ainsi permis de déterminer l'état de contamination et de toxicité des sédiments de la Deûle, aussi bien en surface qu'en profondeur et dans une zone particulièrement soumise à l'activité industrielle. Une comparaison avec des sédiments de l'Authie, très peu pollués par les contaminants métalliques et qui nous servira de site de référence, a également été entreprise.

Les carottes prélevées ont également servi à mesurer plusieurs paramètres dans l'eau interstitielle (pH, Eh, alcalinité, sels nutritifs) et dans la phase solide (métaux, carbone organique, sulfures) afin d'étudier les différents mécanismes diagénétiques. Une comparaison avec les résultats obtenus à l'aide des sondes DET et DGT déployées sur le site de Deulemont sera également présentée dans cette partie.

1) Contamination métallique des sédiments de la Deûle

a) Cas des sédiments de surface

L'analyse des métaux présents dans la phase solide du sédiment a été réalisée dans un premier temps sur le sédiment de surface prélevé lors des premières campagnes du 17/07/03 et du 24/10/04. Les cartes avec l'ensemble des points de prélèvement sont présentées sur les figures I.9 et I.10 (chapitre I). La minéralisation totale du sédiment a été réalisée en suivant le protocole décrit dans le chapitre II.

Les résultats obtenus pour quelques éléments sont présentés dans le tableau III.1. Des valeurs mesurées sur du sédiment de surface de l'Authie (site Pont à Cailloux, figure II.11, chapitre I) sont également présentées dans ce tableau afin d'établir une comparaison avec un site peu pollué en métaux et qui fera office de site de référence.

Parmi tous les éléments présentés dans ce tableau, on va distinguer deux catégories d'éléments :

- les éléments dits majeurs tels que l'aluminium ou le fer qui sont constitutifs de la matrice sédimentaire et dont les teneurs varient en fonction de la nature et de l'origine du sédiment,
- les éléments que l'on qualifie d'éléments traces tels que le cadmium, le plomb, le zinc, le cuivre qui sont naturellement présents en faibles quantités dans le compartiment sédimentaire et dont les teneurs peuvent augmenter quelque fois de manière significative lors de pollutions industrielles par exemple.

Ce sont donc bien évidemment sur ces éléments traces que nous porterons notre attention dans la suite de ce chapitre afin d'évaluer la contamination métallique des sédiments de la Deûle.

nom	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Zn mg/kg	Fe g/kg	Mn mg/kg	Al g/kg
AUTHIE	0,990	39,8	13,9	/	13,6	71,3	12,9	425	19,0
POINT 1	15,3	104	141	26,2	1850	3450	22,2	553	3,62
POINT 2	6,56	85,0	49,0	34,6	257	943	31,2	433	5,63
POINT 3	0,830	89,3	15,0	32,9	25,3	138	34,9	152	5,90
POINT 4	479	99,3	128	33,2	5600	6140	31,5	377	5,10
POINT 5	155	83,6	146	28,3	2550	5020	26,6	424	4,12
POINT 6	346	82,9	354	32,8	7420	19600	40,0	474	4,53
POINT 7	332	85,6	507	28,4	14300	16200	33,8	594	3,31
POINT 8	3020	139	780	35,8	19900	18500	29,0	514	3,82
POINT 9	144	86,7	248	36,1	5670	7460	41,0	306	5,63
POINT 10	293	76,9	62,0	31,8	1710	3490	31,6	208	5,00
POINT 11	1580	93,6	424	32,6	16600	15400	29,2	388	3,62
POINT 12	1780	83,4	313	35,8	15500	13700	28,4	337	3,43
POINT 13	1020	81,7	143	28,9	4210	8450	30,4	315	4,32
POINT 15	731	94,7	275	26,5	7100	9080	22,8	391	3,44
POINT 16	96,4	68,1	69,4	35,1	1530	1850	28,3	349	4,26
POINT 17	75,9	54,8	73,8	33,0	1270	2010	13,9	220	2,15
POINT HAUBOURDIN	148	61,2	97,4	23,7	520	1270	17,0	/	8,50
POINT QUESN. S/ DEULE	1,50	59,6	7,60	17,9	10,9	47,0	16,6	/	9,60
POINT DEULEMONT	21,0	109	151	28,9	217	1510	21,0	/	8,50

Tableau III.1 : Teneurs totales en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe, Mn et Al dans les sédiments de surface prélevés lors des campagnes du 17/07/03 et du 24/10/04 sur la Deûle.

Ainsi, si on s'intéresse aux concentrations de ces éléments dans les sédiments de surface de la zone Metaleurop (point 1 à 17 ; tableau III.1), on observe des teneurs particulièrement élevées en métaux traces. Cela concerne principalement des métaux tels que Pb, Zn et Cd que l'on retrouve à des concentrations bien supérieures à celles mesurées dans le sédiment de l'Authie surtout sur les points situés en aval de l'usine. On observe ainsi des valeurs comprises entre 25 et 20000 mg/kg de sédiment pour le plomb, 50 et 19600 mg/kg pour le zinc et entre 0,8 et 3000 mg/kg pour le cadmium. Pour les autres métaux, Cr et Cu en particulier, les concentrations relevées sont moins préoccupantes mais sont tout de même comprises entre 25 et 140 mg/kg pour le chrome et 7 et 780 mg/kg pour le cuivre ce qui reste particulièrement

élevé en comparaison des teneurs mesurées sur le sédiment de l'Authie. Il faut noter également que les valeurs mesurées en amont même si elles sont plus faibles restent cependant très élevées.

Sur les points situés beaucoup plus en aval de cette zone (Haubourdin, Quesnoy s/ Deûle et Deulemont), les valeurs sont nettement moins élevées pour l'ensemble des métaux. Ainsi pour le plomb et le zinc, les concentrations se situent globalement entre 11 et 520 mg/kg et 47 et 1506 mg/kg, ce qui est nettement plus faible que ce qui a pu être mesuré dans la partie fortement industrialisée du canal. La situation semble être la même pour les autres métaux (Cd, Cr et Cu).

Il est cependant toujours plus difficile de discuter sur des valeurs brutes et de les interpréter en terme de contamination. Et donc, afin d'établir un état plus précis de la contamination du sédiment et de faciliter la discussion, nous avons calculé un indice de contamination pour les métaux traces. Cet indice de contamination dans les sédiments (que l'on notera IC par la suite), défini par l'Agence de l'Eau Artois Picardie (1997), permet d'établir une échelle de pollution en se basant sur une valeur de référence.

L'indice se calcule simplement de la manière suivante :

$IC = \text{concentration mesurée} / \text{concentration de référence (pour un métal donné)}$

A cet indice, on associe donc une échelle de contamination qui va permettre de situer l'état de contamination du sédiment :

Lorsque $IC < 3$: site faiblement contaminé

$3 < IC < 9$: site moyennement contaminé

$IC > 9$: site fortement à très fortement contaminé

Les valeurs de référence, exprimées en mg/kg de sédiment sec et fournies par l'Agence de l'Eau Artois Picardie (tableau III.2), correspondent aux concentrations mesurées dans le fond géologique de la région et donnent donc une idée des teneurs dites "naturelles" ou tout du moins avant le développement de l'ère industrielle.

éléments	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
valeurs de références	0,5	25	20	10000	250	20	75

Tableau III.2 : Concentrations de référence (en mg/kg) dans le sédiment pour Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn (Agence de l'Eau Artois-Picardie).

Les valeurs de l'IC calculées sur le sédiment de surface de la Deûle pour Pb, Zn, Cd, Cu et Cr sont présentées sur la figure III.1. Nous avons comparé ces valeurs aux indices mesurés sur le site de l'Authie.

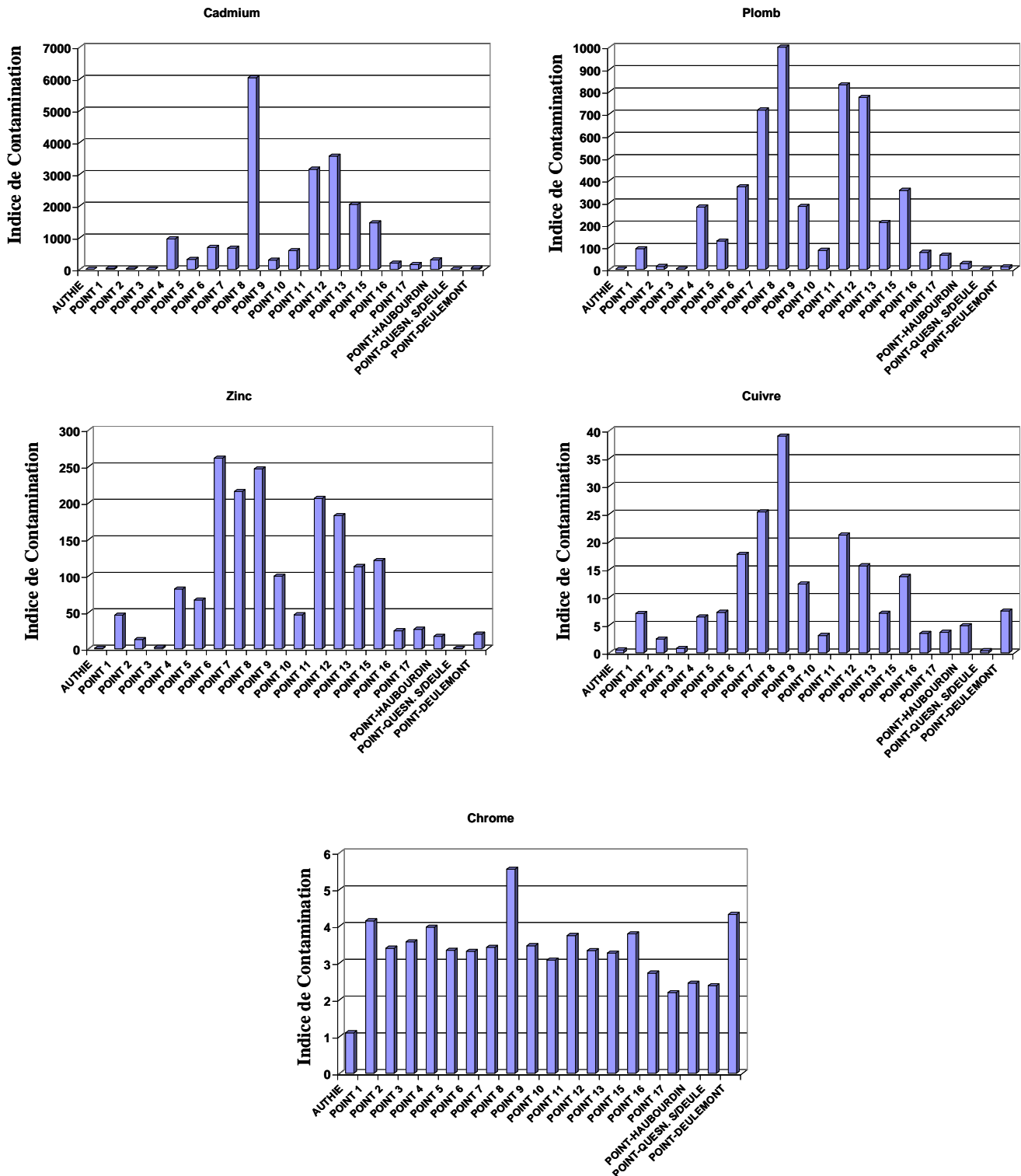


Figure III.1 : Indices de contamination calculés sur les sédiments de surface de la Deûle et de l'Authie pour Pb, Cd, Zn, Cu et Cr.

Les indices de contamination en plomb, zinc et cadmium dans la zone Métaleurop (point 1 à 17 ; figure III.1) se situent globalement entre 1 et 6000. Excepté pour le point 3 en amont du complexe Métaleurop, ces valeurs de l'indice de contamination sont donc très nettement supérieures à 9 et laissent apparaître globalement une très forte contamination métallique du sédiment de surface sur l'ensemble de la zone à proximité de la fonderie (point 6 et 7) avec des valeurs 20 à 3000 fois supérieures à celles mesurées sur le site de l'Authie. Il faut cependant observer une distinction selon les métaux et la zone géographique : en effet, la contamination observée est la plus forte pour le plomb ($20 < IC < 1000$) et surtout le cadmium ($20 < IC < 3000$) et à un degré moindre le zinc ($20 < IC < 250$) avec les valeurs observées les plus élevées pour la zone située entre les points 6 et 15 c'est-à-dire à proximité de Metaleurop et légèrement en aval.

L'origine de cette forte pollution par le plomb, le zinc et le cadmium pourrait assez logiquement être le minerai utilisé par Metaleurop ainsi que les déchets accumulés sur le site sous forme de scories et susceptibles de relarguer des quantités importantes de métaux lors du contact avec l'eau de la rivière. Ce point sera d'ailleurs étudié en détail dans la dernière partie de ce chapitre (cf. chapitre III – partie B).

Pour les autres métaux, en particulier Cu et Cr, la situation est beaucoup moins critique avec, pour le cuivre, des $IC < 9$ sur 60% des points de prélèvement. La situation apparaît même plutôt normale pour un sédiment d'eau douce dans le cas du chrome avec des indices de contamination souvent inférieurs à 4.

En dehors de la zone Métaleurop, la situation semble s'améliorer assez nettement avec des IC compris entre 3 et 296 dans le cas du Cd c'est-à-dire des valeurs 10 à 20 fois plus faibles que dans la zone aval. L'évolution est sensiblement la même pour le plomb et le zinc. La situation est même plutôt normale dans cette zone légèrement en amont de la confluence avec la Lys pour certains métaux comme le cuivre et le chrome. Malgré ce dernier point, il faut quand même bien noter que la contamination métallique, en particulier en plomb, zinc et cadmium, sur la Deûle est bien supérieure à celle observée sur d'autres rivières de la région (cf. chapitre IV).

Après avoir réalisé une cartographie du sédiment en surface, il convient maintenant de voir quelle est la situation sur le sédiment en profondeur. Pour cela, nous avons réalisé 2 carottages (sur environ 30/40 cm) dans la zone Métaleurop et un dernier carottage à Deulemont, près de la confluence avec la Lys.

b) Cas des carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont.

L'analyse des métaux présents dans la phase solide du sédiment a donc été réalisée également sur une série de carottes prélevées face au site Métaleurop, légèrement en amont et à Deulemont afin d'évaluer l'état de contamination du sédiment en profondeur. Le protocole utilisé est le même que celui utilisé pour la minéralisation des sédiments de surface et décrit dans le chapitre II. Les indices de contamination ont également été calculés comme précédemment et nous avons tracé les profils d'IC pour le cadmium, le plomb et le zinc en fonction de la profondeur. Ces profils sont présentés sur la figure III.2.

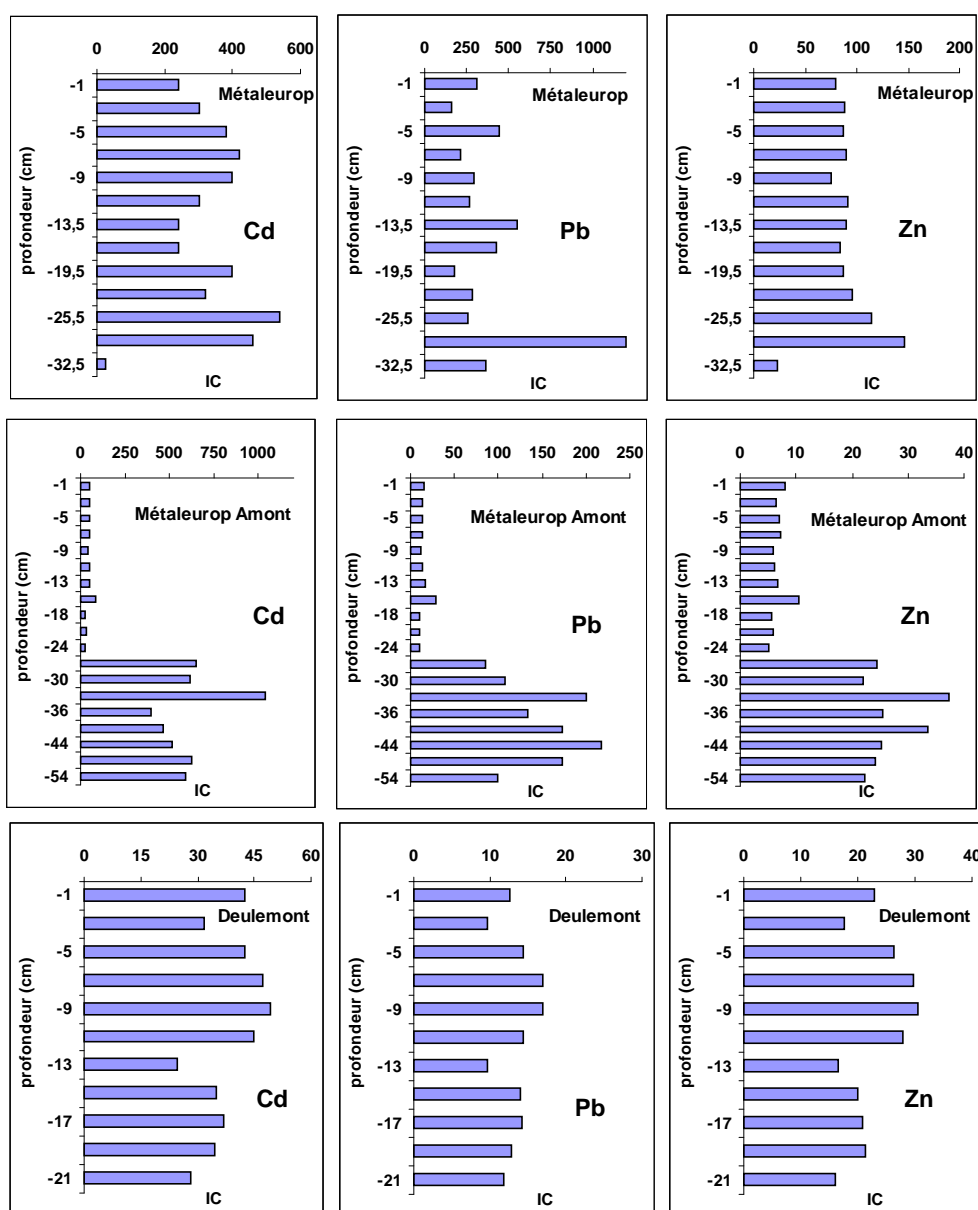


Figure III.2: Profils des indices de contamination en Cd, Pb et Zn en fonction de la profondeur sur les carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont.

Sur la carotte Metaleurop, comme pour le sédiment de surface, on observe des indices particulièrement élevés pour le plomb, le zinc et le cadmium avec des valeurs comprises entre 100 et 1000, 20 et 150, 20 et 500 respectivement. Ces valeurs sont assez constantes sur les 25 premiers cm de la carotte, ensuite on observe une légère augmentation en profondeur vers 30 cm pour l'ensemble des métaux. Ces résultats semblent donc indiquer une forte contamination du sédiment y compris en profondeur (jusque 35 cm) en Cd, Pb et Zn témoignant d'un lourd passé industriel. Il convient cependant de rester prudent sur ce point. Il est en effet très difficile de réaliser une datation du sédiment en fonction de la profondeur étant donné les nombreux paramètres qui peuvent perturber cette donnée (remise en suspension, trafic fluvial, dragage du canal...). On peut cependant confirmer une contamination très forte et assez homogène du sédiment en Pb, Zn et Cd sur les 40 premiers cm de la colonne sédimentaire.

Pour les autres métaux, en particulier le cuivre, la situation est nettement moins critique avec des indices variant entre 6 et 9 sur les 25 premiers cm faisant donc apparaître une contamination moyenne en cet élément. Seul le point observé précédemment pour les autres métaux à -30 cm se situe au-delà de 9.

Contrairement à la carotte Metaleurop, la carotte prélevée en amont de l'usine présente deux zones bien distinctes : ainsi dans les 25 premiers cm, on observe des indices qui varient entre 5 et 20 ce qui représente une contamination plutôt moyenne du sédiment en comparaison de ce qui a déjà été observé sur la carotte Métaleurop. Cependant, les 25 derniers cm sont marqués par une forte augmentation des indices de contamination pour ces 3 éléments où l'on retrouve cette fois des valeurs plus comparables à celles mesurées sur la carotte Métaleurop. L'existence de ces 2 zones de contamination distinctes est relativement difficile à expliquer mais peut être due à l'existence d'une couche de sédiment superficielle plus récente, postérieure à la fermeture de l'usine voisine.

Enfin, concernant la dernière carotte prélevée en aval près de la confluence avec la Lys à Deulemont, la situation semble bien moins critique que dans la zone Métaleurop avec des valeurs de l'indice de contamination pour le plomb, le zinc et le cadmium qui sont 3 à 10 fois plus faibles. Cependant, pour ces 3 éléments, on reste à des valeurs bien supérieures à 9 qui laissent apparaître tout de même un sédiment fortement contaminé.

En conclusion, il apparaît très clairement que la zone Métaleurop est très fortement contaminée en éléments toxiques comme le Pb, le Zn, le Cd et dans un degré moindre le Cu. Cette contamination apparaît non seulement en surface mais également en profondeur liée à

l'activité depuis de nombreuses années de l'ensemble des industries qui, présentes autour de ce site, ont généré des quantités très importantes de ces métaux via les minerais ou les déchets produits. La situation sur les autres points de la Deûle apparaît moins critique mais ne doit cependant pas cacher une contamination encore très forte qui reste supérieure à celle des autres rivières régionales (Escaut, Lys...).

2) Etude de la disponibilité des métaux dans les sédiments de la Deûle : état de la toxicité

Si la contamination métallique des sédiments de la Deûle apparaît relativement critique et ne fait aucun doute en particulier dans la zone Métaleurop, elle ne permet pas pour autant de statuer sur la toxicité de ces sédiments vis-à-vis de l'écosystème environnant. En effet, l'impact d'une telle contamination sur l'environnement, et en particulier sa dangerosité vis-à-vis des organismes vivants, fait davantage intervenir des notions de mobilité et de biodisponibilité des métaux contenus dans la phase solide. Une manière d'accéder à cette fraction disponible des métaux, que l'on qualifiera de fraction réactive, est l'attaque des sédiments par une solution d'acide chlorhydrique 1M (chapitre II).

A partir des concentrations métalliques dans cette fraction réactive, on peut obtenir des informations sur la toxicité potentielle de certains éléments traces. Ces éléments (Cd, Pb, Zn, Cu et Ni), qui sont présents en grande quantité dans les sédiments de la Deûle, présentent en effet une grande affinité pour les sulfures qui représentent alors des phases pièges pour ces métaux et vont donc limiter leur mobilité. Ainsi il a été constaté que la biodisponibilité de ces 5 métaux est très fortement liée à la quantité de sulfures fraîchement précipités (AVS) présents dans le sédiment (Di Toro et al., 1990 ; Ankley et al., 1991 ; Di Toro et al., 1992 ; Allen et al., 1993).

Donc, en effectuant le rapport de la somme molaire des concentrations de ces 5 éléments dans la fraction réactive (noté SEM) sur la quantité de sulfures fraîchement précipités (AVS), il est possible d'obtenir des informations sur la toxicité potentielle de ces sédiments.

Lorsque ce rapport SEM/AVS (que l'on notera par la suite indice de disponibilité) est inférieur à 1, les métaux traces (Cd, Pb, Zn, Cu et Ni) précipitent pour former des sulfures insolubles et ne sont donc pas disponibles ou "biodisponibles".

Dans le cas contraire, lorsque cet indice est supérieur à 1, cela signifie que les métaux ne précipitent pas en totalité avec les sulfures et deviennent alors potentiellement biodisponibles et peuvent présenter un caractère toxique pour les organismes aquatiques. Cependant, cette biodisponibilité n'est toutefois pas certaine étant donné que ces métaux, non piégés par les sulfures, peuvent alors être piégés par d'autres phases porteuses comme les carbonates ou la matière organique. Si cet indice de biodisponibilité permet d'apporter des informations importantes sur la mobilité des métaux au sein du sédiment, au final, seuls des tests biologiques permettent de trancher sur la toxicité ou non d'un sédiment (Brown et al., 1995 ; Ankley, 1996).

a) Cas des sédiments de surface

Le rapport SEM/AVS a été calculé dans un premier temps sur les sédiments de surface de la Deûle et les résultats sont présentés sur la figure III.3. Pour avoir un ordre d'idée, nous avons comparé ces résultats à ceux mesurés sur du sédiment de la baie d'Authie considéré comme "propre".

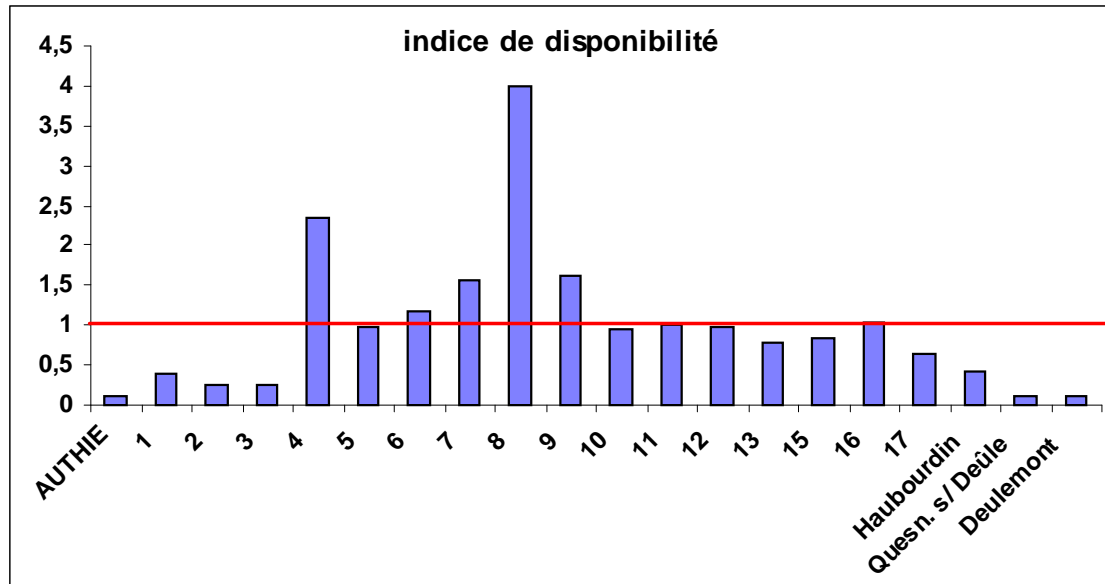


Figure III.3: Rapport SEM/AVS sur les sédiments de surface de la Deûle et de l'Authie.

On peut remarquer des valeurs de l'indice de disponibilité comprises entre 0,2 et 5,3 sur les différents sédiments de surface. On peut ainsi constater que les métaux traces sont particulièrement disponibles juste autour du site de Métaleurop (points 6/7) où l'indice de

biodisponibilité est strictement supérieur à 1 et présente même parfois des valeurs qui dépassent 5 ce qui est de loin supérieur à ce qui a déjà pu être observé sur d'autres sites comme l'Authie. La toxicité potentielle de ces sédiments situés à proximité de l'ancienne fonderie apparaît donc particulièrement élevée. Maintenant, il faut constater que plus on s'éloigne de la zone Métaleurop, en aval comme en amont, et plus l'indice diminue. Toutefois, cet indice reste tout de même très proche de 1 et il convient donc de rester prudent avant de conclure sur la non biodisponibilité des métaux sur ces points même si la quasi-totalité semble piégée dans les phases sulfurées. La situation est toutefois moins critique sur les points largement en aval de la Deûle où l'indice est cette fois-ci strictement inférieur à 1. Il semble ainsi que dans cette partie du canal la totalité des métaux disponibles, bien que présents également en quantité sur cette zone, soit piégée avec les sulfures. Il serait maintenant intéressant d'observer l'évolution de cet indice en fonction de la profondeur.

b) Cas des carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont

Intéressons-nous à l'étude des carottes Métaleurop, Métaleurop Amont et Deulemont. L'évolution du rapport SEM/AVS en fonction de la profondeur sur ces 3 carottes est présentée sur la figure III.4. On constate tout d'abord que l'évolution de l'indice mesuré sur les carottes prélevées dans la zone Métaleurop (carotte Métaleurop et Métaleurop Amont) en fonction de la profondeur nous apporte quelques renseignements intéressants. En effet, on peut constater que la situation est loin d'être homogène sur l'ensemble de la carotte. Ainsi, à certaines profondeurs et malgré les concentrations relativement élevées en métaux mesurées dans cette zone, on remarque quelquefois un indice inférieur à 1 témoignant d'une non disponibilité des métaux, ceux-ci étant piégés dans les phases sulfurées. C'est le cas sur les 20 premiers cm de la carotte Amont où les métaux ne semblent pas disponibles pour l'écosystème environnant ainsi que dans la zone entre -10 et -15 cm sur la carotte Métaleurop. Il apparaît cependant que la disponibilité de ces métaux augmente avec la profondeur, en particulier sur la carotte Métaleurop Amont, où l'on relève des indices bien supérieurs à 1 sur les 25 derniers cm de la carotte (figure III.4).

Sur la carotte Deulemont, largement en aval, la situation semble beaucoup moins critique et ambiguë. En effet, on n'observe pas sur cette carotte de valeurs supérieures à 1 quelle que soit la profondeur ce qui, là aussi, confirmerait ce qui a déjà été observé en surface dans cette zone.

En conclusion, les valeurs mesurées du rapport SEM/AVS dans la zone fortement industrialisée de la Deûle laissent donc apparaître une toxicité potentielle du sédiment particulièrement élevée voire préoccupante. A ce niveau, des tests biologiques complémentaires seraient nécessaires pour statuer sur le caractère toxique de ce sédiment. Cependant, cette situation particulièrement critique en terme de toxicité semble se limiter à la zone proche de l'ancien complexe industriel. Dans la partie aval du canal, les valeurs mesurées ne laissent pas apparaître de toxicité potentielle du sédiment mais il convient de rester prudent concernant cette zone étant donné le faible nombre de points de prélèvements comparé à la zone Métaleurop.

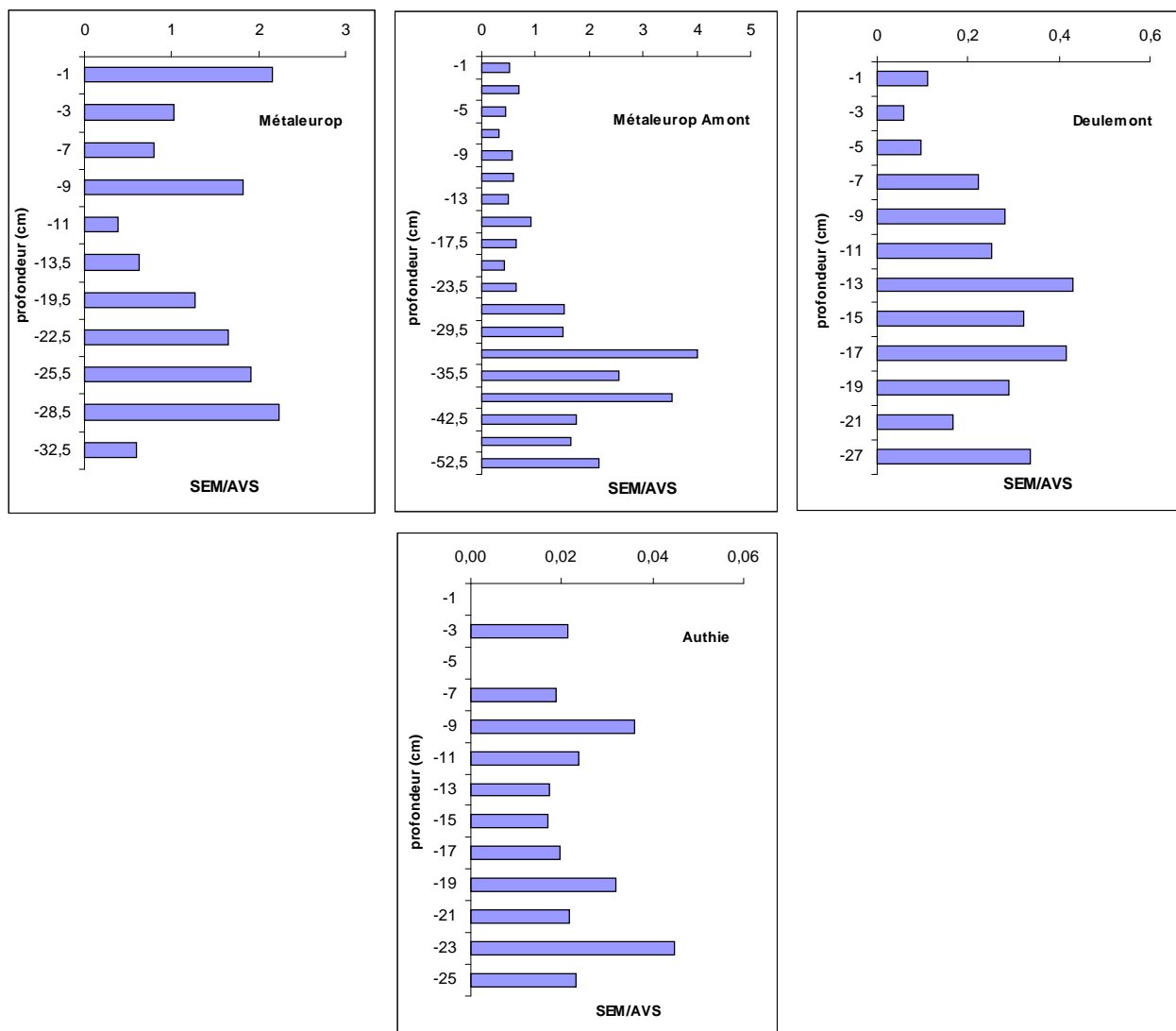


Figure III.4 : Evolution de l'indice de disponibilité en fonction de la profondeur sur les carottes Metaleurop, Métaleurop Amont, Deulemont et Authie.

3) Etude des mécanismes diagénétiques dans un sédiment contaminé

La mesure des indices de contamination et de disponibilité réalisée sur les sédiments de la Deûle a laissé apparaître une situation particulièrement critique dans la zone fortement industrialisée du canal. Il serait désormais intéressant de s'attarder sur l'étude des mécanismes et des processus diagénétiques existant dans ce milieu particulièrement soumis aux activités industrielles. Pour cela, l'analyse des principaux paramètres diagénétiques dans les phases solide et liquide (métaux, carbone organique, anions, sulfures, sulfates...) a été réalisée sur les carottes prélevées dans cette zone. Une présentation des résultats obtenus sur la carotte Deulemont est également réalisée dans cette partie.

- Le pH et le potentiel d'oxydoréduction

L'évolution du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur sur les carottes Metaleurop Amont et Deulemont est présentée sur la figure III.5. Sur la carotte Metaleurop Amont, le profil du potentiel d'oxydoréduction présente assez peu de variations avec la profondeur et les valeurs mesurées ($-330 < Eh < -180$ mV) nous indiquent que nous sommes en présence d'un milieu réducteur dès le premier centimètre de la colonne sédimentaire (-180 mV/Ag/AgCl dès le premier cm). La situation est sensiblement identique sur la carotte Deulemont avec une installation de l'anoxie dès la surface du sédiment. On observe cependant des valeurs de potentiel beaucoup plus faibles et dès le premier cm (-450 mV/Ag/AgCl) témoignant de l'existence d'un milieu plus réducteur sur le site de Deulemont. Quant au pH, il varie relativement peu avec la profondeur sur les deux carottes. Seule une légère diminution est observée en surface probablement due à des modifications induites par les activités diagénétiques.

Il n'a pas été possible de réaliser des profils de pH et de potentiel d'oxydoréduction sur le site Metaleurop. Cependant, des mesures réalisées sur le sédiment de surface du site Metaleurop ont donné des valeurs sensiblement identiques à celles mesurées sur le sédiment de surface de la carotte Metaleurop Amont (pH~7,2 ; Eh~-200 mV).

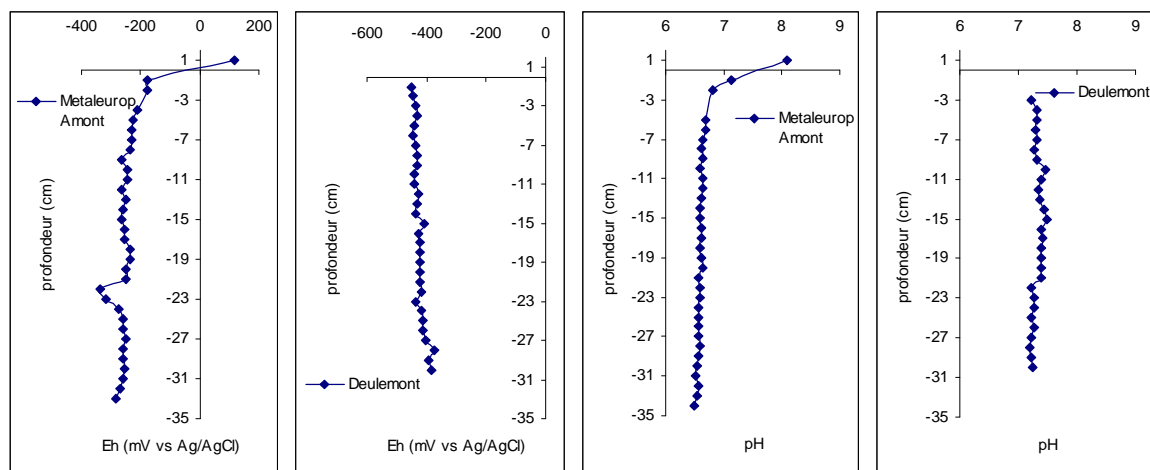


Figure III.5 : Evolution du potentiel d’oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur sur les carottes Metaleurop Amont et Deulemont.

- Profils de fer et de manganèse dissous

Les profils du fer et du manganèse dissous sur la carotte Métaleurop (figure III.6) mettent en évidence l’existence d’une activité bactérienne malgré les très fortes teneurs en plomb, cadmium et zinc observées dans la phase solide du sédiment dans cette zone de la rivière Deûle. On constate en effet une augmentation progressive des teneurs en fer passant ainsi de moins de 1 mg/L à 1 cm de profondeur à plus de 25 mg/L à – 30 cm avec toutefois une légère diminution observée aux environs de -20 cm. Pour le manganèse, l’augmentation est beaucoup moins marquée dans les 10 premiers cm mais on passe tout de même de 1 mg/L à plus de 5 mg/L à 30 cm de profondeur. Ces évolutions sont caractéristiques de la réduction des oxydes métalliques, fer et manganèse, par les bactéries lors de la dégradation de la matière organique.

Le profil de manganèse obtenu sur la carotte Amont, et présenté sur la figure III.6, est également assez caractéristique du déclenchement des activités bactériennes en milieu anoxique. On observe en effet une augmentation assez constante des teneurs passant ainsi de 0,1 mg/L en surface à plus de 4 mg/L à 35 centimètres de profondeur témoignant de la réduction des oxydes de manganèse. On observe ensuite une diminution probablement due à une précipitation du manganèse avec les sulfures dissous et/ou une diffusion de Mn^{2+} vers les couches supérieures du sédiment.

Le profil du fer (figure III.6) dans la carotte Amont est également caractéristique du déclenchement des processus diagénétiques avec une augmentation des concentrations de quelques $\mu g/L$ à 13 mg/L à 50 cm de profondeur liée à la réduction des oxydes de fer. Ce

profil du fer est tout de même sujet à des variations plus localisées en particulier à -20, -35 et -42 cm où l'on observe une diminution des concentrations qui ne correspond pas à l'augmentation des concentrations en sulfures particuliers.

Sur la carotte Deulemont, on observe une nette rupture avec les profils observés précédemment. En effet, les concentrations en fer dissous diminuent dès l'interface eau/sédiment pour atteindre des valeurs très faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$ dans les premiers cm de la colonne sédimentaire (figure III.6). On n'observe donc pas l'augmentation liée à la réduction des oxydes de fer généralement rencontrée en milieu anoxique. Le comportement du manganèse est un peu plus cohérent avec l'existence de conditions anoxiques puisque l'on observe une légère augmentation des concentrations avec la profondeur. Cependant, les concentrations mesurées restent relativement faibles comparées aux teneurs relevées sur les autres carottes et cette augmentation n'est somme toute pas très significative.

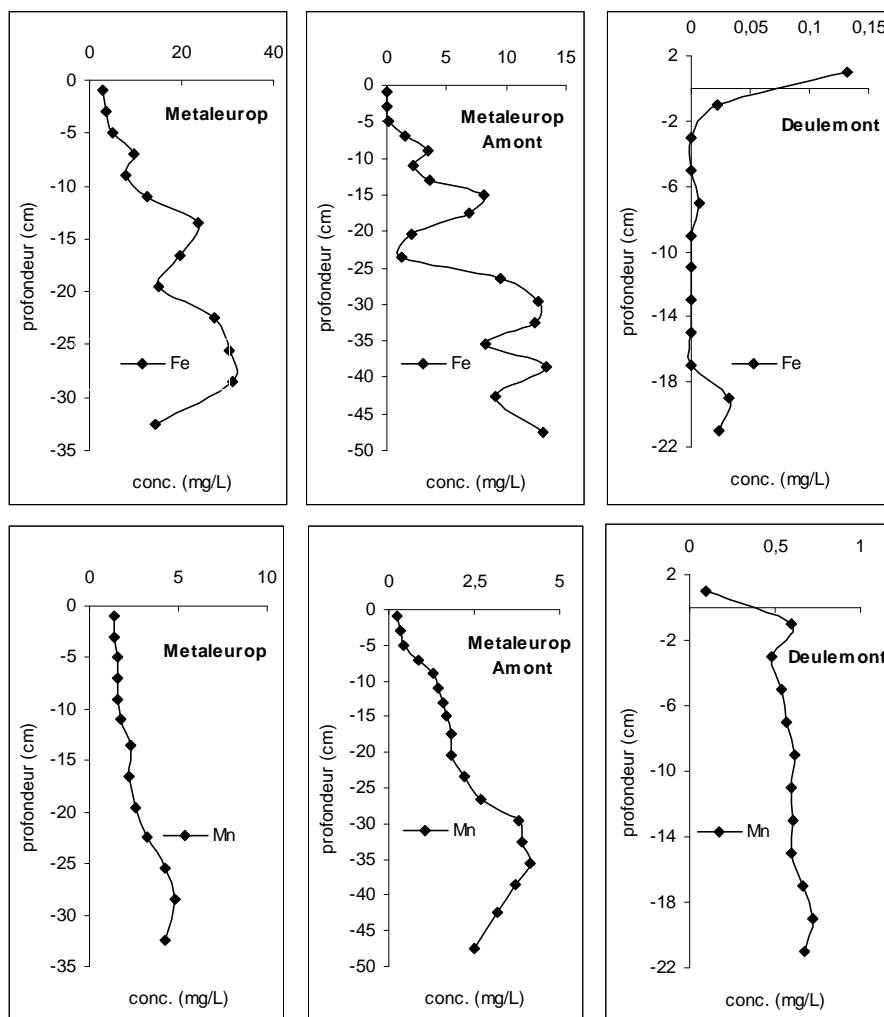


Figure III.6: Evolution des concentrations en Fe et Mn en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles des carottes Métaeurop, Métaeurop Amont et Deulemont.

En parallèle aux profils du fer et du manganèse, il est également intéressant d'observer les profils dans l'eau interstitielle des principaux métaux traces (Pb, Cd, Zn, Cu, Co, Ni) présents en quantité dans la phase solide du sédiment de la Deûle.

Au vu des profils obtenus sur la carotte Métaleurop (figure III.7), deux types de profil se distinguent plus nettement : on a tout d'abord un premier type de profil qui concerne le nickel, le cobalt et le zinc où l'on observe globalement des concentrations qui augmentent très légèrement sur les 15 premiers centimètres avant d'observer une forte augmentation cette fois entre -22 cm et -30 cm. Cette évolution semble correspondre davantage à celle observée pour le manganèse sur cette carotte et pourrait laisser suggérer une possible affinité entre chacun de ces 3 métaux et les oxydes de manganèse. Un second type de profil assez caractéristique observé sur cette carotte sont ceux du cadmium, du cuivre et du plomb. Pour ces éléments, on a globalement un profil assez constant et marqué juste par deux augmentations des concentrations à -5/-6 cm et -15/-16 cm et une légère diminution dans le bas de la carotte vers -30 cm. Il est intéressant de remarquer les similitudes entre ces 3 profils et celui du fer qui pourrait laisser penser à une affinité particulière du cadmium, du cuivre et du plomb pour les oxydes de fer.

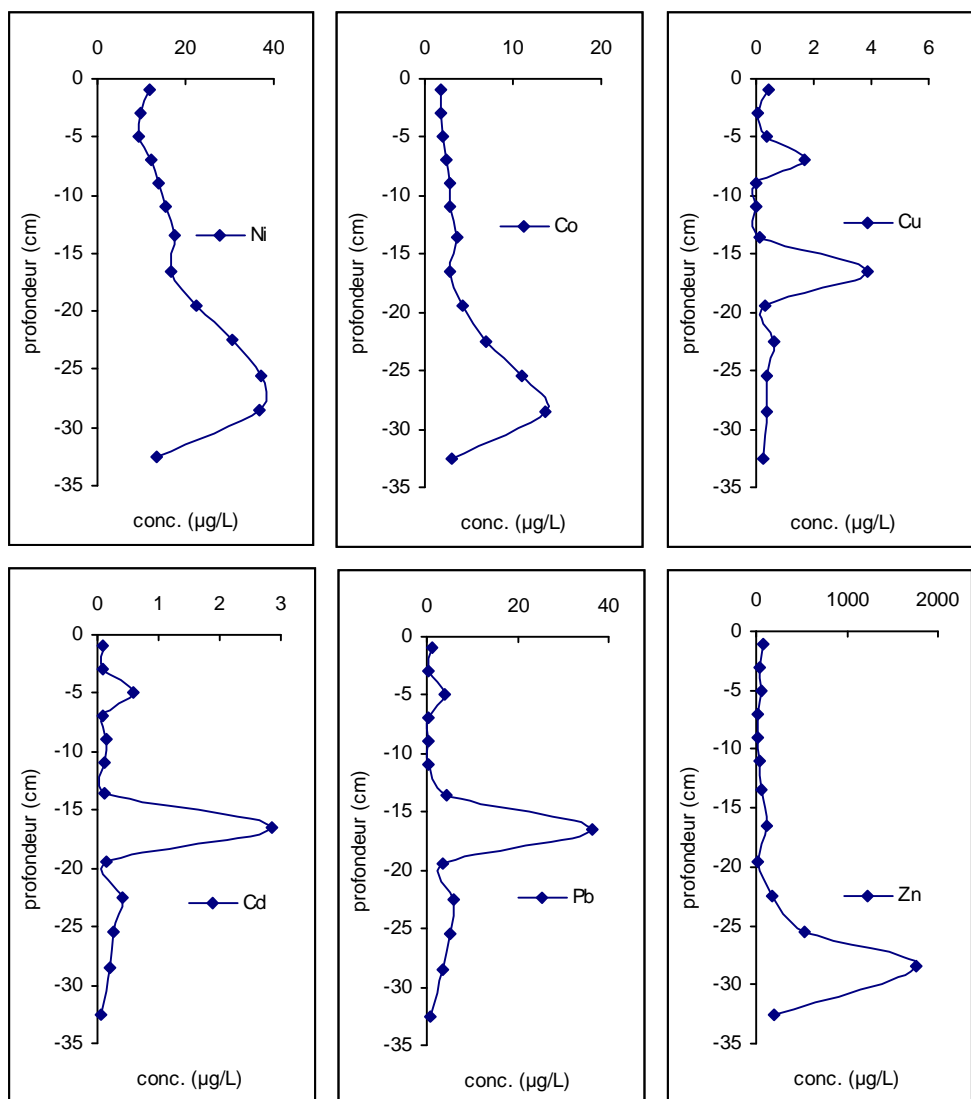


Figure III.7 : Evolution des concentrations en Cd, Cu, Pb, Co, Ni, Zn en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de la carotte Métaeurop.

Il est également intéressant de suivre l'évolution des concentrations en éléments traces sur les autres carottes. Ainsi, sur la carotte Amont (figure III.8), il est plus difficile de mettre en évidence les corrélations observées sur la carotte Métaeurop, on peut cependant remarquer une très forte augmentation des concentrations en zinc à partir de 30 cm de profondeur qui correspond à la zone de forte contamination observée dans la phase solide du sédiment. Cependant, une telle augmentation (jusque 4 mg/L) n'est pas observée pour les autres éléments traces en particulier le cadmium et le plomb pour lesquels les concentrations restent comparables à celles mesurées sur la carotte Métaeurop.

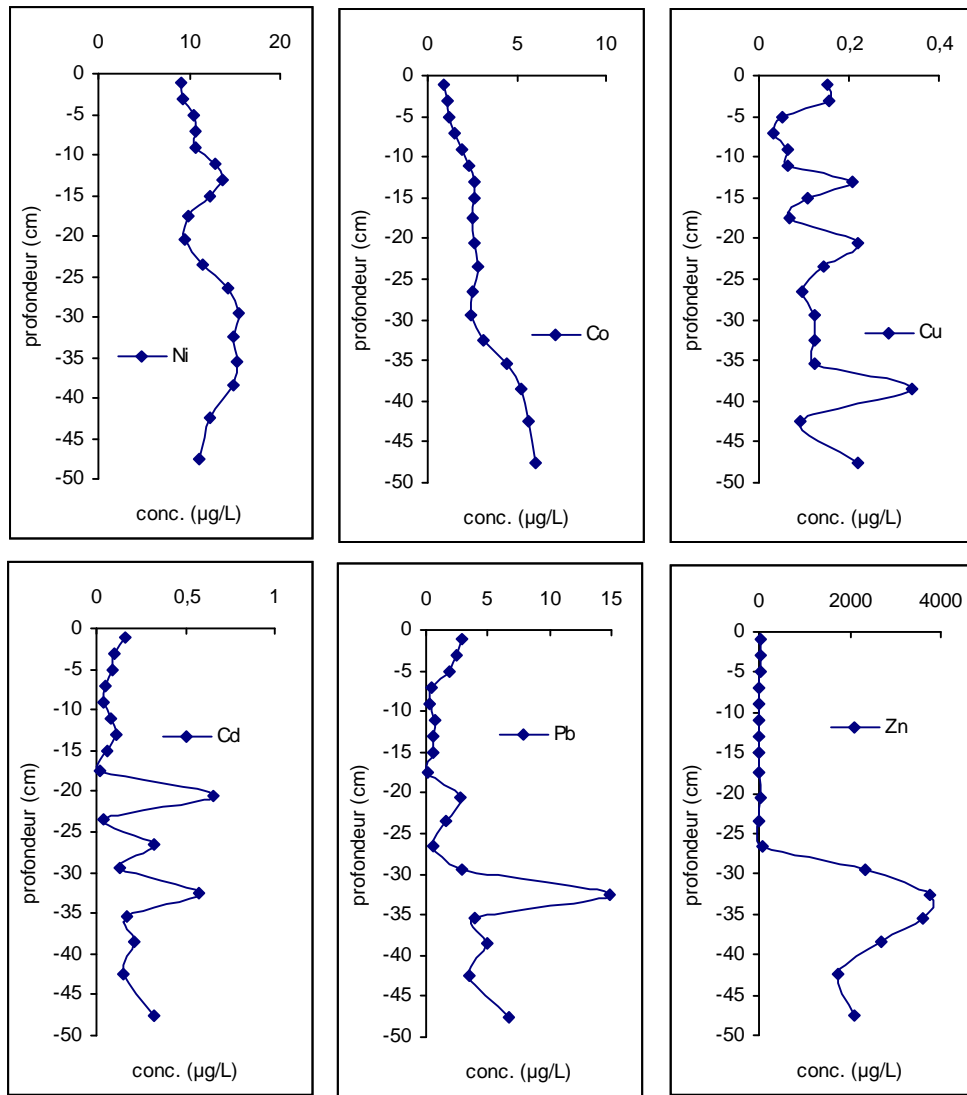


Figure III.8 : Evolution des concentrations en Cd, Cu, Pb, Co, Ni, Zn en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de la carotte Métaeurop Amont.

Si on s'intéresse maintenant aux profils de concentration de ces métaux dans la carotte Deulemont (figure III.9), on constate que pour Pb, Ni, Co, Zn, et à un degré moindre Cu, les profils de concentrations sont assez semblables : on observe généralement pour ces éléments des teneurs plus élevées au niveau de l'interface eau/sédiment et une diminution ensuite avec la profondeur. L'évolution est toutefois un peu différente pour le cadmium où les concentrations les plus élevées sont observées entre -3 et -7 cm.

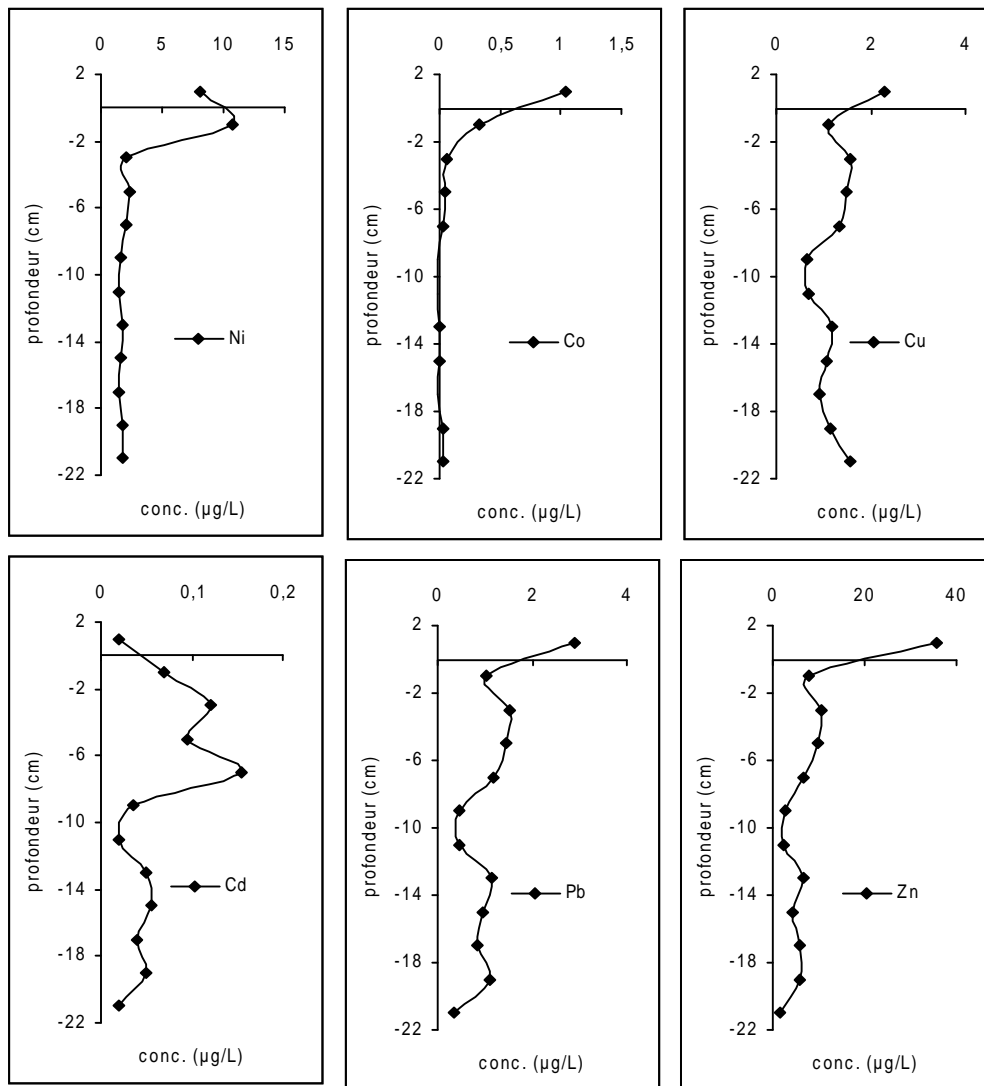


Figure III.9 : Evolution des concentrations en Ni, Co, Cu, Cd, Pb et Zn en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de la carotte Deulemont.

- sulfates et nitrates

Pour avoir une idée plus précise de l'activité diagenétique régnant dans le sédiment de la Deûle, il est intéressant d'observer les profils en nitrates et en sulfates, ces espèces intervenant activement dans les processus de diagenèse précoce.

Les teneurs en sulfates dans la carotte Métaeurop diminuent très fortement dès l'interface eau-sédiment (figure III.10), les concentrations restant ensuite quasiment nulles sauf à -20 cm où un pic à 2 mg/L en sulfates est observé. Cette évolution est assez caractéristique de la

réduction des sulfates en milieu anoxique par les bactéries sulfato-réductrices selon la réaction :



Il faut cependant remarquer les faibles concentrations en sulfates observées dès l'interface (moins de 4 mg/L). Il est donc intéressant de constater une activité bactérienne déjà mise en évidence par la réduction des oxydes de fer et de manganèse dans ce sédiment très contaminé caractérisé par des indices de toxicité particulièrement élevés.

Cependant, le profil des nitrates (figure III.10) ne semble pas confirmer les profils précédemment observés. Il est difficile d'interpréter correctement ce profil étant donné les faibles concentrations mesurées, valeurs proches des limites de détection de la technique d'analyse par chromatographie ionique (cf. chapitre II).

Les profils de sulfates et de nitrates sur la carotte Métaleurop Amont sont particulièrement intéressants et également typiques des mécanismes observables dans un milieu sédimentaire anoxique classique. En effet, la diminution des concentrations en sulfates observée dès les premiers cm et jusqu'à leur disparition à -10 cm témoigne d'une activité assez forte des bactéries sulfato-réductrices responsables de leur réduction en sulfures dissous.

Pour les nitrates, le pic de concentration observé juste sous l'interface est assez caractéristique. Cependant, comme précédemment, les valeurs mesurées sont proches de la limite de détection.

Par contre, sur la carotte Deulemont, on n'observe aucune évolution particulière des teneurs en sulfates avec la profondeur, teneurs qui restent constantes et voisines de 100 mg/L. De même, on peut constater une légère augmentation des concentrations en nitrates en fonction de la profondeur.

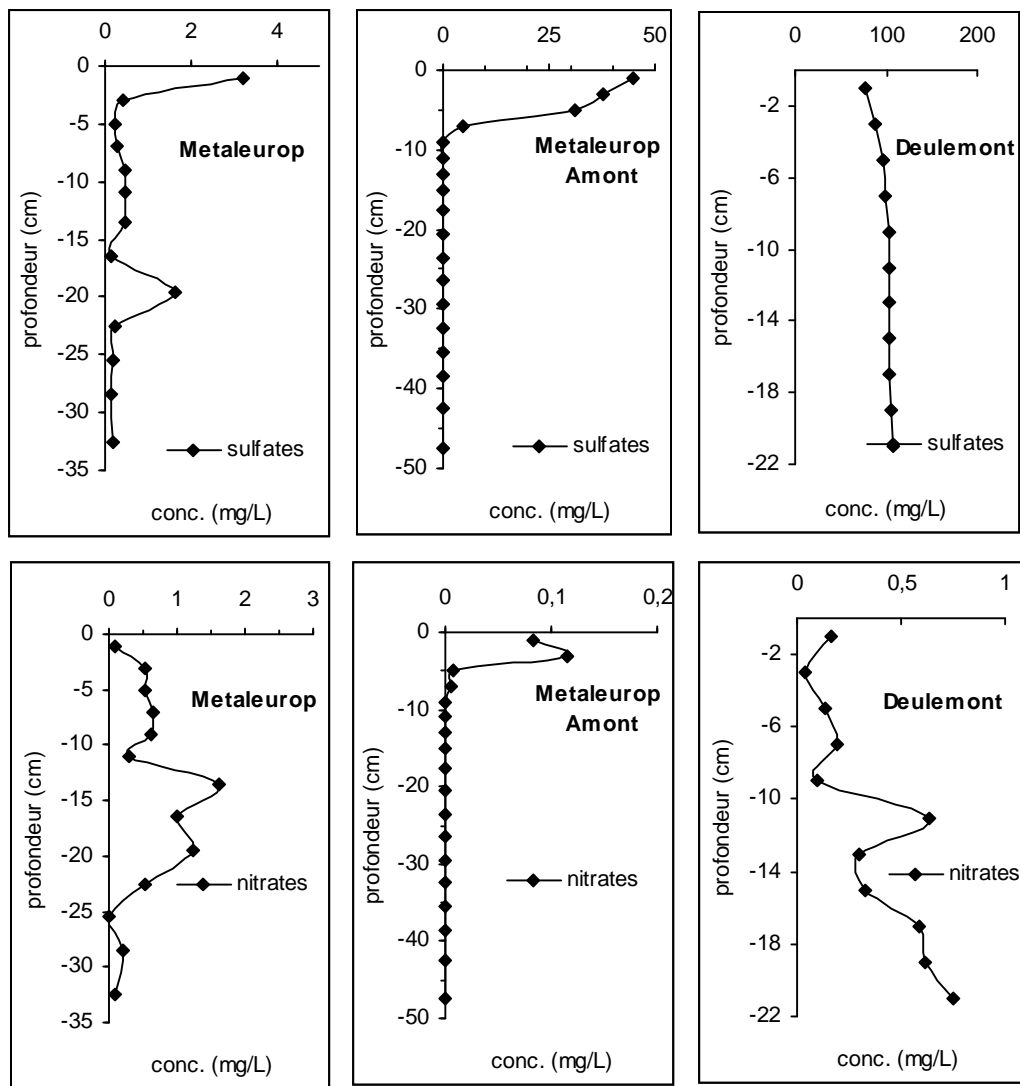


Figure III.10 : Evolution des concentrations en sulfates et nitrates en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de la carotte Métaeurop.

- L'alcalinité

Il est assez difficile d'interpréter le profil de l'alcalinité. En effet, on observe une augmentation de l'alcalinité avec la profondeur (10 eq mM à -1 cm et 27 eq mM à -25 cm) qui correspond à l'augmentation des concentrations en carbonates généralement observée dans un sédiment anoxique suite aux différentes réactions diagenétiques existant dans un tel milieu en particulier la réduction des sulfates en sulfures. Mais il est cependant difficile d'établir une corrélation entre ces 2 profils à cause de l'irrégularité de l'augmentation de l'alcalinité.

Sur la carotte Amont, l'alcalinité, qui est de l'ordre de 12 eq mM en surface du sédiment augmente jusqu'à atteindre environ 26 eq mM à 17 cm de profondeur (figure III.11). Cette

valeur reste globalement stable sur le reste de la carotte bien que fluctuant localement. Cette augmentation, très marquée, de l'alcalinité dans les 15 premiers centimètres est là aussi à rapprocher avec la diminution des concentrations en sulfates observée sur cette carotte.

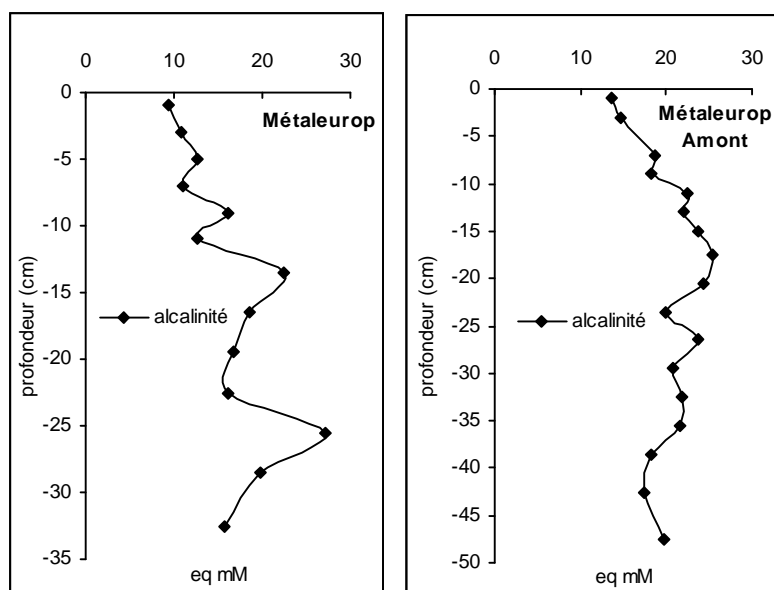


Figure III.11 : Evolution de l'alcalinité en fonction de la profondeur sur les carottes Métaleurop et Métaleurop Amont.

- Les sulfures solides (AVS et CRS)

Les profils en sulfures solides (AVS et CRS) obtenus sur les 3 carottes sont présentés sur la figure III.12. Pour tenter d'obtenir plus d'informations, on peut également essayer de s'intéresser à certains paramètres forçant la diagenèse du soufre : le rapport AVS/CRS, le degré de pyritisation (DOP : degree of pyritization) et le degré de sulfuration (DOS : degree of sulfurization). Ces rapports ont été définis pour mieux cerner les mécanismes complexes de la sulfuration (Gagnon et al., 1995 ; Huerta Diaz et Morse, 1992 ; Huerta Diaz et al., 1993).

$$\frac{AVS}{CRS} = \frac{Fe_{AVS}}{Fe_{CRS}} \quad DOS = \frac{Fe_{CRS} + Fe_{AVS}}{Fe_{CRS} + Fe_{réac}} \quad DOP = \frac{Fe_{CRS}}{Fe_{CRS} + Fe_{réac}}$$

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 molaire.

Ces rapports ont été calculés pour les carottes Métaleuop, Métaleuop Amont et Deulemont sur chaque tranche de sédiment échantillonné. L'évolution de ces trois rapports avec la profondeur pour chacune de ces carottes est présentée sur la figure III.13.

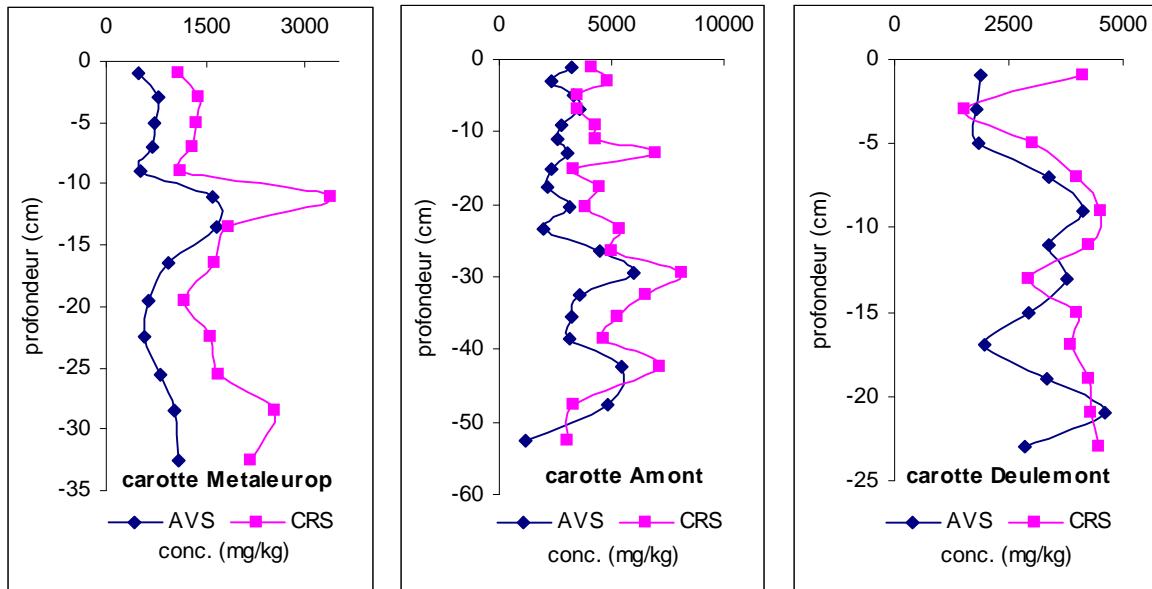


Figure III.12 : Evolution des teneurs en sulfures particuliers (AVS et CRS) en fonction de la profondeur dans les carottes Métaleuop, Métaleuop Amont et Deulemont.

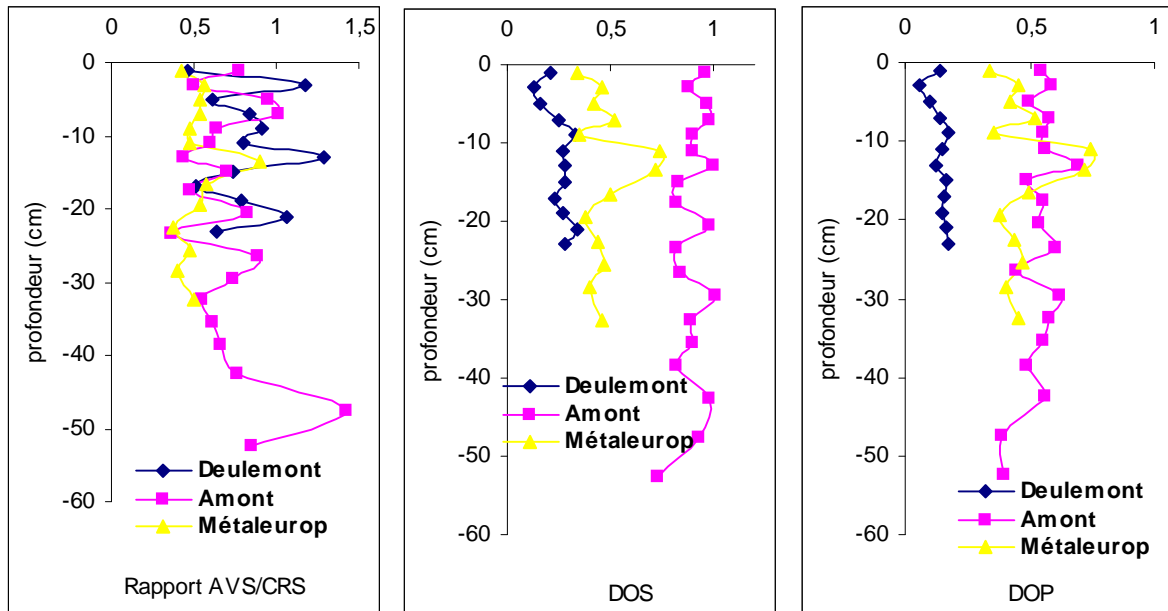


Figure III.13 : Evolution du rapport AVS/CRS, du DOS et du DOP en fonction de la profondeur dans les carottes Métaleuop, Métaleuop Amont et Deulemont.

Les profils en AVS et CRS sur la carotte Métaleurop sont très fortement corrélés. Il faut remarquer que ces teneurs en AVS et CRS restent assez constantes sur l'ensemble de la carotte (de l'ordre de 800 mg/kg pour les AVS et 1800 mg/kg pour les CRS) avec toutefois une augmentation remarquable et simultanée des concentrations en sulfures particuliers aux alentours de -12 cm. Cependant, cette augmentation ne semble pas corrélée avec une diminution des concentrations en fer dissous ou en sulfates comme on pourrait logiquement le penser. Il faut noter que les concentrations les plus faibles à la fois pour les AVS et CRS sont observées en surface du sédiment avec des valeurs mesurées relativement faibles, respectivement de 500 et 1200 mg/kg, probablement liées à l'instauration progressive de l'anoxie sur cette carotte.

Les profils en sulfures particuliers, AVS et CRS, sur la carotte Metaleurop Amont montrent également une évolution assez semblable caractérisée notamment par une augmentation des teneurs aux environs de -30 et -42 cm qui correspond avec la baisse observée des concentrations en fer dissous à ces profondeurs. De manière générale, on peut également constater que sur le profil AVS, les teneurs les plus faibles, de l'ordre de 3500 mg/kg, sont observées sur les 25 premiers cm de la carotte mais elles restent cependant beaucoup plus élevées que celles mesurées sur la carotte Métaleurop, différence qui pourrait s'expliquer par une anoxie plus marquée dans le sédiment de la carotte Amont permettant une meilleure production de sulfures et également une meilleure stabilité des AVS. Ceci d'ailleurs semble être confirmé par l'évolution du rapport AVS/CRS et du DOS : en effet, les fortes valeurs calculées (de l'ordre de 0,8) pour le rapport AVS/CRS suggèrent finalement une faible conversion des sulfures de fer amorphes et ceci au dépend des CRS probablement grâce aux faibles valeurs de potentiel existant dans ce sédiment. D'autre part, les valeurs élevées du DOS suggèrent également une sulfuration intense au niveau de ce sédiment.

Sur la carotte Deulemont, on retrouve également ce type de profil pour les AVS avec des valeurs de l'ordre de 2000 mg/kg en surface du sédiment puis une augmentation assez forte jusque 4500 mg/kg à 10 cm de profondeur. Les concentrations élevées en sulfures peuvent également s'expliquer par les faibles valeurs de potentiel d'oxydoréduction mesurées sur cette carotte (-450 mV à -1 cm) témoin de l'instauration rapide d'une anoxie marquée dans ce sédiment favorisant la production de sulfures dès l'interface. Il faut toutefois noter sur cette carotte des valeurs de DOS relativement faibles et assez homogènes sur l'ensemble de la carotte (de l'ordre de 0,2) suggérant une mauvaise réduction des sulfates et/ou une

disponibilité en fer II assez réduite. Ces hypothèses sembleraient correspondre avec les profils de sulfates et de fer dissous observés précédemment sur cette carotte et laisseraient supposer finalement une activité bactérienne peu intense dans ce sédiment.

- *Le Carbone Organique Particulaire (COP)*

De manière générale, les teneurs en carbone organique mesurées, et relatives à la quantité de matière organique, présentent assez peu de variations avec la profondeur (figure III.14). Les concentrations sur l'ensemble des deux carottes sont de l'ordre de 40 g C/kg de sédiment et la majorité des fluctuations observées localement sont certainement attribuables aux variations granulométriques du sédiment.

On peut cependant s'interroger sur les profils obtenus. En effet, en réponse aux processus de dégradation de la matière organique mis en évidence précédemment, on devrait observer une diminution des teneurs en carbone organique en fonction de la profondeur ce qui ne semble pas être le cas ici. Cela ne signifie pas pour autant qu'il n'existe pas une activité diagénétique dans ces sédiments : on peut très bien considérer que la matière organique biodégradable se retrouve largement en excès et que la partie consommée ne représente qu'une petite fraction par rapport aux teneurs totales.

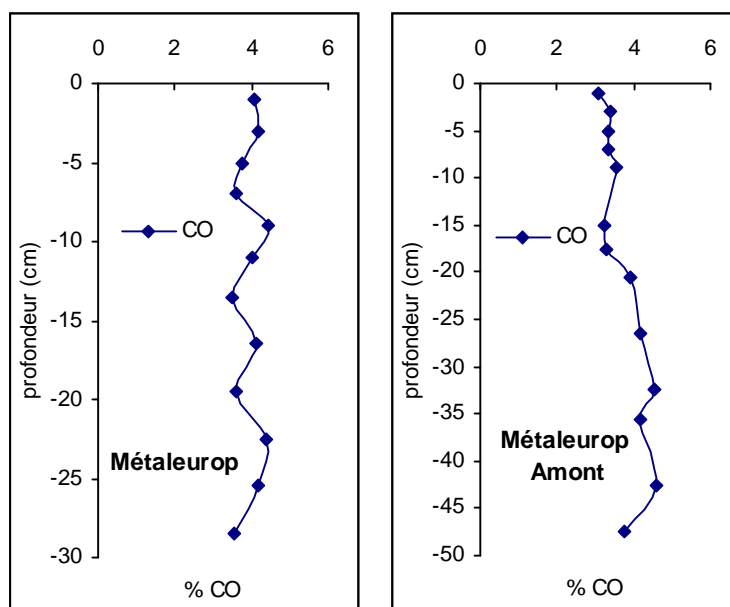


Figure III.14 : Evolution des teneurs en carbone organique particulaire en fonction de la profondeur dans les carottes Métaleurop, Métaleurop Amont.

4) Déploiement des sondes DET et DGT sur le site de Deulemont

La troisième carotte prélevée à Deulemont a été utilisée pour réaliser des profils de métaux à haute résolution spatiale grâce aux techniques de diffusion sur gel DET et DGT. De manière générale, les profils DET obtenus pour les métaux (Mn, Cu, Pb, Ni) (figure III.15) sont en accord avec les profils obtenus par centrifugation (figures III.6 et III.9) même si l'on observe tout de même des concentrations légèrement supérieures avec la technique DET. Par contre, le profil DET du fer montre des concentrations plus élevées que celles mesurées par la technique de centrifugation. Ce phénomène, déjà observé sur les autres sites par les deux laboratoires et évoqué dans le second chapitre, demandera à être étudié plus en détails à l'avenir.

Quant aux profils DGT (figure III.16), on observe des teneurs plus faibles que pour les DET. Ceci est relativement cohérent dans la mesure où les DGT ne permettent d'accéder qu'à la fraction labile alors que les DET permettent d'accéder à la fraction totale dissoute. On observe généralement des variations similaires entre les profils DET et DGT pour les éléments Mn, Fe et Ni.

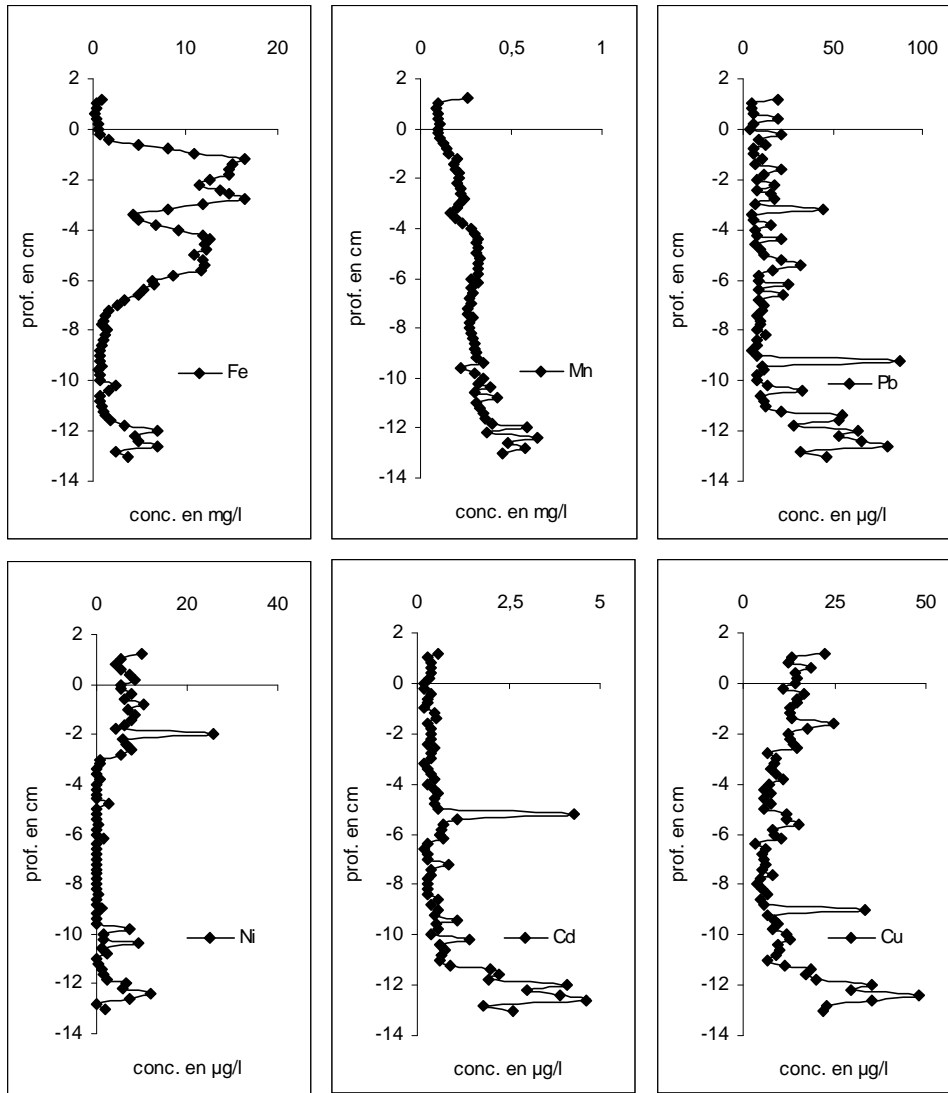


Figure III.15 : Profils de concentrations en Fe, Mn, Pb, Ni, Cd et Cu dans les eaux interstitielles de la Deule obtenus par la technique DET (site de Deulemont).

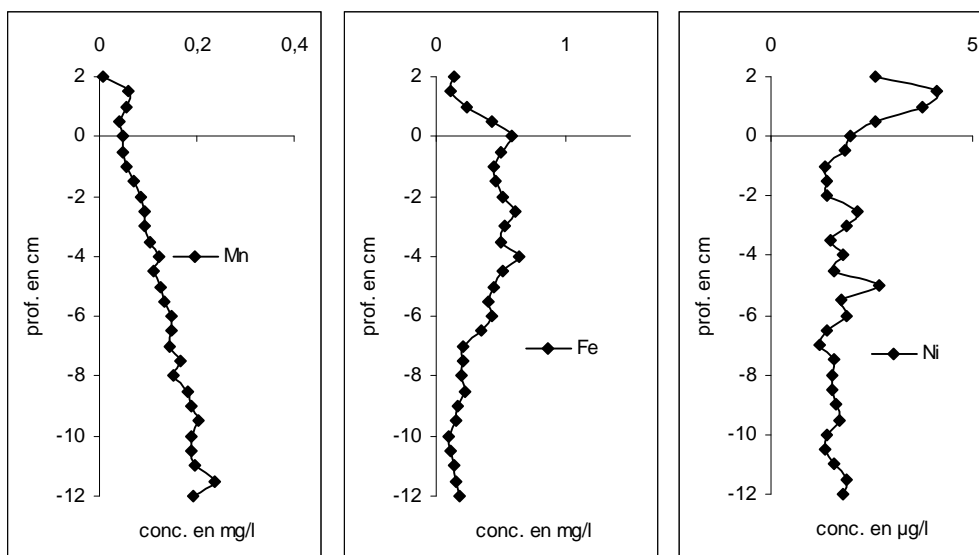


Figure III.16 : Profils de concentration en Mn, Fe et Ni dans les eaux interstitielles de la Deule obtenus par la technique DGT (site de Deulemont).

B) REMOBILISATION DES METAUX CONTENUS DANS LES SCORIES ET LES SEDIMENTS POLLUES DE LA ZONE METALEUROP (NORD DE LA FRANCE)

(Vdovic et al., 2006)

La remobilisation des métaux toxiques contenus dans les sols aux alentours de l'usine Metaleurop a déjà été étudiée par Sobanska et al. (2000) et Sterckeman et al. (2000). Les retombées atmosphériques et la pollution de l'air ont également été étudiées par Sobanska et al. (1999). Cependant, la remobilisation de ces métaux dans les scories et les sédiments du canal situé à proximité de l'usine a encore été assez peu étudiée (Isaure et al., 2002).

Selon les conditions physico-chimiques (pH et oxygène), les sédiments pourraient agir soit comme un puits pour tous ces polluants ou au contraire devenir une source. En particulier, quand le sédiment est soumis à des remises en suspension, l'apport d'oxygène dans le milieu, qui va entraîner un changement dans les conditions physico-chimiques, peut aussi changer le comportement de nombreux métaux (Astrom, 1998 ; Standing et al., 2002 ; Davranche et al., 2003).

Les sédiments du canal de la Deûle sont régulièrement dragués pour maintenir une bonne navigabilité à tous les bateaux empruntant ce cours d'eau. Le matériel ainsi retiré est souvent déposé le long des berges ou sur les sols agricoles environnants et est ainsi soumis à des changements de conditions physico-chimiques. De plus, le passage très fréquent de péniches génère une remise en suspension très importante du sédiment qui va se retrouver exposé à des conditions différentes de celles existant dans le milieu sédimentaire. L'une des approches pour comprendre et mettre en évidence les mécanismes d'interaction entre les sédiments et/ou les scories avec le milieu aquatique est de réaliser des expériences au laboratoire dans un réacteur au sein duquel est introduit le matériel particulaire en présence d'eau. Un suivi cinétique est alors entrepris sous atmosphère contrôlée pour suivre l'évolution des métaux libérés ou piégés par les sédiments.

1) Prélèvement et traitement des échantillons

Les sédiments, les particules et l'eau utilisés dans cette étude ont été prélevés dans le canal de la rivière Deûle près de la ville de Dourges approximativement à 2,5 km au sud de l'usine Metaleurop (figure I.10, p.20). Les sédiments ont été prélevés avec une benne de type Van

Veen et mis dans un sac plastique fermé hermétiquement afin de prévenir toute oxydation des composés réduits. Au laboratoire, le sédiment a été homogénéisé et divisé en plusieurs sous échantillons sous atmosphère inerte en sac à gants et conservé au réfrigérateur à 4°C jusqu'à utilisation. Le sédiment humide a été utilisé pour les expériences de remobilisation et les analyses granulométriques. Pour le reste des analyses (digestion acide), le sédiment a été séché sous une hotte à flux laminaire et à température ambiante.

Une partie du sédiment a été centrifugée et l'eau surnageante filtrée à 0,45 µm (filtres en acétate de cellulose, Alltech) sous atmosphère inerte afin de récupérer des échantillons d'eau interstitielle. Ces échantillons ont été ensuite immédiatement acidifiés avec quelques gouttes d'acide nitrique ultra pur.

Les matières en suspension ont été isolées des échantillons d'eau par centrifugation de 100 mL d'eau du canal. Le matériel ainsi collecté a été séché à température ambiante sous une hotte à flux laminaire.

L'eau de rivière a été prélevée à l'aide d'une bouteille Niskin, préalablement rincée avec une solution d'acide nitrique diluée. L'eau utilisée pour les expériences de remobilisation a été conservée dans des flacons en polyéthylène, filtrée à 0,45 µm (Alltech, acétate de cellulose) et utilisée immédiatement sans aucun traitement. De plus, pour chaque série d'expériences, de l'eau de rivière a été à chaque fois fraîchement prélevée afin d'éviter le développement des micro-organismes ainsi que l'oxydation du sédiment pendant le stockage.

Enfin, les scories utilisées pour ces expériences ont été prélevées à partir des déchets déposés près de l'usine, mises dans des flacons en plastique et manipulées avec beaucoup de précautions étant donné le caractère toxique de ce matériel.

2) Caractérisation du matériel

Sédiments, particules en suspension et eaux - Ils ont été caractérisés par plusieurs méthodes : la répartition des tailles des particules a été réalisée par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000) ; la composition minérale a été déterminée par diffraction RX (Philips PW 1729) ; l'analyse quantitative des carbonates a été réalisée par la technique volumétrique (Jobstreibizer, 1971) ; la matière organique (MO) contenue dans ces échantillons a été déterminée grâce à un analyseur élémentaire (LECO CHNS-932) ; enfin, les concentrations totales en éléments (Ca, Al, Si, Mg, Na, Mn, Fe, Sr, Cd, Cu, Cr, Pb et Zn) ont été mesurées

par ICP-AES et par ICP-MS directement dans l'eau filtrée et dans les solutions issues des attaques totales du sédiment et des particules (voir chapitre II).

Les sédiments de la Deûle près de l'usine Métaleurop sont principalement constitués de vase et de sable fin avec présence de calcite, quartz, feldspath, illite, smectite et aussi de kaolinite (tableau III.3).

Echantillon	Caractérisation granulométrique			% C organique	% carbonates	Composition minéralogique
	% sable	% vase	% argile			
Sédiment	36	62	2	6	20	calcite, quartz, feldspars, illite, smectite, kaolinite
Matières en suspension	-	-	-	10	32	

Tableau III.3 : Caractérisation granulométrique et composition minéralogique des sédiments et des matières en suspension.

Les teneurs en carbone organique particulaire sont de l'ordre de 6 %. Les particules en suspension montrent la même composition minérale bien que l'on observe des teneurs plus élevées en carbone organique particulaire. Il semble donc qu'en dépit de la remise en suspension constante du sédiment de surface et du haut niveau de pollution ($Pb^{2+}_{diss} > 50$ nmol/L près de l'usine Métaleurop), les microorganismes soient néanmoins capables d'oxyder efficacement la matière organique présente dans les sédiments. La caractérisation des tailles des particules en suspension n'a pas été reportée dans le tableau III.3 étant donné les constantes remises en suspension des sédiments liées au trafic fluvial particulièrement élevé sur ce canal.

L'analyse des métaux lourds dans le sédiment, la matière en suspension et l'eau (tableau III.4) a révélé des teneurs très élevées en plomb, zinc, cadmium et cuivre. Leurs concentrations dans les sédiments et les MES sont respectivement et approximativement 300, 50, 800 et 15 fois plus élevées que les valeurs de référence de l'Agence de l'Eau (1997). Une plus grande attention sera donc portée sur ces éléments au cours de l'analyse des résultats.

Notons que les concentrations en métaux trouvées dans ces sédiments sont en accord avec celles issues des sédiments prélevés lors de la campagne de prospection en amont et en aval de l'entreprise Métaleurop (voir Chapitre III, partie A).

Echantillon	Al	Fe	Ca	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu	Cr
Sédiment (mg/kg)	37000	20000	38000	460	3800	7300	480	280	89
MES (mg/kg)	41000	22000	65000	780	4500	6000	390	330	120
Ref. sed. (mg/kg)	-	10000	-	250	75	20	0,5	20	25
Eau de rivière (mg/L)	0,46	0,01	100	0,011	0,015	0,021	0,003	0,002	0,0001
Eau interstitielle (mg/L)	0,08	0,28	250	0,16	0,017	0,012	0,0001	0,001	≤0,0006

Tableau III.4 : Concentrations moyennes en Al, Fe, Ca, Mn, Zn, Pb, Cd, Cu et Cr mesurées dans les sédiments et les MES (exprimées en ppm) et dans l'eau du canal de la Deûle (exprimées en mg/L) à environ 2,5 km en aval de l'usine Métaleurop. Les valeurs de référence (notées ref. sed.) données par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour le Fe, Mn, Zn, Pb, Cd, Cu et Cr dans le cas des sédiments non contaminés sont également présentées.

Scories - La composition des scories a déjà été reportée en détail par différents auteurs (Sobanska et al., 1999 ; Sobanska et al., 2000 ; Isaure et al., 2001 ; Deneele, 2002). Dans cette étude, la composition chimique des scories a été déterminée par ICP-AES et ICP-MS après dissolution des scories dans une solution d'HCl 1M pendant 7 jours. De plus, durant cette attaque acide, plusieurs sous-échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps différents afin de suivre l'étape de dissolution. Le but principal de cette expérience était d'étudier le taux de remobilisation des métaux contenus dans les scories dans des conditions acides afin d'obtenir des informations sur la toxicité de ces particules (par exemple si le sédiment contenant les scories est dispersé sur un sol acide ou encore si ce sédiment entre en contact avec le système digestif acide des organismes vivants).

La répartition en taille des scories, obtenue par tamisage, montre qu'environ 95 % des scories ont des diamètres supérieurs à 0,25 mm (voir tableau III.5) et constituent donc des grosses particules par rapport à celles présentes dans les sédiments du canal de la Deûle.

Taille / mm	% en masse
1-2	40
0,5 -1	35
0,25 - 0,5	20
0,063 - 0,25	5

Tableau III.5 : Répartition en taille des scories issues de l'usine Métaleurop.

Les principaux éléments constitutifs des scories obtenus après attaque avec la solution d'HCl 1M pendant une semaine sont présentés dans le tableau III.6. L'augmentation des concentrations avec le temps ainsi que la perte de masse y sont également présentées.

A partir des données du tableau III.6, il apparaît évident que les scories sont facilement dissoutes en milieu acide puisque pratiquement la moitié du matériel est solubilisée après seulement 5 minutes de contact avec l'acide et plus de 95 % des particules ont disparu après une journée d'attaque.

Temps	Al	Fe	Ca	Si	Mn	Zn	Pb	Cd	Cu	Cr	Perte masse
unités	g/kg							mg/kg			%
5 min	6,5	86	100	69	0,32	44	18	2	120	45	49
30 min	9,0	110	140	93	4,5	52	20	4	250	57	81
2 hrs	10	130	160	110	5,2	57	21	4	380	67	86
1 jour	11	140	160	110	5,5	59	21	4	490	77	96
7 jours	11	150	160	110	5,6	59	22	5	640	89	98

Tableau III.6 : concentrations en Al, Fe, Ca, Si, Mn, Zn, Pb, Cd, Cu et Cr exprimées en g ou mg par kg de scories attaquées avec la solution d'HCl 1M après différents temps de séjour des scories dans la solution.

Finalement, nous avons obtenu la dissolution à 98 % des scories au bout d'une semaine ce qui nous a permis de déterminer leur composition par analyses en ICP-AES et ICP-MS. Des concentrations élevées de Ca, Fe et Si ont été observées provenant des agents utilisés lors du procédé de fabrication (Sobanska et al., 1999 ; Sobanska et al., 2000). Des concentrations

également très élevées de plomb et de zinc ont été mesurées, ce qui est normal étant donné que les minerais de ces deux éléments sont les matières premières des procédés de fabrication. Enfin, les concentrations des autres métaux toxiques (Cu, Cr...) sont également assez élevées en raison de leur présence dans les minerais d'origine.

Les résultats obtenus lors cette expérience indiquent clairement que les métaux toxiques présents en fortes concentrations dans les scories sont très largement "bio-disponibles" puisqu'ils sont facilement dissous dans une solution d'HCl 1M, qui est l'un des réactifs les plus utilisés pour fournir des informations sur la toxicité des métaux vis-à-vis des organismes vivants (Di Toro et al., 1990 ; Ankley et al., 1993).

3) Expériences de remobilisation

Les expériences de remobilisation ont été réalisées dans un réacteur en polyéthylène de 10 L (Nalgène) avec un agitateur Téflon® (Figure III.17).

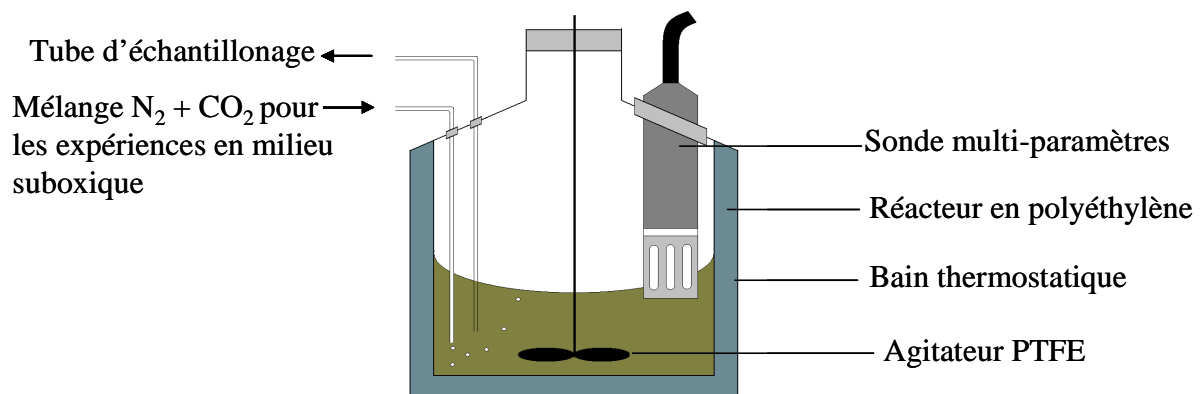


Figure III.17 : schéma du montage.

Pour ces expériences, 40 g d'échantillon solide ont été dispersés dans 4 L d'eau fraîchement prélevées dans la rivière Deûle (de larges volumes d'eau ont été utilisés pour éviter les corrections de volume et minimiser les effets d'adsorption sur les parois du réacteur). La température de l'eau a été gardée à 16°C (qui est la température moyenne mesurée dans cette rivière pendant le printemps) grâce à un système de refroidissement. Pour mesurer simultanément et en continu les paramètres physico-chimiques, des électrodes de pH et potentiel (Mettler, Toledo) ainsi qu'une électrode à oxygène (WTW oxi340) ont été plongées

dans le réacteur. Deux tubes en Téflon[®] ont également été connectés au réacteur, l'un pour introduire l'azote et l'autre pour permettre l'échantillonnage.

Les expériences de remobilisation ont été réalisées pour différents cas :

- a) scories + eau de rivière ;
- b) sédiment + eau de rivière ;
- c) scories + sédiment + eau de rivière.

De plus, pour chacun de ces cas, les expériences ont été menées à la fois en milieu oxygène et suboxygène. Pour les expériences réalisées en milieu suboxygène, un mélange gazeux N₂ et CO₂ a été introduit dans le réacteur. L'azote a été utilisé pour éliminer l'oxygène présent initialement dans l'eau afin d'approcher des teneurs réelles à l'interface eau/sédiment dans le canal de la Deûle. En effet, des profils d'oxygène ont été réalisés *in situ*. La concentration en oxygène dissous reste plutôt constante dans l'ensemble de la colonne d'eau (8,5-9,0 mg/L) mais diminue ensuite très fortement à l'interface eau/sédiment (< 0,1 mg/L). Cependant, quand le sédiment est remis en suspension dans la rivière, la stricte anoxie n'est jamais atteinte et il semble alors plus réaliste de réaliser ces expériences avec de faibles teneurs en oxygène.

En dehors de l'apport en azote destiné à contrôler l'oxygène présent dans le réacteur, de petites quantités de CO₂ ont également été mélangées dans le réacteur afin de réguler le pH qui a tendance à augmenter jusque pH ~10 si l'azote seul est utilisé.

Enfin, pour éviter toute évaporation pendant les expériences, le mélange gazeux était préalablement humidifié par passage à travers un barboteur contenant de l'eau Milli-Q.

Etant donné que des expériences préliminaires avaient montré que l'évolution majeure des concentrations métalliques avait lieu sous 48 h, les expériences de remobilisation détaillées dans ce travail ont été réalisées sur 2 jours durant lesquels les valeurs des paramètres suivants ont été relevées : pH, O₂ et Eh. Des échantillons de 10 mL pour l'analyse des éléments (Ca, Al, Si, Mg, Na, Mn, Fe, Sr, Pb, Zn, Cd, Cr et Cu) ont été prélevés à différents intervalles de temps (2, 5, 15, 30 min ; 1, 2, 4, 8, 24, 48 h), filtrés et acidifiés avec de l'acide nitrique ultrapur. Plusieurs échantillons ont également été prélevés pour mesurer l'alcalinité, les phosphates, les sulfates et les chlorures.

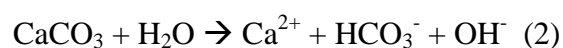
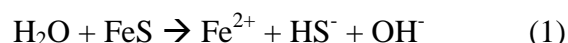
a) Remobilisation des métaux contenus dans les scories

Ces expériences de remobilisation ont été réalisées pendant 48 heures à l'air ($7,8 < [O_2] < 9,5$ mg/L et $214 < E_h < 287$ mV vs Ag/AgCl) et en milieu suboxique ($1,7 < [O_2] < 2,5$ mg/L et $31 < E_h < 130$ mV vs Ag/AgCl) en utilisant de l'eau du canal fraîchement prélevée comme décrit dans le paragraphe précédent.

Temps (min)	pH		O ₂ (mg/L)		E _h (mV vs Ag/AgCl)		alcalinité (mmol/L)	
	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique
0	8,32	8,27	8,7	2,2	259	47	5,1	4,2
2	8,28	8,27	9,5	1,7	262	31	5,2	4,4
5	8,41	8,27	8,6	1,8	251	35	5,1	4,0
15	8,47	8,28	8,3	1,8	237	48	5,1	3,6
30	8,49	8,33	8,5	1,8	214	51	5,1	4,4
60	8,50	8,34	9,0	1,9	267	53	5,5	3,6
120	8,54	8,38	8,6	1,9	267	57	5,1	4,6
240	8,59	8,36	8,2	1,9	282	57	4,9	4,7
480	8,65	8,49	7,8	2,0	285	30	5,0	4,9
1440	8,65	8,63	9,0	1,8	281	107	5,1	4,3
2880	8,38	8,70	8,2	2,3	287	130	4,5	5,0

Tableau III.7 : Evolution du pH, du potentiel, de l'alcalinité et de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps de remobilisation (expériences avec scories seules).

Une lente augmentation du pH (tableau III.7) a été observée lors de ces expériences (pH = 8,3–8,7), probablement due à une dissolution partielle des scories qui provoque alors une libération d'ions hydroxydes. On pourrait avoir ainsi par exemple :



Cependant, il faut noter que les valeurs d'alcalinité ne montrent pas de telles variations pendant les expériences ($[Alc]_{O_2} = 5,1 \pm 0,3$ mmol/L et $[Alc]_{N_2} = 4,3 \pm 0,5$ mmol/L).

Les profils de remobilisation des sulfates et des chlorures présentent des variations très comparables (figure III.18 a-d) : on observe en effet une augmentation rapide mais limitée des concentrations dès l'introduction des scories dans le réacteur principalement pour l'expérience réalisée sous oxygène. Cela semblerait indiquer que les réactions de libération de ces anions sont étroitement liées aux surfaces des particules. Après cette augmentation initiale, les concentrations sont restées relativement constantes jusqu'à la fin des expériences.

Le comportement des phosphates (figure III.18 e-f), bien que similaire pour les deux expériences (sous oxygène et sous azote), est totalement différent de celui des sulfates et des chlorures. On observe une diminution brutale au début qui est suivie par une lente diminution jusqu'à la fin de l'expérience. La diminution des concentrations en phosphates avec le temps, et particulièrement au début des expériences, suggère une adsorption sur les particules, en particulier les oxydes et hydroxydes de fer et/ou une précipitation de phosphates avec certains métaux.

Les résultats des analyses des métaux ont montré que les teneurs en Ca, Al, Mn, Si, Mg, Na et Sr (initialement présents dans l'eau de la rivière à des concentrations respectivement de l'ordre de 2520 $\mu\text{mol/L}$, 17 $\mu\text{mol/L}$, 0,48 $\mu\text{mol/L}$, 120 $\mu\text{mol/L}$, 290 $\mu\text{mol/L}$, 250 $\mu\text{mol/L}$ et 4,5 $\mu\text{mol/L}$) sont restées relativement constantes pendant toute la durée des expériences, que ce soit en milieu oxique ou suboxique (données regroupées en annexe). Cela semble indiquer que les scories ne relarguent pas ces éléments dans l'eau.

Par contre, le comportement du fer est complètement différent (figure III.19-a). On remarque tout d'abord, pour l'expérience réalisée sous oxygène, une faible diminution des concentrations probablement due à l'ajout de scories qui a alors généré de nouveaux sites d'adsorption pour le fer.

En milieu suboxique, les profils de remobilisation sont cependant un peu différents. En effet, on observe un maximum important en fer dissous en début d'expérience probablement dû à un relargage de fer à la surface des scories. Cette dissolution peut être due à la solubilité de certains sulfures de fer comme la pyrrhotite (Fe_{1-x}S) et/ou la mackinawite (FeS_{1-x}), présents dans les scories (Deneele, 2002) lorsque la concentration en oxygène est relativement faible. La diminution des concentrations en fer qui a suivi est probablement liée à l'oxydation de Fe(II) en Fe(III), qui s'adsorbe sur les scories ou précipite sous forme d'hydroxydes.

Concernant Pb, Zn, Cd et Cu (figure III.19), les variations sont surtout visibles pour le plomb et le cuivre et dans une moindre mesure pour le zinc et le cadmium. Les concentrations en plomb passent de 0,145 $\mu\text{mol/L}$ (valeur initiale dans l'eau de la rivière) à 4,35 $\mu\text{mol/L}$ sous atmosphère d'oxygène et 2,42 $\mu\text{mol/L}$ en milieu suboxique. Les concentrations en cuivre sont quant à elle très faibles initialement (environ 0,08 $\mu\text{mol/L}$) dans l'eau du canal pour augmenter ensuite avec le temps jusqu'à 0,47 $\mu\text{mol/L}$ sous oxygène et 0,16 $\mu\text{mol/L}$ sous azote. L'augmentation des concentrations en zinc est beaucoup plus faible, de 0,92 $\mu\text{mol/L}$ à 2,3 $\mu\text{mol/L}$ sous oxygène et 3,8 $\mu\text{mol/L}$ pour l'expérience sous azote. Enfin, les concentrations en cadmium sont assez faibles (0,027 $\mu\text{mol/L}$ sous oxygène et 0,089 $\mu\text{mol/L}$ sous azote) et n'ont que très légèrement diminué pendant les deux expériences.

Les résultats obtenus lors de ces deux expériences montrent clairement que les scories en contact avec l'eau de la rivière relargent des quantités significatives de plomb, de zinc et de cuivre en dépit de conditions défavorables pour la stabilité des espèces métalliques dissoutes (les valeurs de pH étaient assez élevées pendant les expériences et comprises entre 8,3 et 8,7). La remobilisation du plomb et du cuivre était nettement plus significative en milieu oxique alors que celle du zinc a été plus nette en l'absence d'oxygène.

Enfin, on observe de faibles variations pour le cadmium, étant donné les concentrations relativement élevées dans les sédiments de la Deûle, il est assez surprenant de ne pas avoir de cadmium relargué par les scories. Il peut y avoir cependant plusieurs hypothèses pour expliquer un tel comportement : (i) Cd pourrait être relargué des scories pendant les périodes où le pH de l'eau de la Deûle est plus faible ; (ii) le cadmium pourrait provenir au moins en partie d'une autre source par exemple d'un autre type de scories puisque les scories utilisées pour ces expériences ne sont pas les seuls déchets rejetés par l'usine et/ou enfin (iii) le niveau élevé de Cd dans le sédiment pourrait provenir d'une érosion des sols environnants ou des poussières émises par l'usine.

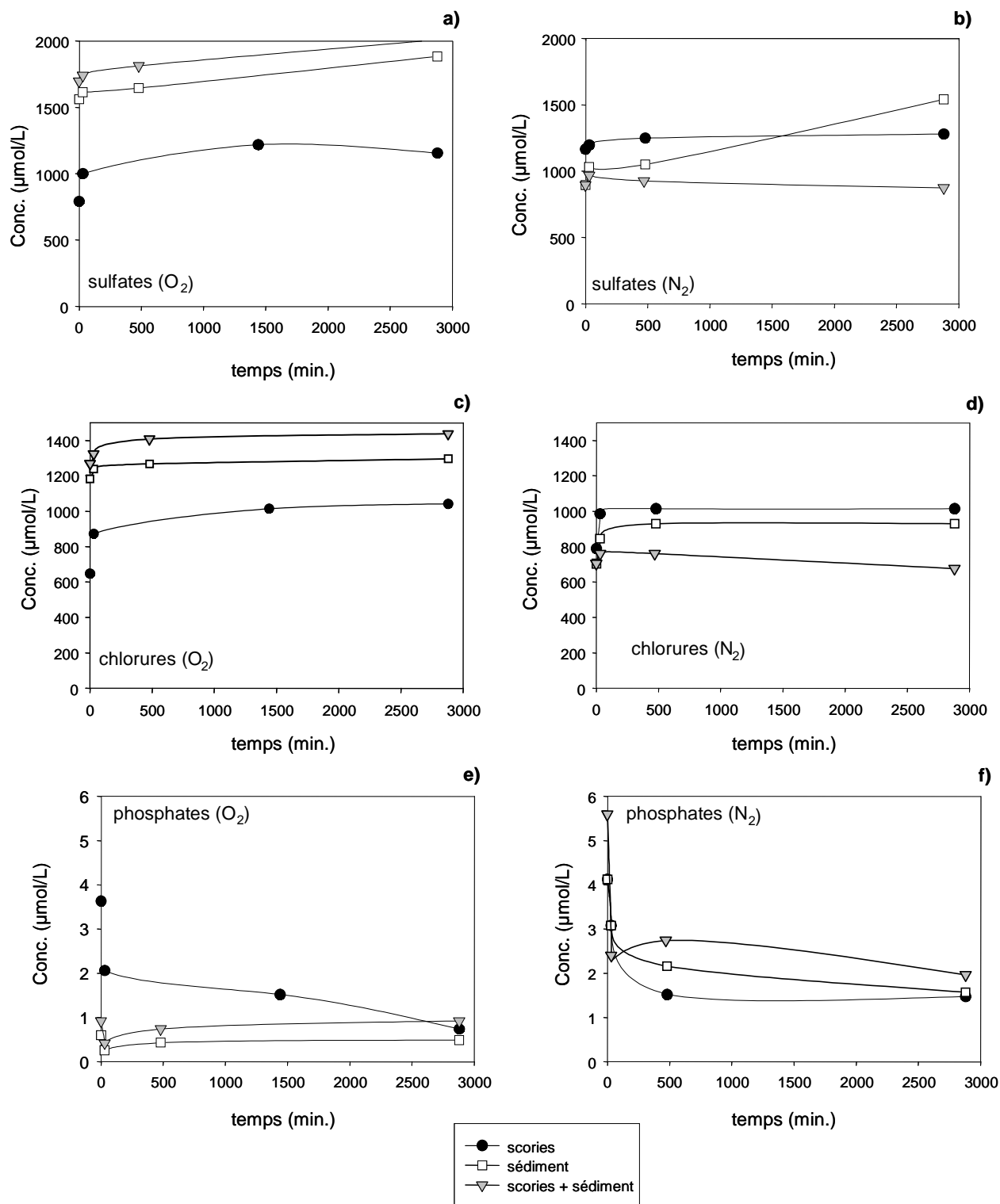


Figure III.18 : Evolution des concentrations en sulfate (a,b), chlorure (c,d) et phosphate (e,f) en fonction du temps pour les 3 séries d'expériences (scories seules, sédiment seul et mélange scories+sédiment).

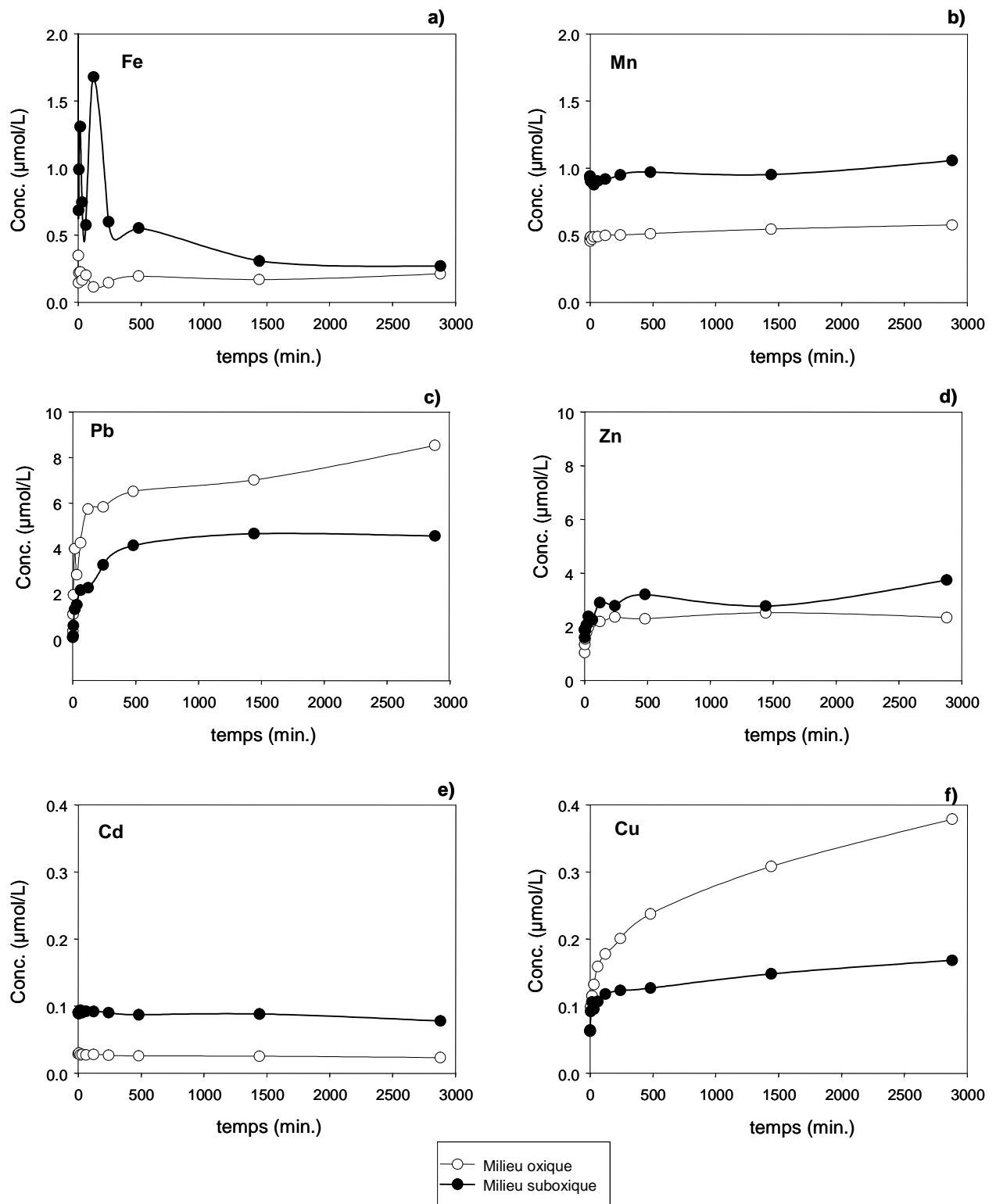


Figure III.19 : Evolution des concentrations en Fe (a), Mn (b), Pb (c), Zn (d), Cd (e) et Cu (f) en fonction du temps lors des expériences de remobilisation avec les scories seules.

b) Remobilisation des métaux contenus dans le sédiment

Les paramètres physico-chimiques (E_h, pH, O₂ et alcalinité) ont été suivis comme indiqué pour la série d'expériences précédente. La principale différence est le comportement du potentiel d'oxydoréduction : l'introduction de 10 g/L de sédiment anoxique a changé de manière significative le potentiel de la solution (tableau III.8). Une diminution rapide (de 130 mV sous O₂ et 250 mV sous N₂) a été observée dans les cinq premières minutes, suivie par une lente augmentation jusqu'à la fin des expériences.

Temps (min)	pH		O ₂ (mg/L)		E _h (mV vs Ag/AgCl)		alcalinité (mmol/L)	
	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique
0	8,09	8,04	11,5	0,8	196	198	4,8	4,9
2	8,12	8,03	9,7	2,1	67	-18	4,7	4,4
5	8,18	8,23	8,6	2,3	79	-49	4,7	4,7
15	8,19	8,29	9,2	2,0	105	-23	4,4	4,8
30	8,20	8,29	8,8	2,2	132	-7	4,5	4,5
60	8,25	8,29	8,8	2,8	166	26	4,6	4,0
120	8,34	8,33	8,3	1,4	200	29	4,6	4,2
240	8,35	8,41	8,2	0,4	192	-44	4,5	4,5
480	8,42	8,47	8,0	0,8	196	24	4,2	4,2
1440	8,52	8,29	7,4	1,8	201	146	4,4	4,2
2880	8,55	8,45	6,8	0,9	196	137	4,2	4,5

Tableau III.8 : Evolution du pH, du potentiel redox, de l'alcalinité et des concentrations en oxygène en fonction du temps de remobilisation (expériences de remobilisation, sédiment seul).

Le profil de remobilisation des chlorures et des sulfates est similaire à celui observé précédemment (figure III.18 a-d) : on constate une très légère augmentation ou aucun changement par rapport aux concentrations initiales mesurées dans l'eau de la rivière.

L'évolution des concentrations en phosphates est par contre relativement différente en fonction de la présence ou non d'oxygène. En milieu suboxique, les concentrations en phosphates suivent globalement les mêmes variations que celles déjà observées pour la

remobilisation avec les scories seules. En présence d'oxygène, les teneurs en phosphates sont restées relativement faibles et l'appauvrissement observé au début de l'expérience n'est finalement pas aussi important étant donné la faible concentration en phosphates déjà mesurée initialement (0,63 $\mu\text{mol/L}$).

Les éléments qui n'ont pas subi de changements de concentrations durant les expériences avec les scories et qui ne sont pas sensibles aux changements de conditions redox (Ca, Al, Mg, Na, Si et Sr) n'ont pas non plus montré de changements particuliers dans les expériences menées avec les sédiments.

Le comportement du fer n'a pas non plus changé significativement par rapport à ce qui avait déjà été observé avec les scories (figure III.20 a). Un relargage de Fe(II), qui était probablement lié à la dissolution des sulfures, est observé sous atmosphère d'azote alors que seuls des phénomènes d'adsorption et/ou des processus de (co)précipitation ont probablement lieu sous oxygène.

Le manganèse, qui est également sensible aux changements de potentiel redox, est relargué dans les premières minutes de l'expérience. Les concentrations augmentent ainsi quasi instantanément lorsque le sédiment est introduit dans l'eau, d'un facteur 2,7 sous air et d'un facteur 5,5 sous azote indiquant un relargage rapide de manganèse. Ce phénomène peut s'expliquer par une dissolution partielle des carbonates et des sulfures couplée à des teneurs élevées en Mn(II) présentes dans l'eau interstitielle. Par ailleurs, étant donné que Mn^{2+} est plus stable que Fe^{2+} vis-à-vis de l'oxygène, la diminution des teneurs en Mn^{2+} dans l'eau, probablement liée à l'oxydation de Mn(II) en Mn(III) et Mn(IV) et/ou à son adsorption, se fait plus lentement que pour Fe(II). Notons de plus que cette diminution est freinée en milieu suboxique et dépendrait donc fortement de la concentration en oxygène dans le milieu.

Des différences significatives par rapport à l'expérience précédente (scories + eau) sont également à noter dans les cas du plomb et du zinc (figure III.20 c-d). Les concentrations en plomb augmentent, quelle que soit la teneur en oxygène dans le mélange, de la valeur initiale ($\sim 0,1 \mu\text{mol/L}$) à environ $0,25 \mu\text{mol/L}$, mettant en évidence des phénomènes de dissolution/désorption de ce métal mais considérablement plus faibles que ceux qui avaient été observés pour l'expérience avec les scories. Le relargage de Pb peut être le résultat de réactions de désorption du sédiment, de dissolution de phases minérales assez solubles (tels que les sulfures métalliques volatiles ou encore les carbonates) et/ou de désorption/dissolution

à partir de scories qui seraient mélangées avec le sédiment (Deneele, 2002 ; Coston et al., 1995).

Concernant le zinc, la valeur initiale mesurée dans l'eau de la rivière est d'environ 1,5 $\mu\text{mol/L}$. Cette valeur tombe immédiatement à 0,061 $\mu\text{mol/L}$ dès que le sédiment est introduit dans l'eau. Après cette diminution initiale, les concentrations en zinc ont augmenté progressivement indiquant un relargage de zinc en solution même si les concentrations atteintes restent plus faibles que les concentrations initialement mesurées. Ces résultats laissent suggérer que Zn(II) est immédiatement adsorbé par le sédiment. Par ailleurs, la raison pour laquelle le zinc est ensuite relargué de nouveau est sans doute plutôt liée à une dissolution partielle de sulfures réactifs, de carbonates ou des débris de scories.

Le cadmium et le cuivre (figure III.20 e-f) se comportent également de manière assez différente par rapport à ce qui avait déjà été observé avec les scories. Le cadmium, initialement présent à la concentration de 0,16 $\mu\text{mol/L}$ (sous oxygène) et 0,098 $\mu\text{mol/L}$ (sous azote) diminue respectivement jusqu'à 0,12 $\mu\text{mol/L}$ et 0,062 $\mu\text{mol/L}$ dans les deux premières minutes de l'expérience, puis continue à diminuer pour atteindre la valeur d'environ 0,018 $\mu\text{mol/L}$. Le cuivre montre un comportement similaire à celui du cadmium avec globalement une diminution des concentrations. Bien que les concentrations initiales de cadmium et de cuivre soient relativement faibles, ces résultats indiquent une adsorption significative de ces métaux sur les particules sédimentaires.

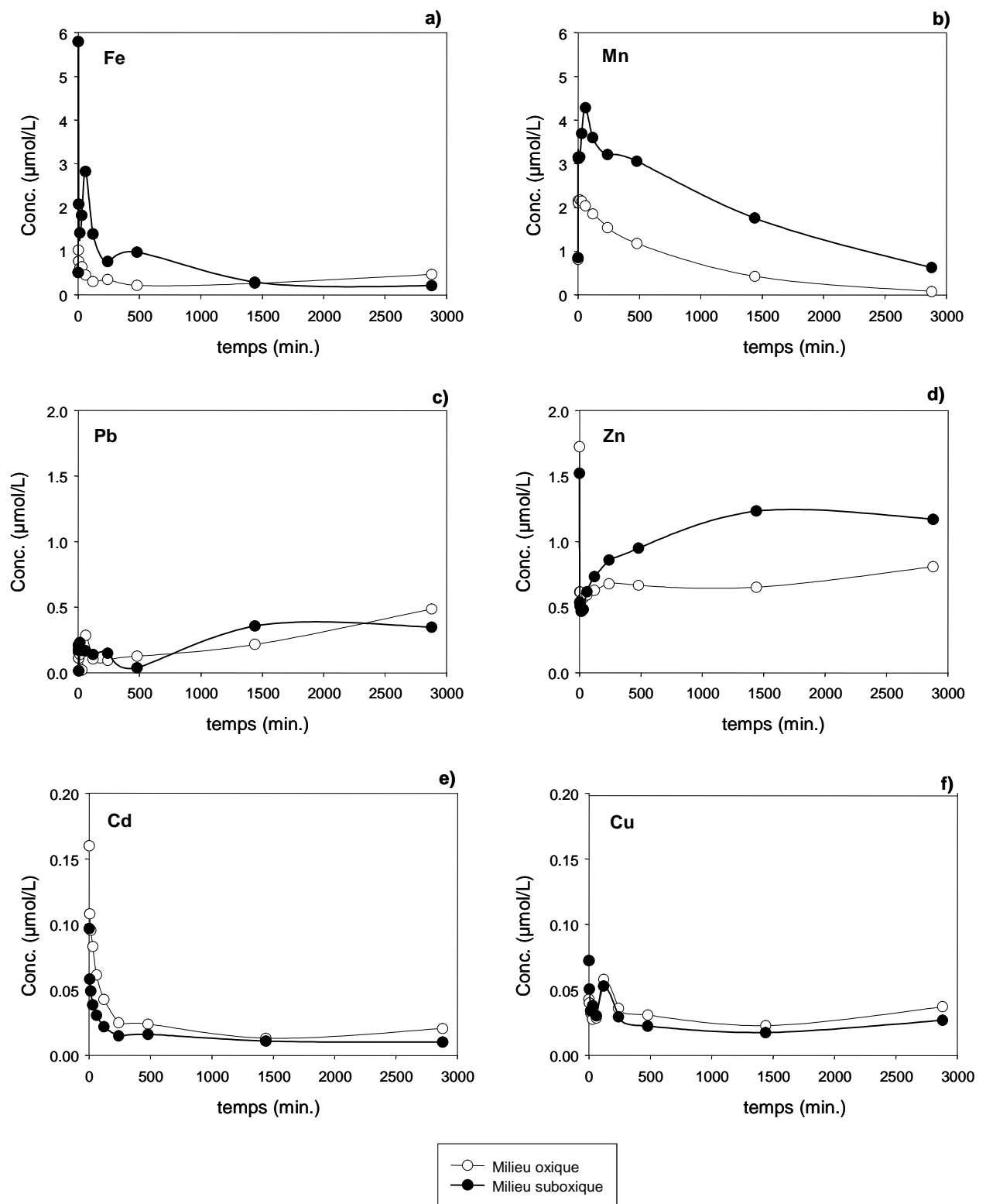


Figure III.20 : Evolution des concentrations en Fe (a), Mn (b), Pb (c), Zn (d), Cd (e) et Cu (f) en fonction du temps lors des expériences de remobilisation avec le sédiment seul.

c) Remobilisation des métaux dans le cas d'un mélange scories-sédiment.

Cette dernière série d'expériences a été réalisée afin de mieux comprendre les interactions entre les scories et les sédiments dans le canal de la Deûle mais également pour estimer la capacité du sédiment à adsorber les polluants métalliques bien que le sédiment soit déjà hautement contaminé.

Les paramètres physico-chimiques, les chlorures, les sulfates, les phosphates et l'alcalinité aussi bien que certains éléments majeurs tels que Al, Ca, Mg, Na, Si et Sr ne montrent pas de différences avec les résultats obtenus lors de la série d'expériences précédente (remobilisation à partir du sédiment). On observe toujours en particulier une forte diminution du potentiel d'oxydoréduction au début de l'expérience lors de l'introduction du sédiment anoxique (tableau III.9).

Temps (min)	pH		O ₂ (mg/L)		E _h (mV vs Ag/AgCl)		alcalinité (mmol/L)	
	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique	oxique	suboxique
0	8,20	8,38	12,5	1,7	294	211	5,2	3,7
2	8,14	8,35	10,1	1,4	97	-36	5,1	5,0
5	8,11	8,32	9,8	1,3	149	-43	5,1	4,0
15	8,05	8,30	9,5	1,2	201	-18	4,9	4,9
30	8,07	8,28	9,0	1,3	191	-47	4,9	4,7
60	8,23	8,29	9,7	0,6	140	-55	5,2	3,9
120	8,21	8,31	9,7	0,6	143	-84	5,0	4,2
240	8,34	8,35	10,5	0,3	160	-115	5,1	4,3
480	8,41	8,36	8,1	0,4	199	-44	5,1	4,5
1440	7,35	8,34	9,0	0,6	198	53	3,9	3,9
2880	7,22	8,35	6,5	0,7	185	124	3,9	4,2

Tableau III.9 : Evolution du pH, du potentiel redox, de l'alcalinité et des concentrations en oxygène en fonction du temps de remobilisation (expériences scories + sédiment).

Les concentrations en fer (figure III.21 a) diminuent progressivement pendant l'expérience menée sous oxygène alors qu'en milieu suboxique, le fer était particulièrement instable au début de l'expérience comme cela avait déjà également été observé précédemment pour les scories et les sédiments.

Le manganèse montre plus ou moins le même comportement (figure III.21 b) que lors des expériences réalisées seulement avec le sédiment. Le manganèse est relargué au début de l'expérience et adsorbé et/ou (co)précipité par la suite. Comme ce métal n'est pas du tout relargué par les scories, ces résultats sont bien liés au comportement de ce métal dans le sédiment.

Ces expériences ont montré aussi plusieurs changements dans le comportement du plomb, du zinc, du cadmium et du cuivre par rapport à ce qui a déjà été observé (figure III.21).

Le cas du plomb (figure III.21 c) est particulièrement intéressant. En effet, les concentrations en plomb augmentent de 0,14 $\mu\text{mol/L}$ (valeur initiale mesurée dans l'eau) jusqu'à 0,72 $\mu\text{mol/L}$ en milieu oxique et 0,19 $\mu\text{mol/L}$ en milieu suboxique. Ces valeurs sont plus élevées que celles mesurées dans le cas de la remobilisation avec du sédiment seul, mais plus faibles que celles mesurées avec les scories seules. Ces résultats indiquent donc clairement la capacité du sédiment à adsorber une partie de l'excès de plomb généré par l'apport des scories, cet effet est plus net lorsque l'on représente le temps à l'aide d'une échelle logarithmique (figure III.22).

Durant la première heure de l'expérience, les concentrations en plomb n'évoluent pas indiquant que le plomb susceptible d'être relargué par les scories est immédiatement adsorbé par les particules sédimentaires présentes. Après cette période, et principalement sous oxygène, le sédiment ne semble plus avoir la capacité d'adsorber l'excès de plomb. Ainsi, le plomb est alors relargué progressivement dans l'eau mais dans des proportions qui restent cependant plus faibles comparées à celles mesurées lors des expériences menées uniquement avec des scories.

L'évolution des concentrations en zinc (figure III.21-d) est globalement comparable à celle observée au cours des expériences précédentes. On observe ainsi tout d'abord une diminution des concentrations en zinc suivie d'une légère augmentation avec le temps. Par contre, on peut constater une différence significative si l'on s'intéresse aux valeurs des concentrations en zinc à la fin des expériences. On remarque en effet que ces valeurs sont plus faibles que celles observées lors des essais de remobilisation avec les scories et plus élevées que celles

mesurées dans le cas du sédiment seul. Cela semble suggérer que, comme pour Pb, le sédiment est capable d'adsorber une certaine quantité de zinc, mais avec tout de même une capacité moins marquée.

Pour le cuivre et le cadmium, on retrouve globalement les mêmes profils de remobilisation que ceux observés pour les expériences précédentes. Les concentrations initiales de 0,078 $\mu\text{mol/L}$ (pour Cd) et 0,055 $\mu\text{mol/L}$ (pour Cu) ont ainsi diminué en 2 heures pour atteindre respectivement 0,016 et 0,035 $\mu\text{mol/L}$. Les valeurs sont restées ensuite constantes jusqu'à la fin des expériences. Ces deux éléments semblent dans tous les cas clairement adsorbés et retenus par le sédiment.

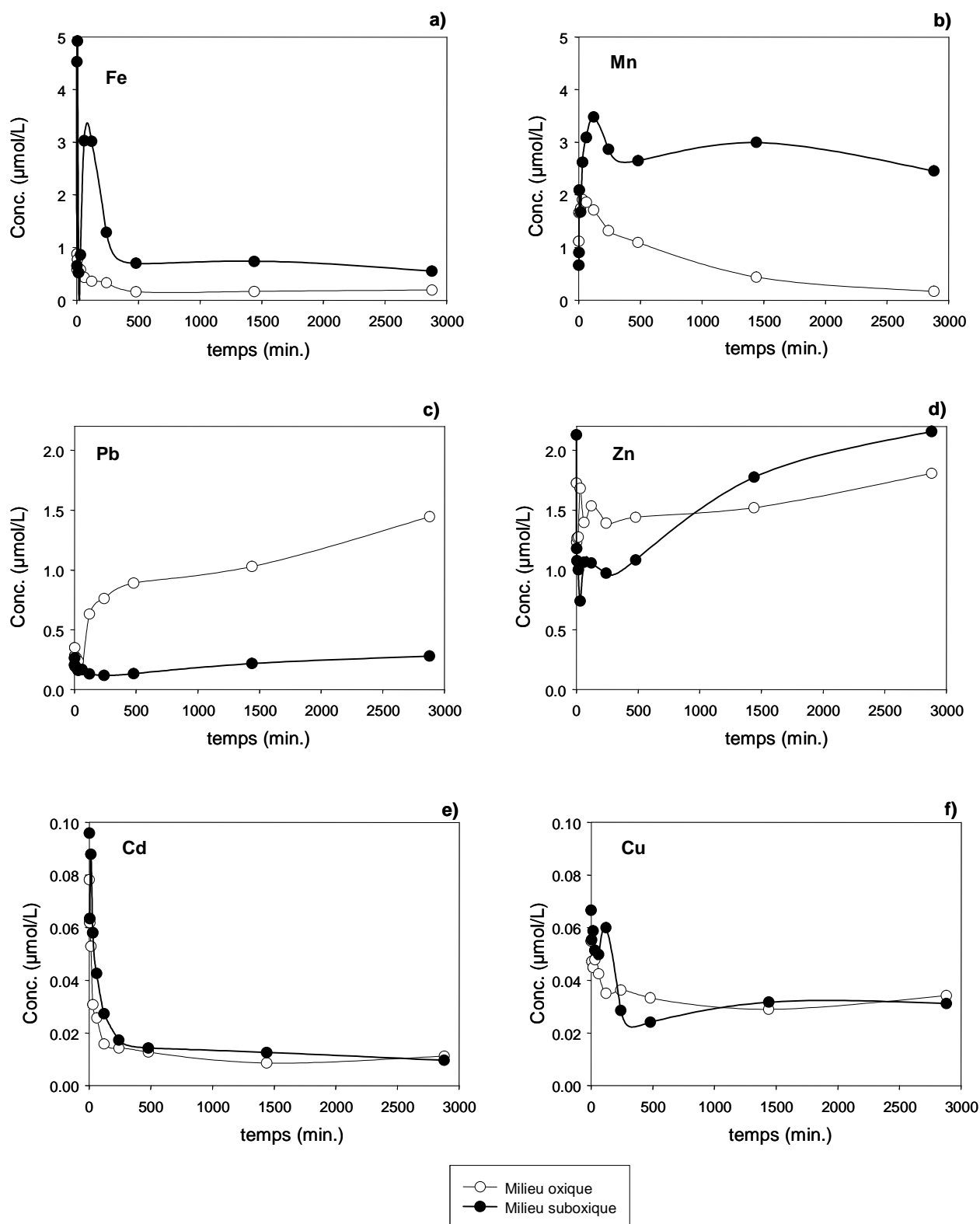


Figure III.21 : Evolution des concentrations en Fe (a), Mn (b), Pb (c), Zn (d), Cd (e) et Cu (f) en fonction du temps lors des expériences de remobilisation avec un mélange scories + sédiment.

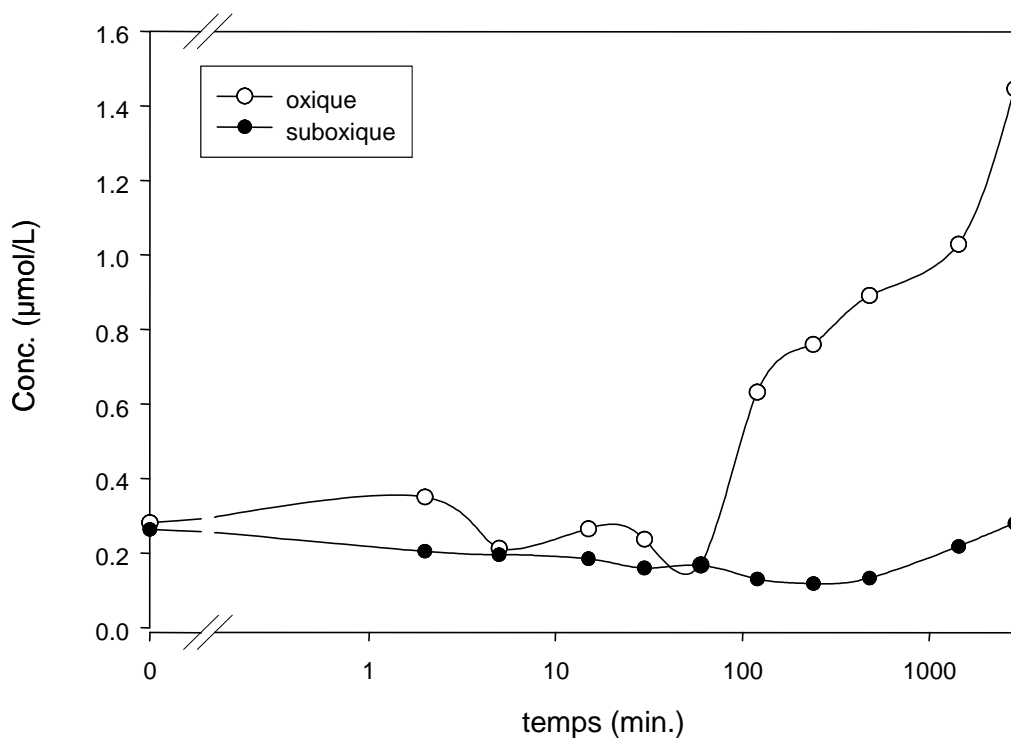


Figure III.22 : Evolution des concentrations en Pb en fonction du temps pour les expériences de remobilisation scories + sédiment (temps en échelle logarithmique).

Conclusion

Les sédiments de la rivière Deûle à proximité de l'usine Métaleurop sont hautement contaminés par les métaux toxiques comme Pb, Zn, Cd ou encore Cu mais ils ne semblent cependant pas relarguer de grandes quantités de ces métaux dans l'eau de la rivière.

D'autre part, les scories en contact avec l'eau de la Deûle sont susceptibles de relarguer des quantités assez importantes de plomb, de zinc et de cuivre. Le cadmium cependant, bien que présent dans les scories, ne semble pas être relargué quantitativement.

Bien que très contaminé, le sédiment est capable d'adsorber et de retenir des quantités significatives de métaux provenant des scories dans le cas, bien entendu, où les conditions physico-chimiques sont proches de celles des expériences (c'est-à-dire pH ~8 et T=16°C). Il est également intéressant de noter que la capacité du sédiment à adsorber des polluants

comme le plomb ou le cuivre semble augmenter lorsque l'on se trouve dans des conditions anoxiques.

Enfin, les résultats obtenus lors de ce travail suggèrent que les sulfures peuvent jouer un rôle clé dans le comportement des polluants métalliques comme Cd, Cu, Pb ou Zn. Des études complémentaires devront être entreprises pour vérifier ces hypothèses.

ETAT DE CONTAMINATION ET MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'ESCAUT ET DE LA LYS

Les activités anthropiques actuelles et surtout passées ont eu entre autres pour conséquence une accumulation de contaminants dans les sédiments aquatiques. Ces polluants peuvent sous certaines conditions être relargués dans la colonne d'eau et contrarier les efforts actuellement menés sur l'amélioration de la qualité des eaux fluviales en agissant comme une véritable "bombe à retardement". Ce problème prend une autre dimension quand deux pays limitrophes sont concernés. Des rivières comme l'Escaut et la Lys constituent un patrimoine commun du Nord de la France et de la Flandre : les eaux des cours d'eau de la région Nord Pas de Calais, des provinces belges limitrophes (Escaut, Lys, etc.) étaient de qualité médiocre, voire mauvaise, durant les dernières décennies en raison de rejets importants ponctuels ou diffus de matière organique, de métaux lourds, de pesticides. Les polluants rejetés dans le passé sont en grande partie piégés dans les sédiments anoxiques.

De plus, les quantités importantes de sels nutritifs et de matière organique apportées par les rejets agricoles et domestiques non traités sont responsables d'épisodes d'eutrophisation. Ces derniers, caractérisés par un développement important d'organismes ("bloom") contribuent, lors de la dégradation de la matière organique produite, à l'appauvrissement en oxygène voire à sa totale disparition dans les eaux.

L'étude des problèmes posés ne peut être menée que dans le cadre d'un programme transfrontalier. Le programme INTERREG III intitulé "STARDUST" (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies) a pour but de prévoir les risques encourus lors de la modification volontaire ou fortuite de l'environnement de ces sédiments. Cela passe au préalable par une évaluation globale de la qualité des sédiments en particulier l'état de contamination par les polluants métalliques. Il convient ensuite de s'intéresser aux différents mécanismes et processus qui se déroulent dans ce milieu.

Deux campagnes de prospection ont été réalisées, sur l'Escaut et sur la Lys, avec pour objectif de retenir 4 sites ateliers. C'est ce qui sera présenté dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie du chapitre, on fera une description des mécanismes diagénétiques existant dans le sédiment sur 2 des sites sélectionnés et échantillonnés en mars 2004. L'utilisation d'outils performants tels que les techniques de diffusion sur gel (DET et DGT)

permettra en particulier d'établir des profils de concentrations en métaux et en anions à haute résolution dans l'eau interstitielle tout en minimisant les perturbations liées à l'échantillonnage. Cette description sera présentée au travers d'un article réalisé en collaboration avec le laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de Bruxelles. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons au site de Warneton (Lys) qui a fait l'objet d'une seconde campagne de prélèvements de carottes sédimentaires en octobre 2004. Lors de cette campagne, des gels DET et DGT ont également été déployés *in situ*. A cette occasion, une comparaison avec les résultats obtenus lors du déploiement des gels dans les carottes a été réalisée. Enfin, dans la dernière partie, nous sortirons un peu de la zone transfrontalière pour présenter, au travers d'un autre article, les résultats obtenus lors d'une campagne réalisée en Baie d'Authie et consacrée essentiellement à l'étude des processus de diagenèse du soufre en environnement estuarien.

A) EVALUATION DE LA QUALITE GENERALE DES SEDIMENTS DE L'ESCAUT ET DE LA LYS

Ces campagnes de prélèvements de sédiments de surface et d'eau se sont déroulées les 23 et 24 octobre 2003. Les sédiments ont été prélevés, près des berges ou au centre de la rivière à partir d'un pont, à l'aide d'une benne de type shipek. La localisation des sites de prélèvement est rappelée sur la figure IV.1. Les métaux contenus dans la colonne d'eau ont été dosés par ICP-MS alors que les teneurs totales en métaux dans la phase solide des sédiments ont été déterminées par ICP-AES après séchage sous hotte à flux laminaire et digestion par un mélange d'acides nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique en suivant le protocole présenté dans le chapitre II. Les résultats sont présentés dans les tableaux IV.1 à IV.5 et comparés pour certains aux valeurs tirées du site internet de l'Agence de l'Eau Artois Picardie et du VMM (Vlaamse Milieumaatschappij).

Les concentrations métalliques dissoutes dans les eaux de surface des stations échantillonnées, variables selon les éléments, révèlent l'existence de différentes sources de polluants dans les bassins de l'Escaut, de la Lys et de la Deûle :

Ainsi, des éléments tels que As, Se, Co, Sb et surtout TI ont une source importante dans le bassin de la Deûle (tableau IV.1 et IV.2). Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par les teneurs mesurées sur la Lys juste à proximité de la confluence. Ainsi, au niveau de la station de Warneton située après la confluence, des concentrations similaires à celles relevées sur la

Deûle ont été mesurées alors que la station Ploegstert, se trouvant sur la Lys en amont de l'embouchure de la Deûle, présente de faibles concentrations en ces éléments.

On peut essayer de mener les mêmes réflexions pour d'autres métaux : le molybdène provient principalement du bassin de la Lys alors que Ni, Ag et W proviennent soit de la Deûle soit de la Lys. Il faut noter que pour tous les éléments repris ci-dessus les concentrations dans la Lys sont plus élevées que celles retrouvées dans l'Escaut.

Il est plus difficile de trouver une origine précise pour des éléments tels que Cu, Cr, Pb ou Zn (tableau IV.1) qui ont des sources plus diffuses avec cependant des pointes de contamination très locales. Mais de manière générale, les concentrations, en particulier de plomb et zinc, sont plus élevées dans l'Escaut que dans la Lys. Il est cependant difficile d'imputer ces concentrations plus élevées à la confluence de la Lys avec la Deûle étant donné les concentrations également élevées mesurées sur la station Ploegsteert en amont de cette confluence.

Concernant les concentrations en Fe et Mn (tableau IV.1), il est intéressant de constater qu'elles augmentent dans l'Escaut d'amont en aval en raison probablement d'une diminution progressive de la teneur en oxygène dans la colonne d'eau.

Les concentrations dans les sédiments (tableau IV.5) montrent l'importance des différents bassins comme sources de métaux. Intéressons nous plus particulièrement aux métaux tels que Pb, Zn et Cd. Dans la Lys tout d'abord, les concentrations mesurées sur les différentes stations de prélèvements (de Ploegsteert à Menin) varient entre 2,7 et 13,4 mg/kg pour le cadmium, 92 et 133 mg/kg pour le plomb et 309 et 710 mg/kg pour le zinc. En terme d'indices de contamination (cf chapitre III- partie A), cela représente des valeurs globalement comprises entre 9,4 et 26,8 pour Cd, 4,6 et 6,6 pour Pb et 4,1 et 9,5 pour Zn. Ces valeurs, mêmes si elles sont considérablement plus faibles que celles mesurées sur la Deûle située en aval (cf chapitre III – Partie A), restent conséquentes et placent cette rivière parmi les sites moyennement à fortement contaminés par les métaux, au moins sur sa partie aval. Il faut signaler que pour les autres métaux, la situation semble identique (Cr : $2,7 < IC < 3,2$; Cu : $2,2 < IC < 6,6$).

Sur l'Escaut, la présence d'un plus grand nombre de points de prélèvements d'amont en aval permet d'avoir une meilleure idée de la qualité des sédiments sur cette rivière. Cela dit, on n'observe pas de véritables différences avec les valeurs mesurées sur la Lys, un des principaux affluents de l'Escaut. En effet, les indices de contamination calculés sur les sédiments se situent dans la même gamme de valeurs (Cd : $3,6 < IC < 13,6$; Pb : $1,4 < IC < 10$;

Zn : $1,4 < IC < 10$; Cr : $1,7 < IC < 7,6$) et placent également cette rivière parmi les sites moyennement à fortement contaminés.

Une comparaison avec les données du VMM/AMINAL et de l'Agence de l'eau Artois Picardie est reportée dans le tableau IV.5. Des valeurs de références pour des sédiments non-contaminés sont également reprises dans ce tableau.

Suite à cette série de prélèvements sur l'Escaut et la Lys et sur la base des concentrations observées principalement en éléments "traces", de l'accessibilité des sites, de la présence de sédiment fin et de la disponibilité des données de monitoring, quelques sites ont été retenus pour réaliser une étude plus poussée du sédiment et des mécanismes s'y déroulant en utilisant en autres les techniques de diffusion sur gel.

Ainsi 4 sites ont été sélectionnés à raison de 2 sur l'Escaut et 2 sur la Lys :

Sur l'Escaut : Helkijn et Bassin Rond

Sur la Lys : Warneton et Menen

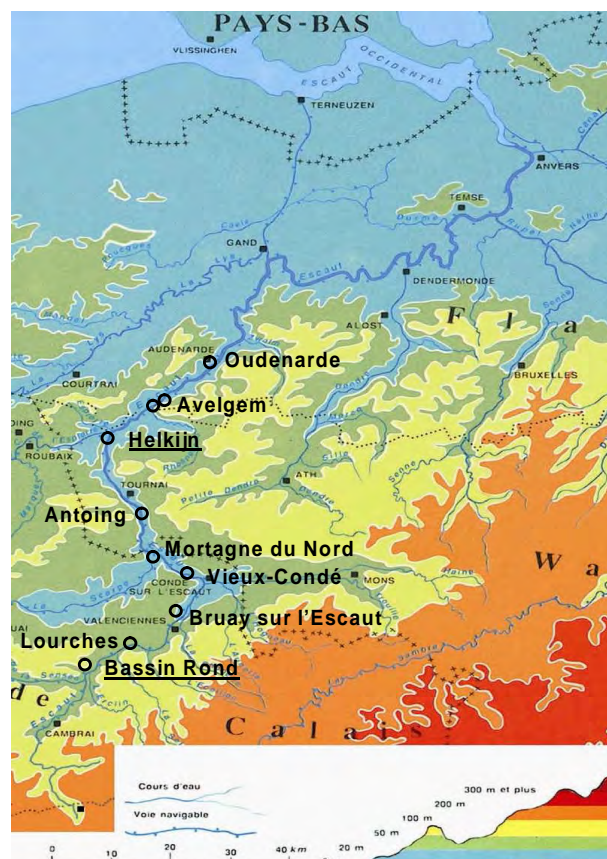


Figure IV.1 : Localisation des sites de prélèvements.

point n°	localité	canal	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/L)									MES (mg/L)
			Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Mn	Fe	
1	Oudenarde	Escaut	0,06	0,74	11,5	5,02	0,86	0,43	0,86	147	88,6	19,7
2	Avelgem	Escaut	0,19	1,03	15,2	4,81	1,51	0,67	0,79	121	203	26,9
3	Avelgem	Escaut	0,03	1,05	15,2	4,71	0,83	1,00	0,77	123	148	27,4
4	Spiere-Helkijn	Espierre	0,02	0,61	9,7	3,81	0,71	0,56	0,70	94,0	265	11,0
5	Helkijn	Escaut	0,04	1,50	17,8	4,59	1,51	0,87	0,77	120	121	25,3
6	Antoing	Escaut	0,05	0,74	19,7	4,14	1,38	0,40	0,65	74,1	19,2	69,2
7	Mortagne du Nord	Escaut	0,07	0,90	19,6	4,07	1,11	0,18	0,60	79,0	24,1	21,3
8	Vieux-Condé	Escaut	0,02	0,53	10,6	3,69	0,98	0,49	0,53	74,2	21,4	29,2
9	Bruay s/ escaut	Escaut	0,02	1,80	11,6	3,77	0,94	0,50	0,56	47,3	25,4	40,1
10	Lourches	Escaut	0,02	0,74	13,2	2,86	0,72	0,40	0,36	24,0	7,6	22,0
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	0,03	0,78	9,1	2,46	0,78	0,29	0,36	20,0	8,4	6,8
12	Haubourdin	Deule	0,19	10,8	44,7	4,87	1,42	0,20	1,67	17,9	21,0	5,3
13	Quesnoy/Deule	Deule	0,02	4,96	21,9	10,8	2,13	0,30	0,61	72,9	36,7	6,7
14	Deulemont	Deule	0,03	2,55	43,3	8,92	1,47	0,22	1,31	73,0	48,2	18,3
15	Ploegstert	Lys	0,03	2,07	16,5	8,59	1,36	0,22	1,33	51,7	40,3	2,0
16	Warneton	Lys	0,04	2,39	27,1	7,53	1,23	0,24	1,62	56,5	35,5	18,6
17	Werwick	Lys	0,06	6,34	39,9	7,90	2,29	0,48	1,69	66,2	44,7	12,3
18	Menen	Lys	0,06	3,22	31,5	9,06	1,66	0,27	1,34	72,7	32,4	20,0

Tableau IV.1 : Concentrations en Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr, Co, Mn et Fe et teneurs en MES dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées. Les concentrations relevées sur la Deûle ont également été rappelées.

point n°	localité	canal	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/L)									
			Be	V	Mo	Tl	As	Se	Al	Ag	Sn	Sb
1	Oudenarde	Escaut	0,004	3,69	3,39	0,006	1,56	0,93	2,28	0,013	0,118	1,21
3	Avelgem	Escaut	0,008	3,48	3,48	0,001	1,71	0,62	2,48	0,012	0,116	2,21
4	Spiere-Helkijn	Espierre	0,007	3,18	3,47	0,002	1,40	0,31	2,49	0,008	0,123	0,78
5	Helkijn	Escaut	0,007	5,63	5,02	0,005	1,58	1,01	2,33	0,013	0,161	0,63
6	Antoing	Escaut	0,018	3,56	4,59	0,016	1,35	0,77	2,30	0,01	0,17	0,60
7	Mortagne du Nord	Escaut	0,008	3,43	4,05	0,012	1,38	1,10	4,14	0,008	0,173	0,52
8	Vieux-Condé	Escaut	0,005	4,02	4,80	0,01	1,31	1,02	4,82	0,01	0,133	0,66
9	Bruay s/ escaut	Escaut	0,006	1,70	1,73	0,005	1,12	0,83	1,90	0,006	0,137	0,60
10	Lourches	Escaut	0,007	1,22	1,78	0,017	0,82	0,71	2,58	0,011	0,164	0,32
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	0,009	0,81	2,06	0,012	0,66	0,55	2,10	0,008	0,214	0,24
12	Haubourdin	Deule	0,007	1,63	1,52	8,40	3,16	1,87	1,60	0,005	0,161	4,00
13	Quesnoy/Deule	Deule	0,014	2,40	2,62	2,93	3,40	2,99	2,67	0,019	0,216	3,93
14	Deulemont	Deule	0,012	2,26	2,27	3,84	3,50	2,16	2,90	0,018	0,273	3,68
15	Ploegstert	Lys	0,002	2,72	23,7	0,087	1,43	1,61	5,26	0,011	0,374	1,57
16	Warneton	Lys	0,01	2,92	10,2	2,57	3,13	2,57	2,05	0,012	0,322	3,03
17	Werwick	Lys	0,006	3,16	9,04	2,03	3,60	1,82	3,92	0,016	0,208	3,77
18	Menen	Lys	0,004	3,69	3,39	0,006	1,56	0,93	2,28	0,013	0,118	1,21

Tableau IV.2 : Concentrations en Be, V, Mo, Tl, As, Se, Al, Ag, Sn et Sb dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées. Les concentrations relevées sur la Deûle ont également été rappelées.

point n°	localité	canal	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (µg/L)									
			Ba	W	Th	U	La	Ce	Nd	Ho	Yb	Hf
1	Oudenarde	Escaut	35,4	0,205	0,033	1,27	0,007	0,02	0,018	0,004	0,009	0,019
3	Avelgem	Escaut	43,5	0,163	0,025	1,27	0,009	0,023	0,016	0,002	0,007	0,027
4	Spiere-Helkjin	Espierre	24,4	0,154	0,021	0,942	0,009	0,017	0,013	0,002	0,005	0,008
5	Helkijn	Escaut	37,3	0,2	0,015	1,43	0,011	0,023	0,016	0,002	0,006	0,009
6	Antoing	Escaut	36,0	0,2	0,015	1,4	0,012	0,026	0,018	0,003	0,006	0,009
7	Mortagne du Nord	Escaut	36,9	0,25	0,015	1,33	0,013	0,032	0,021	0,003	0,007	0,009
8	Vieux-Condé	Escaut	33,6	0,123	0,012	1,28	0,02	0,04	0,019	0,002	0,004	0,006
9	Bruay s/ escaut	Escaut	36,2	0,124	0,01	1,089	0,008	0,014	0,007	0,001	0,003	0,006
10	Lourches	Escaut	46,3	0,033	0,006	1,009	0,011	0,022	0,009	0,001	0,003	0,003
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	36,1	0,014	0,006	0,874	0,006	0,011	0,006	0,001	0,002	0,003
12	Haubourdin	Deule	25,2	0,503	0,011	1,04	0,005	0,029	0,05	0,009	0,017	0,007
13	Quesnoy/Deule	Deule	25,6	0,38	0,012	1,22	0,007	0,01	0,021	0,004	0,005	0,008
14	Deulemont	Deule	25,8	0,318	0,014	1,30	0,009	0,015	0,023	0,004	0,006	0,008
15	Ploegstert	Lys	32,9	0,298	0,012	0,988	0,018	0,043	0,015	0,001	0,004	0,007
16	Warneton	Lys	27,4	0,266	0,013	1,23	0,005	0,007	0,014	0,003	0,005	0,006
17	Werwick	Lys	29,8	0,281	0,007	1,19	0,022	0,038	0,028	0,003	0,007	0,006
18	Menen	Lys	28,6	0,455	0,005	1,24	0,012	0,021	0,019	0,003	0,006	0,007

Tableau IV.3 : Concentrations en Ba, W, Th, U, La, Ce, Nd, Ho, Yb et Hf dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées. Les concentrations relevées sur la Deûle ont également été rappelées.

point n°	localité	canal	concentrations des métaux dissous dans la colonne d'eau (mg/L)							
			Ca	K	Mg	Na	P	S	S	Sr
1	Oudenaarde	Escaut	131	12,99	12,6	63,2	0,40	34,4	6,35	0,632
3	Avelgem	Escaut	137	14,8	13,8	68,7	0,53	37,6	6,84	0,664
4	Spiere-Helkijn	Espierre	104	9,73	10,1	40,1	0,20	27,2	3,16	0,51
5	Helkijn	Escaut	138	11,9	12,4	51,7	0,34	37,3	6,72	0,557
6	Antoing	Escaut	130	8,10	11,6	42,8	0,28	28,8	6,27	0,467
7	Mortagne du Nord	Escaut	133	7,83	11,49	41,3	0,27	30,0	6,32	0,474
8	Vieux-Condé	Escaut	139	8,03	11,3	40,6	0,25	28,5	7,24	0,443
9	Bruay s/ Escaut	Escaut	134	6,23	9,28	26,5	0,18	17,7	7,42	0,414
10	Lourches	Escaut	125	4,63	8,39	25,6	0,12	11,7	6,22	0,389
11	Lieu dit "Bassin Rond"	Escaut	128	4,58	7,47	21,2	0,18	10,4	6,68	0,336
12	Haubourdin	Deule	117	20,4	10,2	72,9	2,44	31,9	3,76	0,430
13	Quesnoy/Deule	Deule	131	23,2	12,5	106	1,30	45,0	4,36	0,646
14	Deulemont	Deule	139	22,4	13,5	104	1,71	47,8	4,92	0,740
15	Ploegstert	Lys	138	15,3	9,61	127	1,02	38,4	4,54	0,471
16	Warneton	Lys	137	22,3	13,2	126	1,66	48,1	5,13	0,661
17	Werwick	Lys	133	22,3	13,3	133	1,53	50,0	5,27	0,630
18	Menen	Lys	132	23,4	13,1	126	1,55	52,6	5,02	0,640

Tableau IV.4 : Concentrations en Ca, K, Mg, Na, P, S, et Sr dans la colonne d'eau des différentes rivières échantillonnées. Les concentrations relevées sur la Deûle ont également été rappelées.

point n°	localité	canal	concentrations des principaux métaux dans le sédiment (mg/kg)											% COT
			Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Co	Hg	Fe (g/kg)	Ca (g/kg)	Al (g/kg)	
1	Oudenaarde	Escaut	2,8	46,5	213	14,4	18,9	88,0	8,0	0,14	13,2	24,3	12,2	1,2
	Oudenaarde		21,5	139	932	38,8	66	657		1,31				10
	Avelgem		6,16	139	702	27,7	67,5	293		0,90				6,2
4	Spiere-Helkijn	Espierre	4,	138	768	36,0	115	190	13,0	/	24,4	28,0	15,4	5,9
5	Helkijn	Escaut	6,8	151	584	31,3	67,1	72,2	12,9	0,61	25,2	39,3	13,0	4,3
	Warcoing		6,87	202	845	40,8	126	160		1,64				10
6	Antoing	Escaut	3,3	152	357	18,3	41,2	50,5	9,0	0,21	13,8	27,9	11,8	2,1
7	Mortagne du Nord	Escaut	2,6	101	297	19,1	33,4	41,9	9,3	0,15	17,2	42,5	11,7	2,2
8	Vieux-Condé	Escaut	1,8	27,9	102	22,8	17,2	44,3	10,3	0,06	19,0	29,8	12,3	2,4
	Vieux Condé		0,1/0,8	10/62	38/270	6/14	4/41	15/37		0,05/0,2				
9	Bruay s/ escaut	Escaut	3,4	99,5	528	28,8	49,9	57,5	11,3	0,27	20,7	33,6	12,9	2,9
10	Lourches	Escaut	4,6	198	709	36,6	53,6	81,8	14,0	0,67	24,1	43,1	14,3	8,7
12	Haubourdin	Deule	148	520	1270	23,7	97,4	61,2	16,5	4	17,0	40,0	8,5	4,8
13	Quesnoy/Deule	Deule	1,5	10,9	47	17,9	7,6	59,6	9,3	/	16,6	3,1	9,6	0,1
14	Deulemont	Deule	21,0	216	1510	28,9	150	108	14,1	2,08	21,0	34,6	8,5	3,4
15	Ploegsteert	Lys	2,7	92,2	569	36,9	123	80,5	11,9	0,60	25,0	26,8	11,5	8,7
16	Warneton	Lys	13,4	133	710	32,1	76,5	81,2	11,9	1,11	22,1	22,6	9,2	3,5
	Warneton		9,5/1,1	120/210	700	25/37	63/29	52/30		1,2/0,25	21			
18	Menen	Lys	4,3	93,7	309	24,2	43,7	68,3	10,0	0,43	19,3	26,1	8,4	3,0
	REF VALUE		0,4	21	115	9	9	13		0,12				

Tableau IV.5 : Concentrations métalliques et teneurs en carbone organique total (COT) dans les sédiments de surface prélevés dans les différentes rivières échantillonnées. Les résultats tirés du site de l'Agence de l'eau Artois Picardie (valeur 2003/valeur 2002) et de celui du VMM/AMINAL figurent en rouge dans ce tableau. En dessous du tableau se trouvent des valeurs de référence pour les sédiments non-contaminés dans les rivières flamandes (données VMM/AMINAL).

B) UTILISATION DES TECHNIQUES DET ET DGT POUR LA REALISATION DE PROFILS HAUTE RESOLUTION

Les différents sites retenus lors de la première phase de prospection ont fait l'objet de campagnes spécifiques afin de prélever une série de carottes sédimentaires pour l'analyse des différents paramètres diagénétiques. Ces campagnes, à l'exception de celle de Menin, ont été réalisées en commun par les deux équipes du VUB et de l'USTL, et sont présentées dans le tableau IV.6.

Date	Site d'étude
15/03/04	Escaut -Helkijn
23/03/04	Escaut -Bassin Rond
06/04/04	Lys -Warneton
20/04/04	Lys -Menin (VUB)

Tableau IV.6 : Prélèvements effectués sur les sites pilotes.

Dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement aux campagnes réalisées sur la Lys à Warneton le 06/04/04 et sur l'Escaut à Helkijn le 15/03/04. Ces campagnes ont été effectuées conjointement par les équipes de l'USTL et du VUB. L'USTL a prélevé les sédiments depuis la rive en utilisant un carottier tandis que l'équipe de VUB a fait ses prélèvements à quelques mètres de distance de la berge par plongée. 3 carottes ont été prélevées pour la centrifugation (2 par USTL et 1 par VUB); et 3 autres carottes ont été utilisées pour le déploiement des sondes DGT/DET (2 par VUB et 1 par USTL). Des prélèvements de carottes sédimentaires ont été également réalisés pour les mesures du potentiel d'oxydoréduction, du pH et des teneurs en sels nutritifs.

Les résultats obtenus sur ces 2 sites ont fait l'objet de la publication d'un article dans le journal *Sciences of the Total Environment*, article réalisé en collaboration avec le laboratoire de Chimie Environnementale de Bruxelles et qui est présenté dans le paragraphe suivant (Gao et al., 2006).

Dans cet article, les techniques DET et DGT ont été appliquées à ces sédiments afin d'obtenir des profils de concentrations en éléments traces avec une haute résolution verticale. Des comparaisons, intra et inter laboratoires, des résultats obtenus avec ces techniques ont été

réalisées entre nos deux laboratoires. Les profils de concentrations des éléments analysés obtenus dans les eaux interstitielles montrent une bonne similarité. Toutefois, quelques divergences sur certaines carottes ont lieu, divergences que l'on peut attribuer à l'hétérogénéité du sédiment et à la faible résolution (sections de 2 cm) lors du découpage de la carotte pour l'analyse de l'eau interstitielle après centrifugation.

De manière générale, les profils de concentrations en métaux dans les eaux interstitielles montrent plus ou moins les mêmes tendances, bien que le sédiment à Warneton soit plus anoxique qu'à Helkijn. Les profils obtenus par les techniques DGT et DET montrent une zone de remobilisation du fer et du manganèse à partir de la surface du sédiment jusqu'à environ 12 cm de profondeur et ceci en accord avec le profil du potentiel d'oxydoréduction. Les premiers résultats ont laissé apparaître également une forte corrélation entre le fer et le cobalt aussi bien sur le site de Warneton que sur celui d'Helkijn.

Des gradients de concentrations métalliques à l'interface eau/sédiment ont également été calculés à partir des profils haute résolution des DET mais aussi à partir des profils classiques, que l'on qualifiera de basse résolution, obtenus après découpage des carottes et extraction de l'eau interstitielle par centrifugation.

C) ETUDE DES MECANISMES DIAGENETIQUES DANS LES SEDIMENTS DE LA LYS (WARNETON, BELGIQUE)

1) Méthode de prélèvement et d'échantillonnage

Une seconde mission de prélèvements sur la Lys à Warneton, effectuée le 19 octobre 2004, a été réalisée conjointement par les équipes de l'USTL et du VUB. Durant cette campagne, une étude plus approfondie des mécanismes diagénétiques a été entreprise. Pour cela, une carotte de sédiment a été prélevée depuis la berge à l'aide d'un carottier par l'USTL pour l'analyse classique de l'eau interstitielle par centrifugation alors que l'équipe de Bruxelles a fait ses prélèvements à quelques mètres de distance de la berge par plongée. Pour l'analyse des sédiments par les techniques DET/DGT, deux carottes ont été prélevées par chaque équipe par plongée (prélèvements effectués par le VUB). A cette occasion, pour comparer avec les résultats obtenus par carottage, des DET et DGT ont également été déployés *in situ* pour l'analyse des métaux et des anions. Des prélèvements de carottes sédimentaires ont été également réalisés depuis la berge et par plongée pour les mesures du potentiel et du pH. L'analyse de la phase solide (teneurs totales en métaux, sulfures particuliers) a été réalisée sur la carotte utilisée pour la centrifugation. Enfin, une carotte sédimentaire a également été prélevée pour réaliser plusieurs profils en oxygène dissous à l'interface eau/sédiment.

2) Potentiel d'oxydoréduction, pH et O₂ dissous

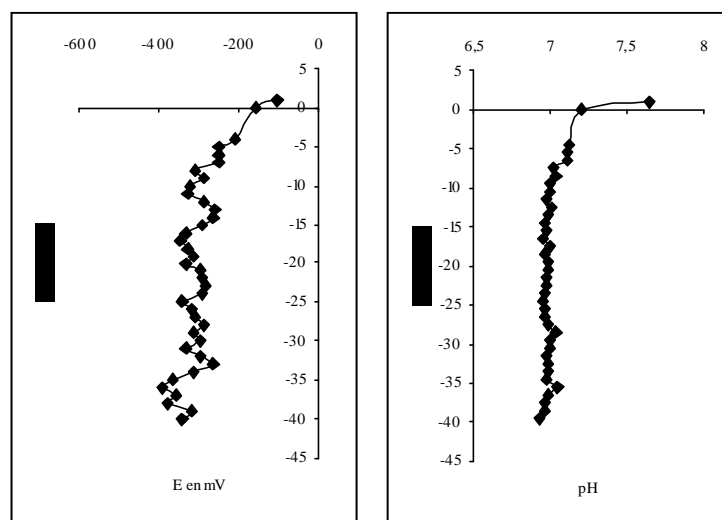


Figure IV.2 : Evolution du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction de la profondeur.

L'évolution du potentiel en fonction de la profondeur est présentée sur la figure IV.2. On observe un potentiel assez faible dès les premiers centimètres (-150 mV vs Ag/AgCl à -1 cm) qui met en évidence l'existence de conditions réductrices dès les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Ensuite, le potentiel continue à diminuer progressivement pour atteindre environ -300 mV à -7 cm avant de se stabiliser sur le reste de la carotte. Le sédiment présente donc des conditions réductrices assez marquées et cela quasiment dès l'interface avec la colonne d'eau sus-jacente. L'établissement rapide de telles conditions réductrices est révélateur du déclenchement des activités diagénétiques et favorable au développement de populations bactériennes comme les bactéries sulfato-réductrices responsables de la sulfato-réduction (Clarisse, 2003).

L'évolution du pH en fonction de la profondeur est présentée également sur la figure IV.2. Le pH diminue rapidement de la surface du sédiment (pH=7,65) jusqu'à 9,5 cm de profondeur (pH=7). Ensuite il est relativement constant à partir de 8 cm de profondeur. Les activités diagénétiques provoquent des modifications dans le sédiment et peuvent être responsables des variations observées sur les premiers centimètres de la carotte.

Les profils d'oxygène dissous en fonction de la profondeur sont présentés sur la figure IV.3. Nous pouvons constater que l'eau surnageante est déjà très pauvre en oxygène (environ 1-3 mg/L à 1 cm au dessus de la surface sédimentaire). Une mesure en oxygène a également été réalisée sur une eau de surface prélevée dans le canal (2,1 mg/L). La concentration trouvée est bien inférieure à un milieu naturel très oxygéné (~8-10 mg/L). De plus, les mesures effectuées dans la colonne sédimentaire montrent que quelque soit l'endroit où l'on se trouve l'oxygène disparaît généralement au bout de 3 mm (figure IV.3). Ces profils indiquent cependant des différences liées à l'hétérogénéité du système étudié et à la taille de la sonde (microélectrode) qui réalise des mesures très ponctuelles. Néanmoins, ils ont des variations similaires ce qui suggère une bonne représentativité de nos mesures.

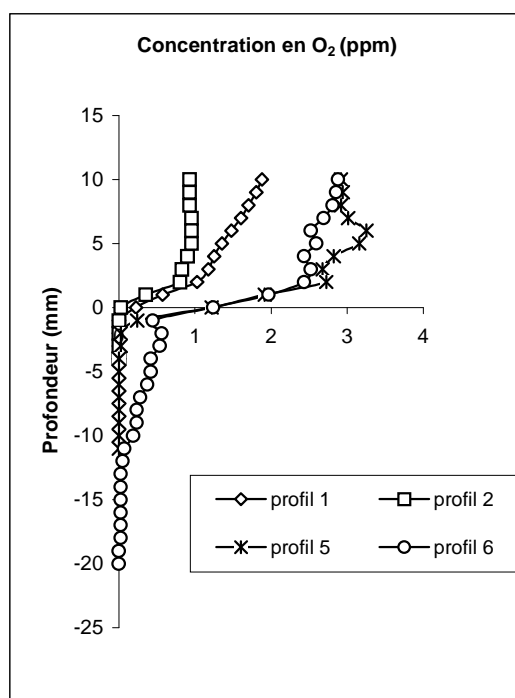


Figure IV.3 : Profils millimétriques de concentrations en oxygène dans une carotte prélevée sur le canal de la Lys le 19/10/2004.

3) Profils de concentrations en métaux et en anions dans les eaux interstitielles obtenus par la technique d'extraction par centrifugation

- Les métaux

Les profils de quelques métaux majeurs et métaux traces obtenus par centrifugation par les équipes de l'USTL et du VUB sont présentés sur la figure IV.4. Ces profils de concentrations obtenus par les deux laboratoires montrent globalement une bonne similarité, tant au niveau des concentrations que des variations en fonction de la profondeur. Il existe cependant quelques disparités sur quelques points et pour certains éléments, en particulier pour les éléments traces tels que le zinc ou le plomb, qui peuvent toutefois être expliquées par l'hétérogénéité du sédiment et la faible résolution lors de la découpe des carottes (sections de 2 cm). Les profils du fer et du manganèse montrent une augmentation assez rapide des concentrations avec la profondeur ce qui traduit bien la réduction des oxydes de fer et de manganèse. Pour le profil du fer sur la figure IV.4 (USTL), on observe toutefois un maximum vers -17 cm puis les concentrations diminuent assez fortement entre -20 et -25 cm, ce qui pourrait traduire une zone de précipitation du fer, en profondeur, avec les sulfures.

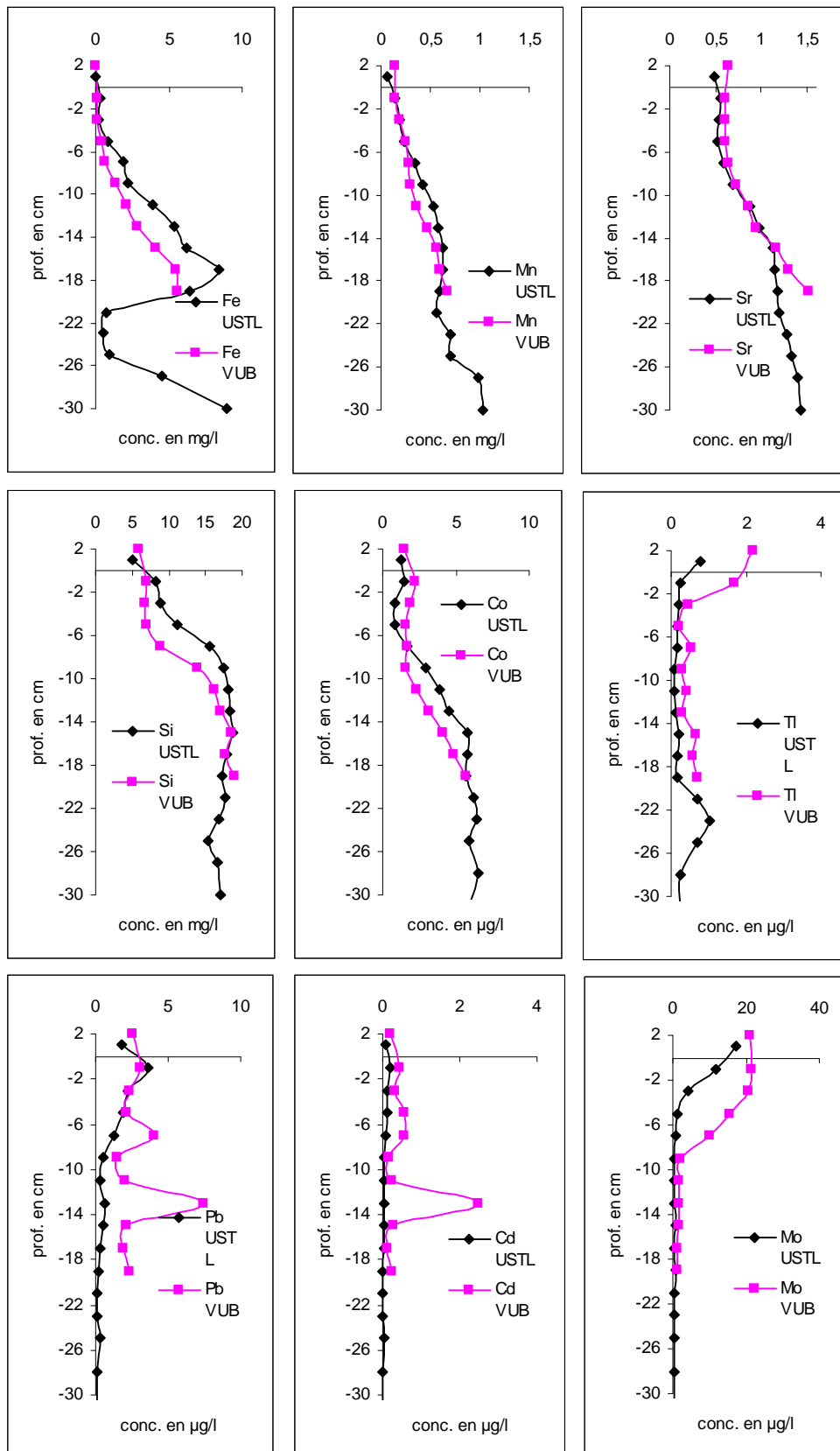


Figure IV.4a : Profils de concentrations en Fe, Mn, Sr, Si, Co, Tl, Pb, Cd et Mo dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique de centrifugation et par les deux équipes (VUB et USTL).

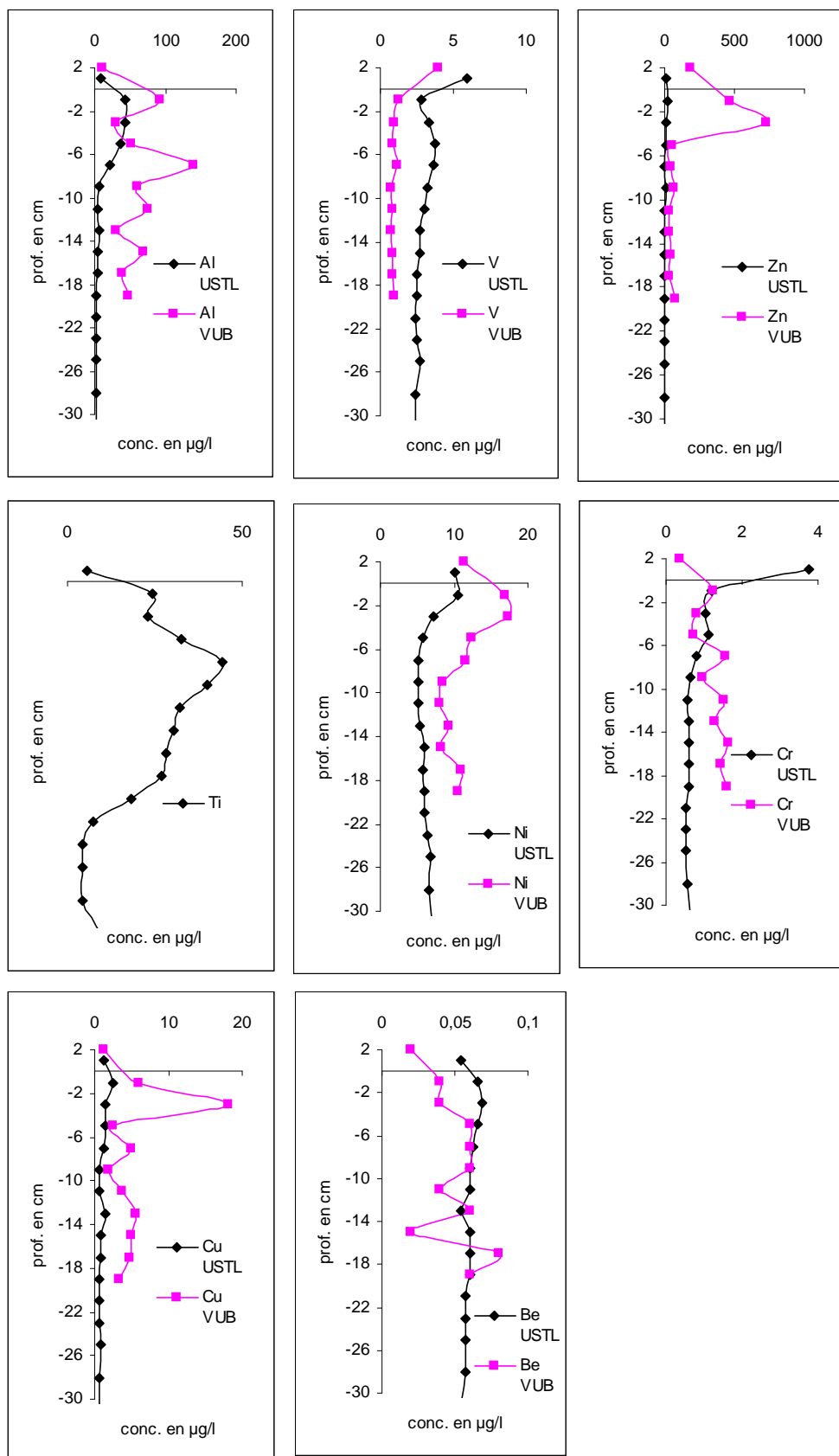


Figure IV.4b : Profils de concentrations en Al, V, Zn, Ti, Ni, Cr, Cu et Be dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique de centrifugation et par les deux équipes (VUB et USTL).

Dans le cas du cobalt, on observe une augmentation progressive dans les premiers centimètres jusqu'à environ 20 cm de profondeur. Ce profil, qui présente une très bonne similitude avec le profil du manganèse, peut laisser penser que le cobalt est généralement associé aux oxydes de manganèse et la réduction de ces derniers *via* l'oxydation de la matière organique entraîne une libération de Mn et de Co dans les eaux interstitielles.

De même, le cadmium, le plomb, le zinc et l'aluminium ont des variations chimiques globalement assez similaires. En effet, pour ces quatre éléments, on observe un maximum immédiatement sous l'interface avant de voir les concentrations diminuer fortement avec la profondeur. On pourrait donc envisager ici une affinité particulière entre Pb, Cd et Zn et certains composés constitués d'aluminium comme les argiles.

Enfin, d'autres éléments comme le molybdène et le tellure semblent être très présents dans les eaux de surface et dans les premiers cm de la colonne sédimentaire avant de diminuer assez fortement avec la profondeur.

- Les sels nutritifs

Les sels nutritifs ont également été analysés dans les eaux interstitielles extraites.

On observe des teneurs en nitrates de l'ordre de 2 mg/L dans les eaux sus-jacentes puis on constate une diminution très rapide dès les premiers centimètres de sédiment (figure IV.5) ce qui traduit bien que les ions nitrates, originaires de la colonne d'eau, sont dégradés très rapidement, dans le compartiment sédimentaire en tant qu'oxydant de la matière organique.

Lors de la diagenèse précoce, les sulfates représentent un des derniers oxydants de la matière organique. Ainsi, les bactéries sulfato-réductrices réduisent les sulfates en sulfures qui présentent une très grande affinité pour de nombreux métaux traces et contrôlent ainsi la mobilité de ces contaminants (Billon, 2001).

Les teneurs en sulfates des eaux interstitielles de la rivière Lys chutent fortement entre la surface du sédiment et -8 cm, passant de 100 mg/L à moins de 10 mg/L. La concentration en sulfates reste ensuite assez faible (inférieure à 10 mg/L) jusqu'aux derniers centimètres. Les sulfates sont donc presque totalement réduits en sulfures à partir de 8 cm de profondeur (figure IV.5).

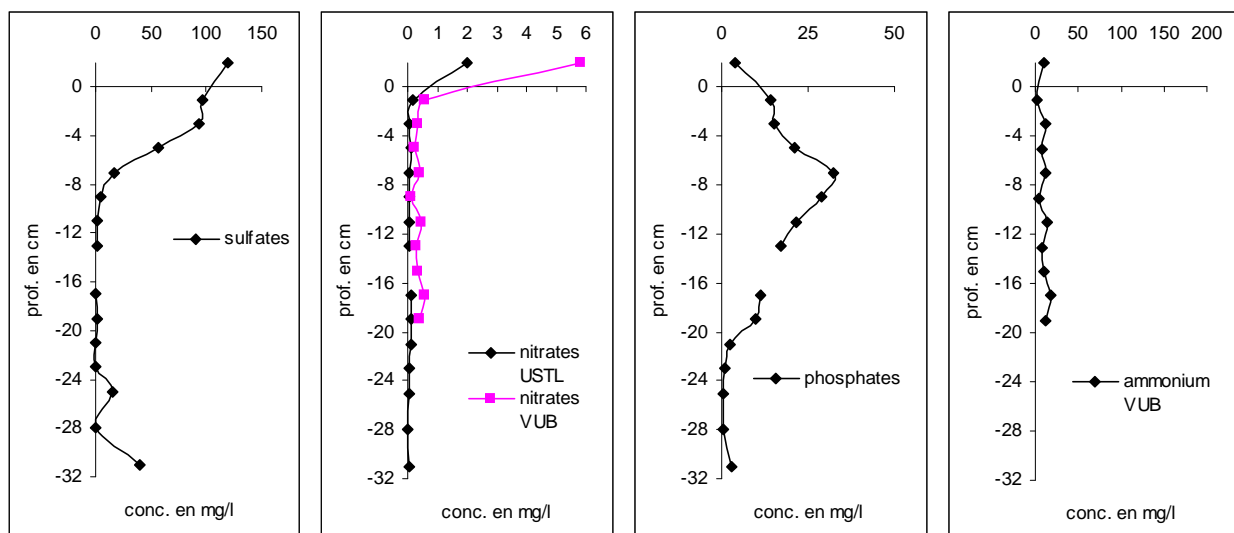


Figure IV.5 : Evolution des teneurs en sulfates, nitrates, ammonium et phosphates en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles de la Lys (technique par centrifugation).

L'évolution des teneurs en phosphates, présentée dans la figure IV.5, montre une augmentation assez importante des concentrations dans les premiers cm pour atteindre un maximum de 30 mg/L à environ -8 cm. Ensuite, les teneurs diminuent fortement à partir de 25 cm. Cette zone de remobilisation des phosphates vers -7 cm semble correspondre à la zone de remobilisation du fer et du manganèse déjà observée et semblerait indiquer une association entre les phosphates et les oxydes de fer et de manganèse. Enfin, le profil du titane présente une très bonne similitude avec le profil du phosphate. Cette corrélation peut laisser penser que le titane pourrait être associé aux phosphates ou du moins aux oxydes de fer et que la réduction de ces derniers lors de la diagenèse précoce entraîne alors la libération de phosphates et de titane dans les eaux interstitielles.

De même, les profils en ammonium (figure IV.5) montrent assez peu de variations de cette espèce avec la profondeur. Les teneurs sont de l'ordre de 10 mg/L dans les eaux de surface pour atteindre un maximum de 17 mg/L à 17 cm de profondeur.

4) Profils de concentrations en métaux et en anions dans les eaux interstitielles en utilisant les DET et DGT

Afin d'étudier l'effet de la température lors du déploiement des sondes de gels, des DET et DGT ont été déployés sur le terrain par les deux équipes pendant une durée de 24h à 10°C.

En parallèle, des DET et DGT ont été déployés dans les carottes prélevées à quelques mètres de la berge par les deux équipes afin de pouvoir réaliser une comparaison entre laboratoires. Le déploiement des gels dans les carottes a été réalisé à la température du laboratoire (environ 20°C) pendant 24h. Les résultats feront d'ailleurs l'objet d'une comparaison dans ce paragraphe.

- *DET et DGT dans les carottes*

Intéressons nous tout d'abord aux profils DET et DGT des métaux. Comme pour les profils obtenus par centrifugation, les profils DET et DGT (figure IV.6) montrent une assez bonne similarité entre les deux équipes en particulier pour tous les éléments traces tels que le Co, le Pb. On observe des différences un peu plus importantes pour Fe et Mn mais ces différences restent ponctuelles et limitées aux 2-3 premiers cm. Et comme pour la centrifugation, l'hétérogénéité du sédiment peut expliquer ces différences d'autant plus que la zone d'échantillonnage est encore davantage réduite avec les peepers de gels.

De même, la comparaison des profils DET (figure IV.6) et des profils de centrifugation (figure IV.4) montre une assez bonne concordance entre les résultats obtenus par ces deux techniques. On observe en effet les mêmes ordres de grandeur pour la majorité des éléments. Il subsiste cependant un problème pour le fer où les concentrations obtenues par DET restent 10 fois plus élevées que celles obtenues par centrifugation. Ce phénomène, déjà observé sur les campagnes précédentes, reste à être étudié de manière plus approfondie.

Les profils DET (figure IV.6) montrent une zone de remobilisation du fer et du manganèse sous la surface du sédiment qui est en accord avec le profil du potentiel d'oxydoréduction.

Parallèlement, pour les autres métaux, on observe des variations intéressantes. Ainsi, pour le molybdène et l'arsenic, on observe les concentrations les plus élevées dans les premiers cm puis une diminution progressive avec la profondeur. Le cas de cuivre est également intéressant, il laisse apparaître globalement une zone de remobilisation entre 8 et 10 cm de profondeur. Les concentrations passent ainsi de 10 µg/L dans les premiers cm à près de 50 µg/L à -10 cm avant de diminuer de nouveau pour revenir à 10 µg/L à -12 cm.

En ce qui concerne les profils DGT (figure IV.7), la zone de remobilisation observée précédemment juste sous la surface pour Fe et Mn semble cette fois nettement moins marquée. D'autres part, les profils du cuivre et du cobalt laissent apparaître cette fois des teneurs plus élevées juste sous l'interface eau/sédiment.

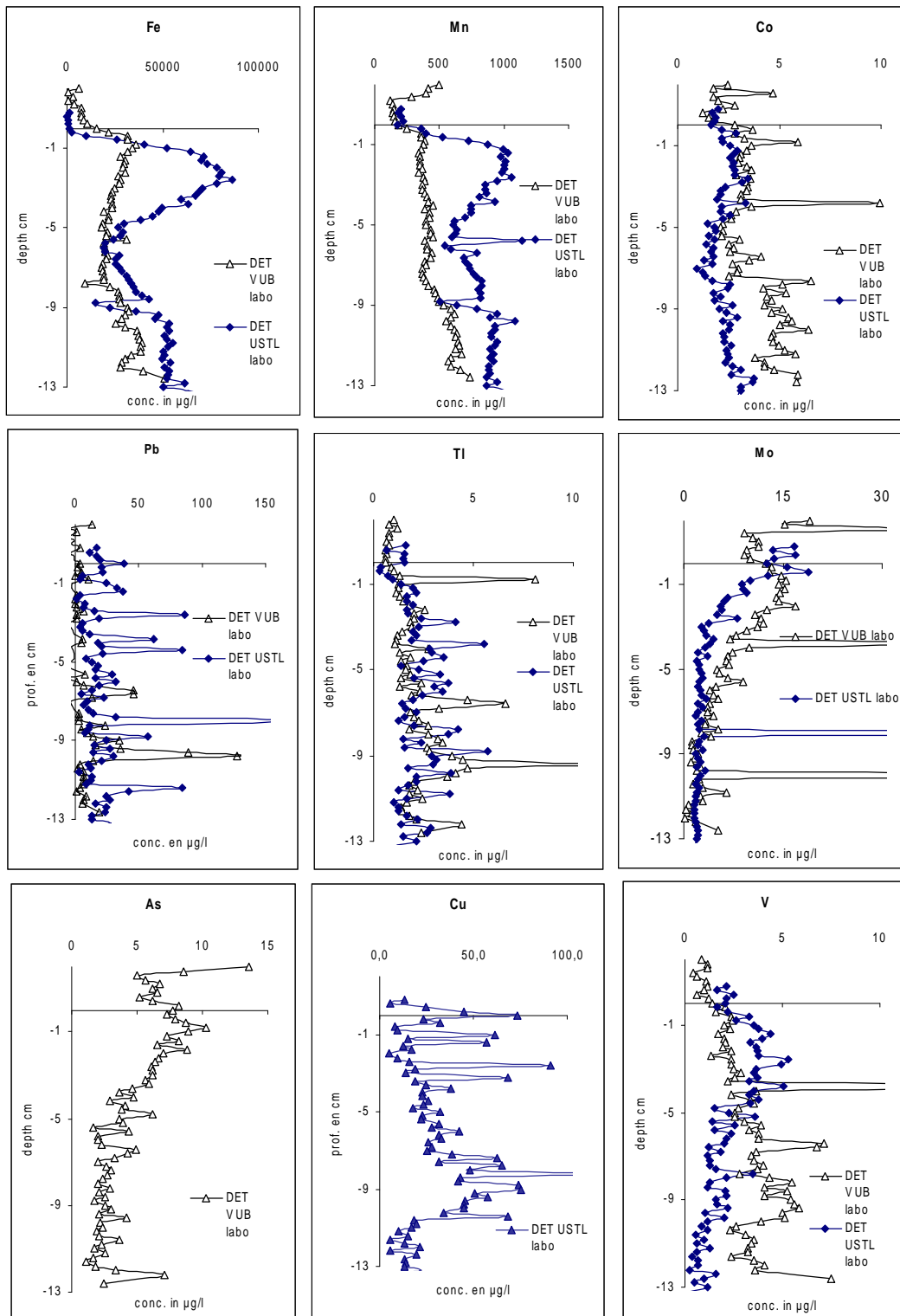


Figure IV.6 : Profils de concentrations en Fe, Mn, Co, Pb, Tl, Mo, As, Cu et V dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique DET (sondes déployées dans les carottes).

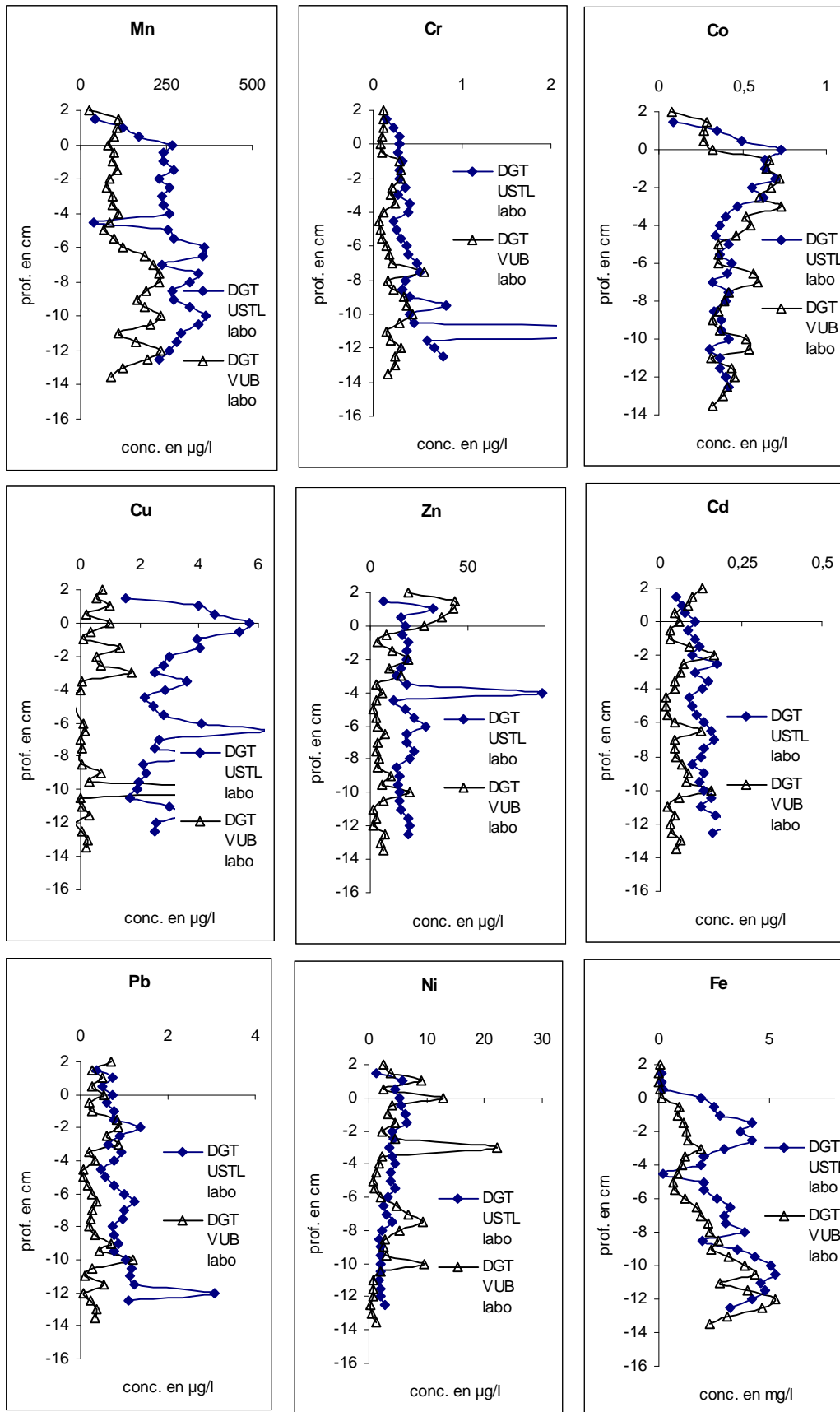


Figure IV.7 : Profils de concentrations en Mn, Cr, Co, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni et Fe dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys obtenus par la technique DGT (sondes déployées dans les carottes).

Lors de cette campagne, une sonde DET a également été déployée dans une carotte pour l'analyse des anions dans les eaux interstitielles. Le couplage avec la chromatographie ionique permet une analyse multi élémentaire avec un volume assez faible (< 0,5 mL). Les profils sont présentés sur la figure IV.8.

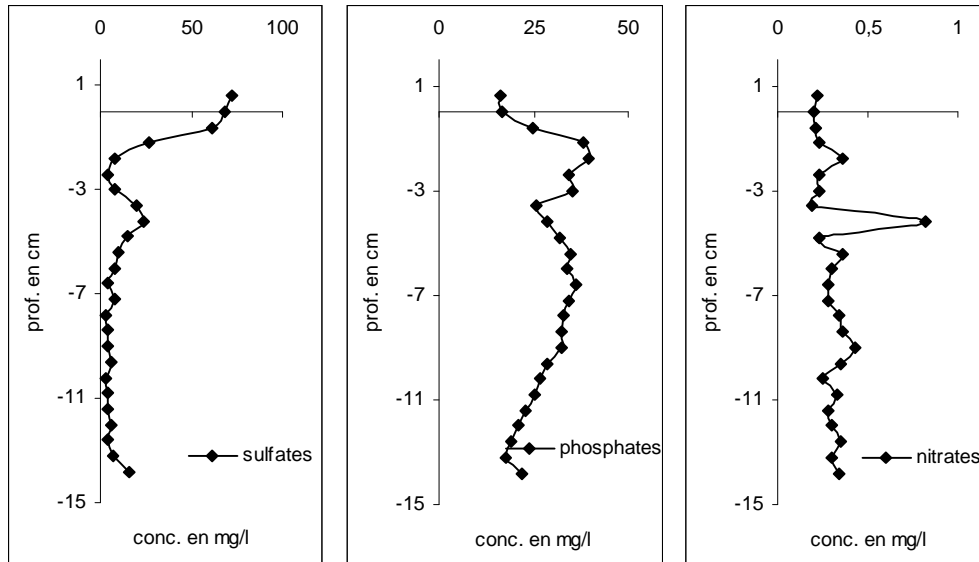


Figure IV.8 : Profils de concentrations en nitrates, sulfates et phosphates obtenus par la technique DET (sondes déployées dans les carottes).

La réalisation de profils de concentrations en anions grâce à la technique DET s'avère relativement intéressante en particulier par la haute résolution de cette technique, ce qui permet d'affiner les mécanismes diagenétiques (zone de réduction des sulfates et des nitrates en particulier). Comme pour les métaux, on constate une bonne comparaison entre les profils obtenus par les différentes techniques au niveau des variations.

- *DET et DGT in situ : comparaison avec les profils DET et DGT obtenus par carottage*

La comparaison entre les profils DET de quelques métaux et anions déployés à température ambiante dans les carottes et ceux réalisés *in situ* est présentée sur la figure IV.9.

On observe une différence assez importante entre le DET terrain et le DET carotte notamment pour le fer où les valeurs obtenues par carottage sont 2 à 4 fois plus élevées que celles obtenues par les DET carottes. Le même phénomène est observé pour le manganèse. Par contre, cette différence est beaucoup plus faible pour les autres métaux traces tels que le cobalt, le plomb, le vanadium ou encore le tellure. D'autres part, concernant les profils de sulfates et de nitrates, on observe le phénomène inverse à savoir que les concentrations

obtenues sur les carottes sont 2 à 3 fois plus faibles que les concentrations *in situ*. Toutes ces observations montrent que les principales espèces affectées par un déploiement des sondes à température ambiante sont les espèces intervenant dans l'oxydation de la matière organique lors de la diagenèse précoce à savoir le fer, le manganèse ainsi que les sulfates et les nitrates. Les autres éléments, en particulier les métaux traces, même s'ils peuvent être associés aux éléments tels que le fer ou le manganèse, ne semblent pas subir de modifications importantes.

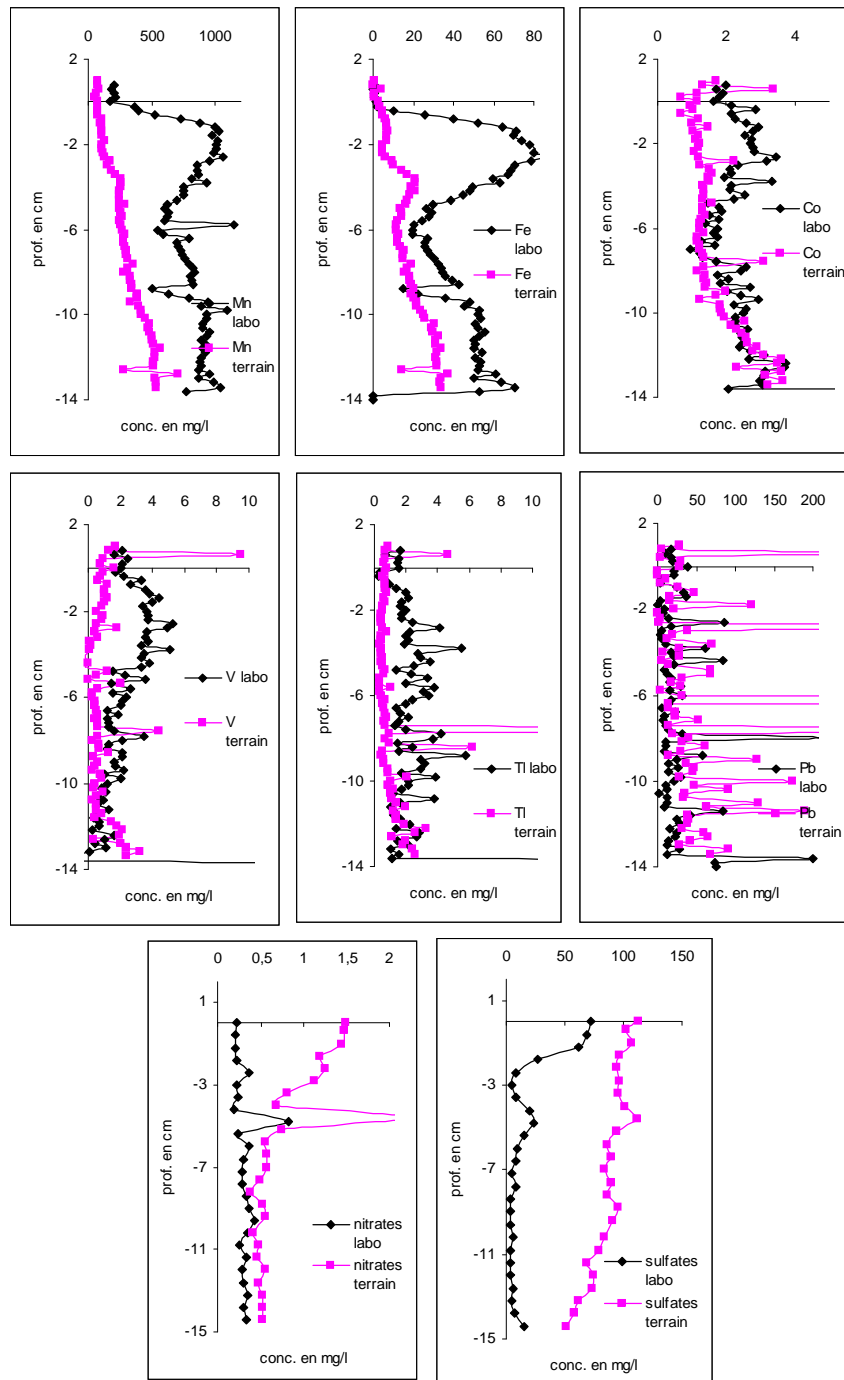


Figure IV.9 : Comparaison entre les profils DET terrain (déployés *in situ*) et les profils DET carottes (déployés au laboratoire) pour quelques métaux (Mn, Fe, Co, V, Tl, Pb) ainsi que pour les nitrates et sulfates (USTL).

De même, la comparaison entre les différents profils DGT est présentée sur la figure IV.10 mais ne laisse pas apparaître de différences significatives entre les sondes déployées au laboratoire et les sondes déployées *in situ* contrairement à ce qui a été observé pour les DET.

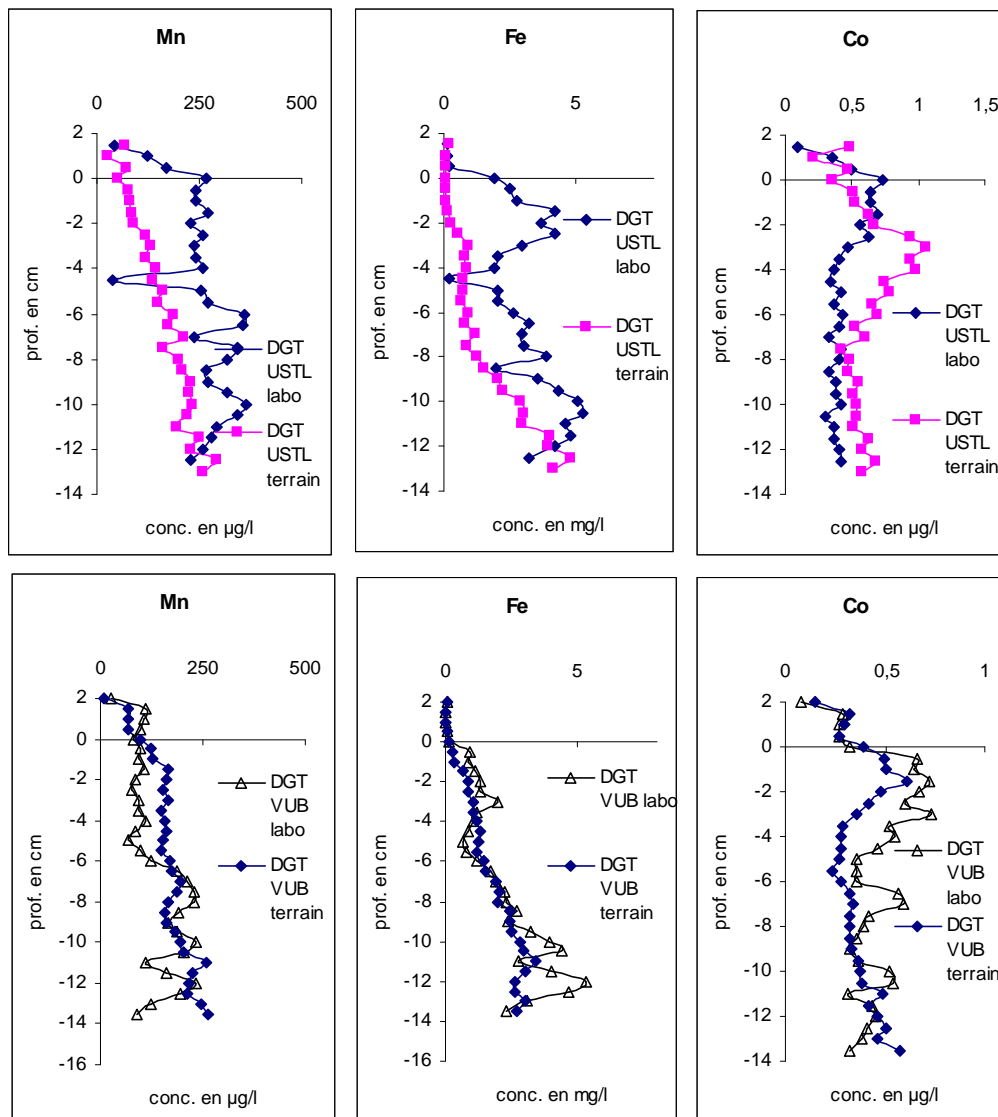


Figure IV.10 : Comparaison entre les profils DGT terrain (déployés *in situ*) et les profils DGT carottes (déployés au laboratoire) pour quelques métaux (Mn, Fe, Co) (USTL et VUB).

Il apparaît donc que dans le laboratoire, les processus diagénetiques soient assez nettement accélérés et augmentés, bien que ce phénomène ne semble pas affecter les DGT. Cela est probablement dû à l'effet de la température, qui est le principal facteur différenciant les deux DET, et qui augmenterait l'activité bactérienne rendant ainsi les processus d'oxydation de la matière organique plus importants. Ce phénomène, qui démontrerait l'importance de l'analyse *in situ* des gels ou tout du moins l'importance de la température de déploiement, reste à confirmer par des études complémentaires.

5) Etude de la phase solide du sédiment

- Profils de métaux dans la phase solide

Les concentrations de métaux dans le sédiment sont présentées sur la figure IV.11.

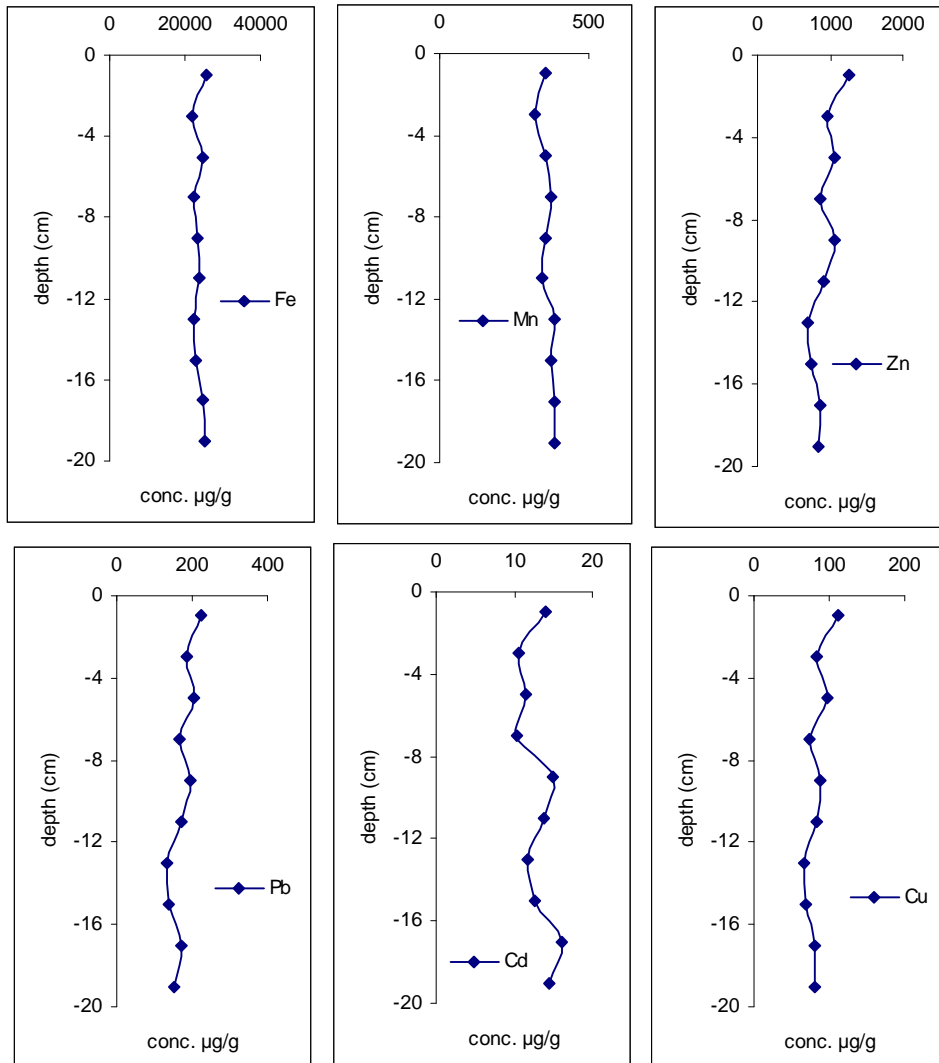


Figure IV.11 : Evolution des teneurs totales en Fe, Mn, Zn, Pb, Cd et Cu en fonction de la profondeur dans la phase solide du sédiment.

De manière générale, les profils métalliques dans la phase solide du sédiment ne présentent pas de variations particulièrement marquées. On peut toutefois comparer ces valeurs aux valeurs de référence fournies par l'Agence de l'Eau Artois Picardie (cf chapitre III – partie A) Ainsi, si on s'intéresse aux quelques éléments traces présentés sur la figure IV-11 (Cd, Cu, Pb

et Zn), le sédiment apparaît tout de même relativement contaminé ($10 < IC < 25$) mais dans la moyenne des valeurs observées jusqu'ici sur les différents sites transfrontaliers (Escaut, Lys).

- Spéciation des sulfures solides : AVS et CRS

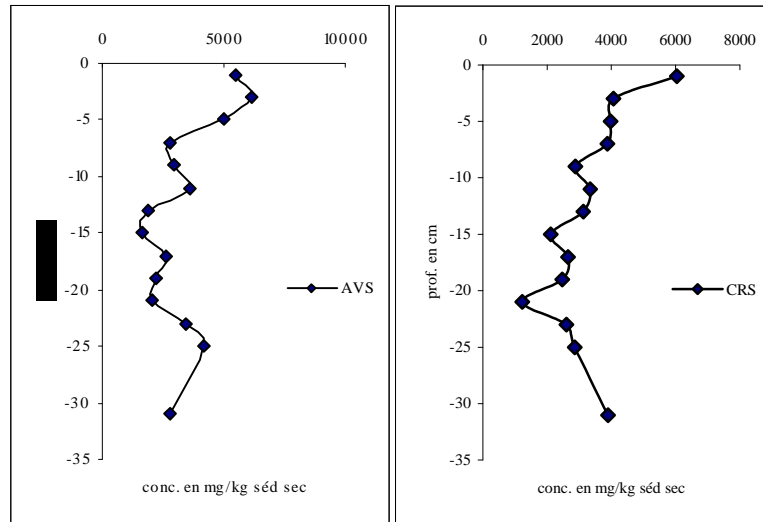


Figure IV.12 : Evolution des teneurs en AVS et CRS en fonction de la profondeur dans les sédiments de la Lys.

L'évolution des AVS et des CRS en fonction de la profondeur est présentée sur la figure IV.12

Dans la phase solide, nous observons des concentrations en AVS et en CRS qui diminuent avec la profondeur et ce jusqu'à -20 cm. Ces concentrations augmentent ensuite légèrement avec la profondeur. Ces teneurs en sulfures, particulièrement élevées (6000 mg/kg en surface), indiquent qu'il existe une forte production de sulfures dans les 25-30 premiers centimètres de la carotte sédimentaire, ce qui est en accord avec la consommation de sulfates observée précédemment. On note que les teneurs les plus élevées se situent au niveau de la surface.

La production des CRS en surface est très probablement liée aux réoxydations partielles d'une partie des AVS. Au contraire, à des profondeurs plus importantes où l'on observe des valeurs très négatives du potentiel d'oxydoréduction, les AVS deviennent plus stables et la transformation AVS en CRS se fait alors plus difficilement.

D) ETUDE DE LA DIAGENESE DU SOUFRE DANS LES SEDIMENTS DE L'AUTHIE

L'estuaire de l'Authie représente un site particulièrement intéressant pour l'étude des mécanismes diagénétiques. Ce sédiment, peu pollué en métaux, présente des caractéristiques intéressantes de part l'apport de matière organique provenant de différentes sources. Ainsi, en complément aux campagnes réalisées dans le bassin de l'Escaut sur des sédiments fluviaux dans le cadre du programme INTERREG III STARDUST, une campagne de prélèvement a été réalisée en Baie d'Authie dans le but d'étudier les mécanismes de diagenèse précoce mais en s'attardant sur un aspect particulier qui joue un rôle majeur dans la distribution des espèces au sein des sédiments : la diagenèse du soufre.

Les résultats obtenus lors de cette campagne ont également fait l'objet de la rédaction d'un article en collaboration avec l'institut Josef Stephan de Ljubljana (Slovénie) et le Laboratoire de Chimie Environnementale de l'université de Bruxelles (Belgique). Cet article, soumis à la revue *Sciences of The Total Environment*, est présenté dans le paragraphe suivant.

Dans cette étude, la distribution des concentrations de différentes espèces soufrées a été réalisée sur 3 carottes de sédiment prélevées à marée basse sur une zone intertidale de l'Estuaire de l'Authie. Les teneurs en sulfates et sulfures ont été déterminées dans les eaux interstitielles ainsi que les concentrations en AVS, pyrite, soufre élémentaire et la fraction de soufre liée aux acides humiques et fulviques dans la phase solide des sédiments.

Ces résultats ont permis d'apporter des informations importantes sur la diagenèse du soufre dans cet environnement. Contrairement aux environnements marins où le sédiment agit comme un puit pour les sulfates, il représente une source de sulfates pour la colonne d'eau surnageante au niveau du site situé en eau douce sur l'Authie. Il apparaît aussi qu'une caractéristique typique de l'ensemble des sites étudiés est l'accumulation d'espèces soufrées réduites (monosulfures, pyrite, soufre élémentaire) au niveau de l'interface eau/sédiment. De plus, l'origine du sédiment (marine ou terrestre) joue un rôle crucial dans la production de sulfures sédimentaires et de manière générale dans la distribution des espèces soufrées sédimentaires. D'autre part, sous la zone de production des sulfures et du soufre élémentaire, on observe un recyclage des espèces réduites du soufre par le biais notamment d'oxydations entraînant une augmentation des concentrations en sulfates aussi bien qu'une sulfuration de la matière organique. L'analyse des isotopes révèle d'ailleurs que la sulfuration des acides

fulviques se fait par le biais des composés soufrés réduits, probablement les sulfures, alors que pour les acides humiques, ce processus se fait par addition d'espèces soufrées partiellement réduites tels que les polysulfures. Néanmoins, les phénomènes qui gouvernent la distribution des différentes espèces du soufre dans un environnement aussi dynamique que l'estuaire de l'Authie sont davantage des phénomènes de sédimentation/érosion assez rapides qui entraînent souvent une redistribution du sédiment ainsi que des changements rapides des conditions d'oxydation et de réduction dus à l'exposition partielle du sédiment.

Early diagenesis of sulphur in estuarine sediments in Authie Bay, Northern France

Sonja Lojen^{a1}, Cedric Gabelle^b, Gabriel Billon^b, Martine Leermakers^c

^aDepartment of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

^bLaboratory PBDS (UMR CNRS 8110), Group of Analytical and Marine Chemistry, University of Science and Technology of Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^cLaboratory of Analytical and Environmental Chemistry, Free University of Brussels, 1050 Brussels, Belgium

¹ Corresponding author: Sonja Lojen, Department of Environmental Sciences, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenia; Tel.: ++386 1 5885 393, Fax: +386 1 5885 346, e-mail: sonja.lojen@ijs.si

1. Introduction

Redox reactions involving sulphur, especially bacterial sulphate reduction, are accounting for the majority of the degradation of total organic matter in marine and estuarine sediments (Jørgensen, 1982, Thamdrup and Canfield, 1996). The dissolved hydrogen sulphide thus produced plays an important role in scavenging metal cations and binding them into insoluble sulphides (mainly FeS_x), which can further react with dissolved sulphide, elemental sulphur or polysulphides to form pyrite (Berner, 1970; Howarth and Jørgensen, 1984; Rickard, 1997, Kao et al., 2004). Coupled sulphur and metal (especially iron) cycles in surface sediments are largely influenced by the supply of easily degradable organic matter to the sediment, its reactivity, the availability of reactive iron and the oxygen concentration in the bottom water (Brüchert, 1998, Wijsman et al., 2001, 2002, Lyons et al., 2003). If reactive iron is present in excess, the majority of sulphide formed is precipitated as highly reactive acid volatile sulphides (AVS), or more stable ones, such as pyrite (Howarth and Jørgensen, 1984). The AVS fraction is only operationally defined and consists mostly of mackinawite (FeS), greigite (Fe_3S_4), amorphous and aqueous FeS_x clusters and nanoparticles (Rickard & Morse, 2005). In iron-poor sediments, or where iron is bound to refractory mineral phases, the excess H_2S is either bound to organosulfur compounds in microbially mediated processes, or diffuses upwards to the oxidised surface sediment layer. Here it is oxidised back to sulphate, or escapes from the sediment as H_2S (Aller & Rude 1988, Fossing & Jørgensen 1990, Thamdrup et al. 1993, Kristensen et al. 2000). Organic compounds with S-containing functional groups, which may be formed during early diagenesis by addition of (partly) reduced S species, were also reported to be efficient in binding metals from the interstitial solution (Hutchinson et al., 2001).

Several studies of sedimentary sulphide and organosulfur pools applying stable sulphur isotopes as natural tracers suggest that they can be formed consecutively (Bates et al., 1993, 1998, Chu et al., 1993, Raiswell et al., 1993) or simultaneously in competitive processes (Brüchert and Pratt, 1996, Henneke et al., 1997, Lojen et al. 2004). The enrichment of organic matter with sulphur during the earliest stages of diagenesis has been amply documented in marine sediments (Wakeham et al. 1995, Brüchert & Pratt, 1996, Werne et al. 2000, 2003, Amrani & Aizenshtat, 2004), while the importance of such reactions in freshwater environments is not very much appreciated (Urban et al., 1999).

The aim of this study was to investigate the distribution of sulphur species in the sediment along the salinity gradient in Authie Bay (Northern France). The formation pathway and timing of incorporation of S into fulvic and humic acids were estimated using the stable isotope composition of sedimentary S species as a natural tracer.

2. Site description

The river Authie (in total 95 km long) flows into the Channel at the city of Berck (Northern France) in an estuary situated at the border between the Somme and Pas-de-Calais Departements. The river is considered to be relatively unpolluted, although affected by a series of water mills with small dams (up to 2 m high) for different uses, such as power plants or fish farming (Hansen et al, 2002). The sampling sites (Fig. 1) were located: (i) in the estuary just at the entrance into the Channel with salinity 31 (Site 1 – Authie Aval); (ii) at Port de la Madelon about 1.5 km upstream of site 1, where the environment is still saline, though a considerable fraction of sedimentary organic matter is already of terrestrial origin (site 2); and (iii) at Pont-a-Cailloux about 5 km upstream of site 1 where a slight marine influence could be observed only at exceptionally high tides a few times per year (site 3). The tidal heights of the river in the sampled area are about 5 m.

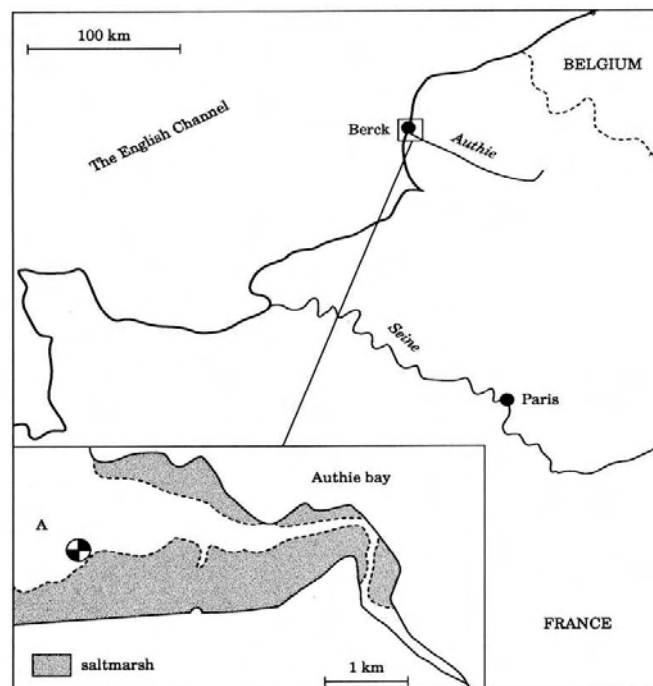


Figure 1 : Location map of Authie Bay .

3. Materials and methods

3.1. Sample collection, extraction of *S* species

Sediment samples were taken manually on tidal mudflats at low tide using 10-cm internal diameter Plexiglas tubes and rubber stoppers. All manipulations of the sediment (sectioning, weighing, centrifuging, filtering etc.) were performed in a N₂-filled glove bag or in tightly closed vessels to minimise the possibility of oxidation of reduced compounds.

Redox potential (Eh) and pH were determined on site by inserting electrodes into the core through side openings in the tube covered with plastic adhesive tape.

Sediment cores were extruded and cut into 2 cm thick segments, divided into two portions, each packed into a plastic bag, sealed and stored frozen (-24°C) until further processing. They were used separately for extraction of the following species: (1) mineral sedimentary sulphides and estimation of the degree of Fe pyritization; and (2) dissolved sulphate and sulphide in the pore water, elemental S, and S bond to fulvic and humic acids.

The degree of Fe pyritisation was determined as the ratio of pyrite-bound Fe to total reactive Fe (pyritic + HCl-soluble, Berner, 1970). The HCl soluble Fe fraction was extracted by elution of reactive Fe from wet sediment in 1N HCl at room temperature for 12 hours (Leventhal & Taylor, 1990, Roychoudhury et al., 2003).

Sedimentary sulphides were extracted as two operationally defined phases – acid volatile sulphides (hereafter referred to as AVS), consisting mainly solid Fe-monosulphides and dissolved S²⁻ species - H₂S, HS⁻, FeHS⁺ and FeS_{aq} (Rickard & Morse, 2005), and chromium reducible sulphur (CRS), consisting of pyrite, elemental S and perhaps some Cr-reducible organic S. The organic CRS fraction could not be separated, but it is supposed to be rather negligible and its presence should not affect the results (Canfield et al., 1998).

AVS and CRS were isolated by digestion of the wet sediment in 6 M HCl and subsequent addition of CrCl₂, using the sequential extraction procedure developed by Canfield et al. (1986) and modified by Billon et al. (2001, 2001a). H₂S liberated during decomposition of sulphides was trapped in an alkaline antioxidant solution (0.2 M Na-EDTA in 2M NaOH), which was analysed for sulphide concentration immediately after the extraction was

completed. Sulphides for isotope analyses were precipitated from the alkaline solution by addition of an excess amount of CdCl_2 . Pyrite concentration was then calculated as the difference between concentrations of CRS and elemental S.

Another portion of the sediment was used to extract dissolved sulphate and sulphide, as well as elemental S (S^0 , Henneke et al., 1997) and S bound to humic (hereafter referred to as HAS) and fulvic acids (FAS) (Brüchert & Pratt, 1996). Wet frozen sediment was dispersed in de-aerated 0.1 M NaCl solution, shaken for 1 h, centrifuged, filtered through a GF-F glass fibre filter (Whatmann) and divided into two portions. The filtrate was trapped in 0.5 M Zn-acetate solution to precipitate the dissolved sulphide as ZnS, which was removed by filtration and then further treated as AVS. Dissolved sulphate was precipitated from the filtrate by addition of HCl and BaCl_2 .

Elemental sulphur was extracted from the washed sediment in a 3:1 methanol - toluene mixture (Henneke et al., 1997). The eluate was evaporated and further processed as CRS. The other portion of washed sediment was extracted in 0.1 M NaOH to elute humic and fulvic acids. Humic acid was precipitated by addition of HCl to the filtered eluate ($\text{pH} < 2$), filtered from the remaining solution through a GF-F glass fibre filter and freeze-dried. S was extracted by combustion in a Parr bomb (Oxygen bomb 1108, John Morris Scientific) and precipitated as BaSO_4 . The residual solution after removal of humic acid was evaporated to about 10% of the initial volume. During evaporation, H_2O_2 was added in small portions to convert the FA-bound S to sulphate, which was then precipitated by addition of BaCl_2 .

3.2. Analytical procedures

The dry weight of the sediment was determined from the mass difference between wet and oven dried sediment (60°C to constant weight). Dried sediments were used for elemental analysis to determine the concentrations of organic carbon (C_{org}) using a Leco 932 elemental analyser, as well as for stable isotope analyses of organic carbon. The same apparatus was used to determine the S concentration in humic acid extracts.

The concentrations of water soluble Na^+ and of reactive HCl-soluble Fe were determined by ICP-AES ($\pm 2\%$, Varian Liberty Serie II).

Concentrations of all S species precipitated as BaSO_4 (dissolved sulphate, HAS, FAS) were determined gravimetrically (Standard methods, 1998). Dissolved sulphate was recalculated per mL pore water, estimated from the dry weight analysis (Brüchert and Pratt, 1996). The

density of pore water was taken to be 1.02g/cm³ for marine sites 1 and 2 (Handbook of Chemistry and Physics) and 1 g/cm³ for freshwater sites, assuming that the error deriving from possible differences in water density can be neglected compared to the analytical error of the gravimetric method which is ±2% (Standard methods, 1998a).

The concentrations of AVS, CRS, S⁰ and dissolved sulphide were determined by potentiometric titration of the H₂S-containing antioxidant solution with a 100 ppm CdCl₂ solution (prepared from Titrinorm standard solution) using a Metrohm 736 GP Titrino system. The reproducibility of the entire procedure was determined by Billon et al. (2001a) to be better than 8%, mostly due to the natural heterogeneity of the sediment. The obtained concentration differences in replicate samples, however, did not affect the isotopic composition of the sulphide. As the CRS comprises pyrite, as well as elemental S, the contribution of S⁰ was subtracted from the CRS concentration determined by the sequential extraction. Note further that concentrations of sedimentary S species were recalculated per kg dry sediment.

Stable isotope compositions of organic C and extracted S species were determined using a Europa 20-20 continuous-flow mass spectrometer (EA-IRMS) with an ANCA SL preparation module. For organic carbon isotope analysis, carbonate was eliminated by digestion in diluted HCl (1:10) at 50°C overnight. Samples of sulphur extracted in the form of CdS were mixed with an equal amount of V₂O₅, while a triple amount of V₂O₅+SiO₂ (1:1) mixture was added to the BaSO₄ prior to analysis.

Results of stable isotope analysis are reported in permil (‰) as relative δ values defined as:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]}$$

where R is the isotope ratio of the heavier to light isotope (i.e. ³⁴S/³²S, ¹³C/¹²C) of the sample and standard. Results are reported as permil [‰] vs. VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite) for carbon and VCDT (Vienna Cañon Diablo Troilite) for sulphur. IAEA reference materials and laboratory standards calibrated vs. IAEA calibration materials were used to check the accuracy of the analyses. Precision determined in replicate analyses of samples was equal or better than 0.1‰ for δ¹³C and 0.4‰ for δ³⁴S. The stable isotope composition of pyrite was recalculated from the concentrations and δ³⁴S values of elemental S and total CRS obtained by the sequential extraction.

The source of C_{org} in the sediment was calculated using a simple linear mixing equation (Fry et al., 1977, Peterson & Howarth, 1987, Čermelj et al., 1996), where marine and terrestrial soil C_{org} were taken as end-members. The $\delta^{13}\text{C}$ of the marine and terrestrial end-members were taken to be -20‰ (Deines, 1980) and -29.4‰ , respectively. As the terrestrial end-member, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{Corg}}$ value measured in soil collected at site 3 was taken.

The “residual fraction” of sulphate in the pore water was estimated as the fraction of sulphate remaining in the pore water after sulphate reduction from the “initial” sulphate concentration, which was calculated from the concentration of water soluble Na^+ in the sediment, assuming Na^+ derived other sources than the sea salt in marine pore waters is negligible, and that the common $\text{Na}^+:\text{SO}_4^{2-}$ molar ratio for seawater is 16.5 (Handbook of Chemistry and Physics, 2005).

4. Results

4.1. Sediment characteristics

Sediment cores from the lower part of the Authie Estuary (1 and 2) were highly heterogeneous. They contained numerous remains of shells and other organisms, as well as pockets of faecal pellets, open and filled-in tubes and lenses of mm to cm size, distinctly differing from each other in density, colour and grain size. Sediment at site 3 was more homogeneous with respect to grain size, but characterised by an alternation of layers of different colours (yellowish-brown to dark grey). The scattered depth profiles of porosity and the concentrations of some analysed species are at least partially attributed to sediment heterogeneity.

pH and redox potential (Eh) measured on site immediately after coring are shown in Fig. 2. pH was the lowest in the marine environment (site 1) and increased upstream with decreasing marine influence. Eh was generally negative (generally below -100 mV, reaching as low as -400 mV vs. Ag/AgCl electrode) and showed more irregular depth profiles than pH, corresponding to the heterogeneous texture of the sediment. At site 3, it fluctuated between positive and negative values, where the differences in the coloration of the sediment roughly corresponded to the changes in the redox potential. However, since the sediment core at this site was retrieved at rising tide, the increase of Eh may also be related to the upward invasion of fresh oxygenated water.

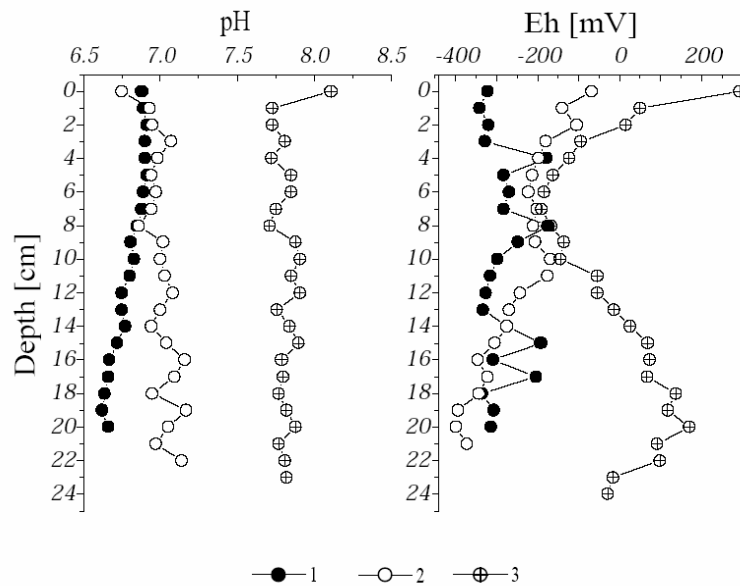


Figure 2 : pH and Eh vs. depth profiles of sediment in Authie Bay.

C_{org} analysis of the sediment revealed that its concentrations were quite similar at all three sites, varying between 0.8 and 2.3 wt.% (Fig. 3). $\delta^{13}C$ values of C_{org} at the marine site 1 were the highest, in the range close to that typical of marine organic matter (approx. -18 to -20‰ VPDB), and gradually decreased upstream toward site 3, where they showed more depleted values, typical of terrestrial sediments or soils (Deines, 1980). The $\delta^{13}C$ values of C_{org} at the site 2 lay inbetween those of sites 1 and 3, pointing toward mixing of marine and terrestrial components of the organic matter, with an increase of the marine fraction in the upper 3 cm and below 15 cm. The fraction of terrestrial C_{org} , estimated using a mixing model from the C stable isotope composition, ranged between 2 and 30% at site 1 and between 34 and 70% at site 2. Note that the estimation is conservative, not accounting for the diagenetic changes in $\delta^{13}C$. Nevertheless, at site 2 the fluctuation in terrestrial vs. marine fraction is much larger than at site 1, showing 3 layers: a thin surficial layer with predominant marine organic debris, the layer between 3 and 15 cm with C_{org} of predominantly terrestrial origin and the layer below 15 cm where the marine component prevails.

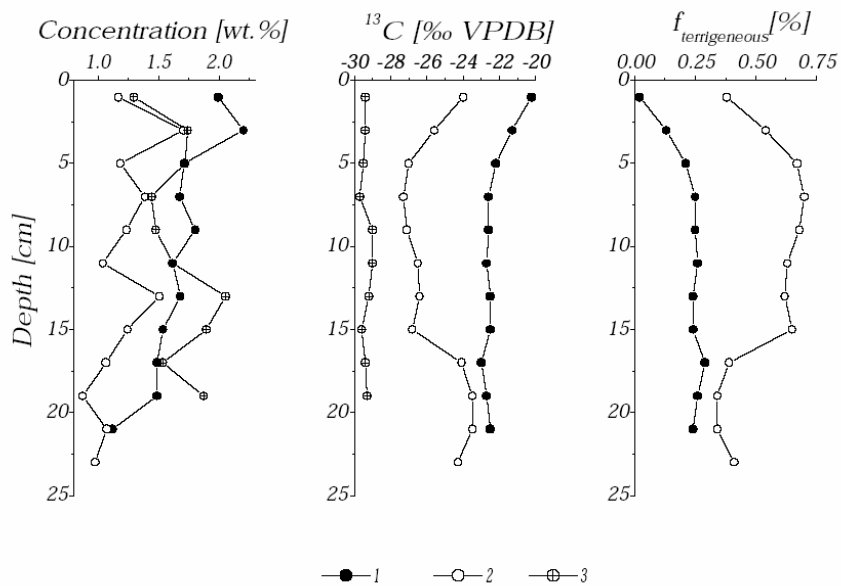


Figure 3 : Concentrations, stable isotope compositions of sedimentary organic C and estimated fraction of terrestrial organic C at sites 1 and 2.

4.2. Sulphur in the sediment

Concentrations of dissolved sulphur species are shown in Fig. 4.

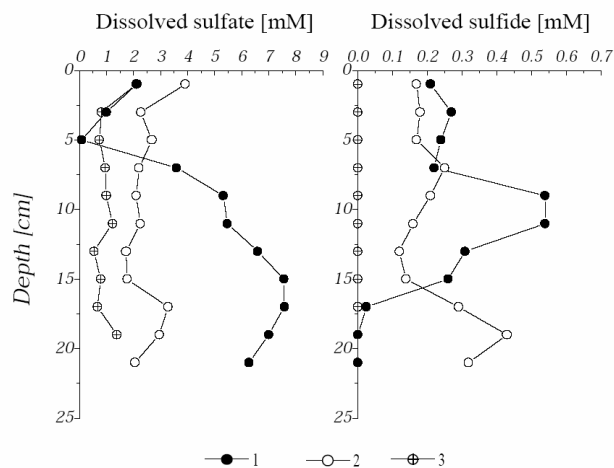


Figure 4 : Concentrations of dissolved sulphate and sulphide in pore water.

All samples were taken at low tide, when the sediment surface was dry, so no supernatant concentrations could be measured. The sulphate concentration in water of the River Authie collected simultaneously with the sediment cores was 0.3 mM (not shown in the Fig.),

whereas the seawater sulphate concentration determined close to site 1 was 25 mM (Billon et al., 2002).

Sulphate concentrations in pore water generally decreased with distance from the sea, as well as with depth, where the largest decrease was observed in the uppermost 3-5 cm of the sediment column at all sites. At site 1, however, sulphate increased below 5 cm reaching up to 7 mM, while at sites 2 and 3, the sulphate concentration below that depth remained more or less stable throughout the sediment column. The sulphate concentration at site 3 was higher in the pore water (1-2 mM) than in the river water (0.03 mM). This might indicate that the riverbed acts as a source of sulphate to the water column, in contrast to marine sites, where it acts as a sink. However, sometimes at extremely high tide the salinity in the river water is higher than in the sediment; in such cases, sulphate diffuses into and accumulates within the sediment.

Dissolved sulphide at site 1 showed a similar depth pattern as sulphate – it increased by more than 100% below 5 cm in the depth segment where dissolved sulphate also increased, but deeper in the sediment its concentration decreased and fell to levels close to the detection limit below 15 cm. At site 2 sulphate scattered between 0.1 and 0.4 mM, while at site 3 it remained around the detection limit of about 0.005 mM throughout the sediment column. (Fig. 4).

The concentration of sedimentary S species and their relative distribution is shown in Figs. 5a,b. The total sedimentary S concentration (as the sum of all analysed species) in the surface sediment layer decreased with distance from the sea. The distribution of individual S species in the sediments varied with depth at all sites. At the marine site (1), inorganic S forms prevailed (> 60%) throughout the sediment column, while with decreasing marine influence the relative abundance of organic S increased (Fig. 5b). Organic S species (as a sum of HAS and FAS) were much more abundant in the upper sediment segment at site 2 than at freshwater site 3, while deeper in the sediment, pyrite became the most abundant species. At the freshwater site 3, inorganic S forms prevailed (>70%) over organic ones in the upper 5 cm, while deeper in the sediment organosulphurs became dominant (approx. 80%), except in the depth segment 18-20 cm.

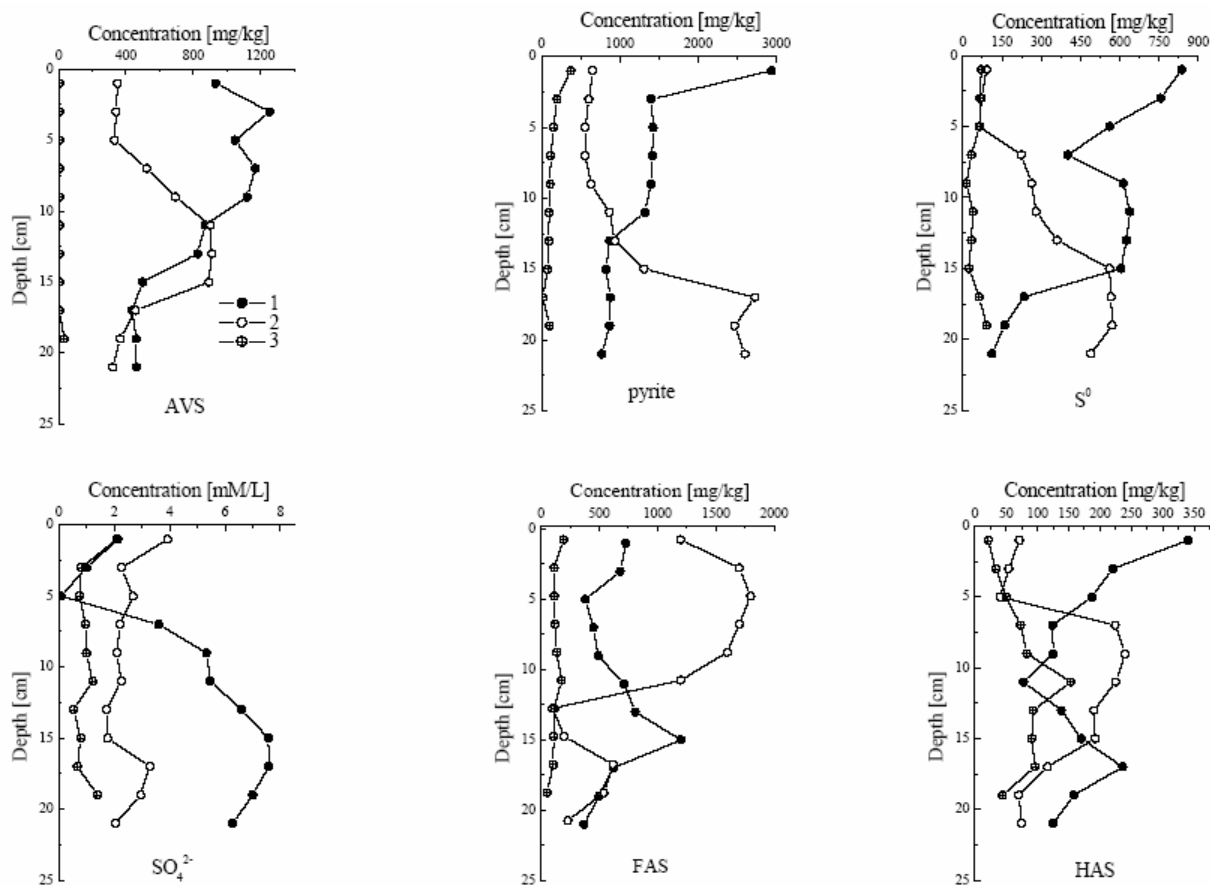


Figure 5a: Concentrations of sedimentary S species and dissolved sulphate in sediments of Authie Bay (AVS = acid volatile sulphides, S⁰ = elemental S, FAS = S bound to fulvic acids, HAS = S bound to humic acids, SO₄²⁻ = dissolved sulphate in pore water).

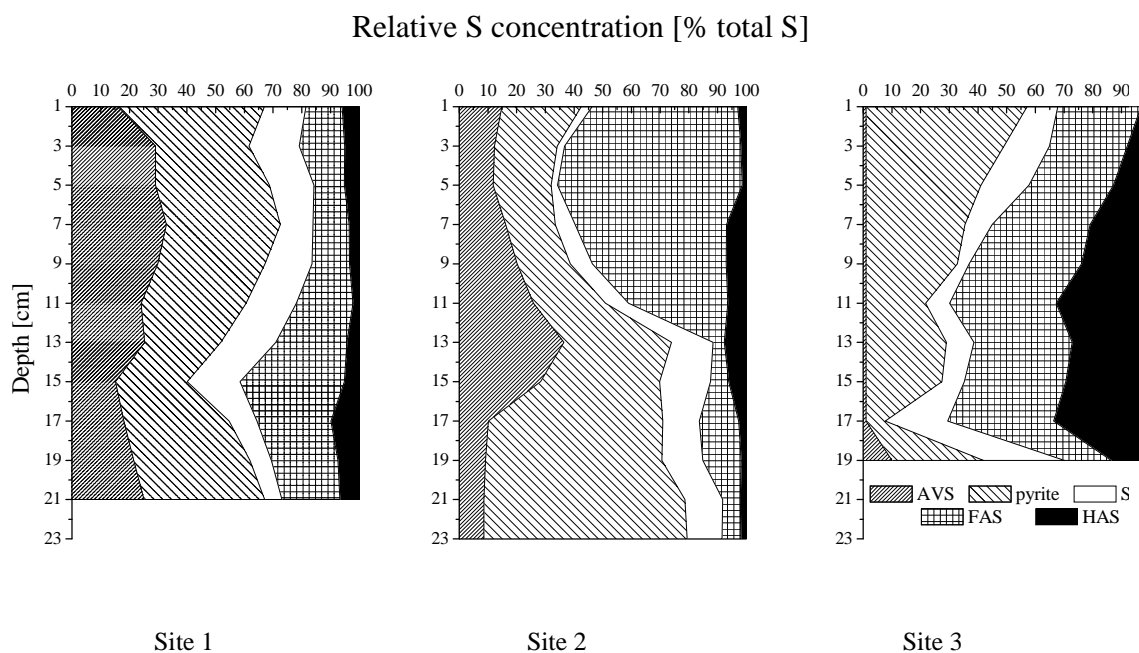


Figure 5b: Relative fractions (as % total S) of sedimentary S species.

The degree of Fe-pyritization was higher in the marine sediment at site 1 than at sites 2 and 3 (Fig. 6) and well correlated with the sedimentary pyrite concentration, with r^2 0.50 at site 1 and 0.94 and 0.95 at sites 2 and 3, respectively.

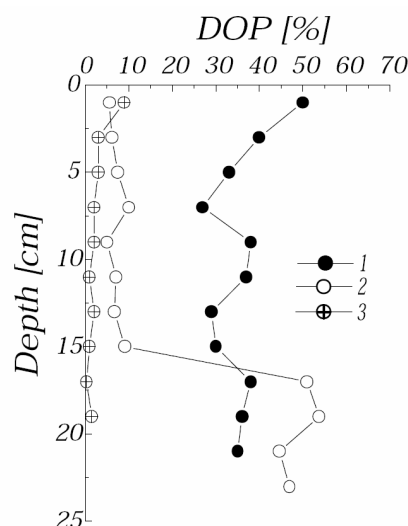


Figure 6: Degree of Fe pyritization (DOP) in sediments of Authie Bay.

The isotopic composition of sedimentary S species is shown in Fig. 7.

At all three sites, sulphate was the most ^{34}S -enriched species. The $\delta^{34}\text{S}$ value of dissolved sulphate generally increased with depth, but the enrichment varied from site to site. The most positive $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 values (+20 to +70‰) were found at site 2, which is located in the upper Authie estuary, while at site 1 the $\delta^{34}\text{S}$ values were lower (10 to 42‰) in spite of the proximity of the sea (with $\delta^{34}\text{S}$ - SO_4 +20.3‰, Faure, 1986).

The river water sulphate at site 3 was measured to have a $\delta^{34}\text{S}$ value +2.4‰ VCDT, whereas the pore water sulphate $\delta^{34}\text{S}$ increased from +5.2‰ 1 cm below the sediment/water interface to a maximum +18.4‰ below 15 cm.

Among the sedimentary S species, CRS generally exhibited the most negative $\delta^{34}\text{S}$ values, except in the lowermost segments from sites 1 and 2, where S^0 (1) and AVS (2) were more depleted, respectively. The isotope separation (ϵ) between sulphate and pyrite ranged between 10 and 76‰, and was generally larger at marine sites 1 and 2, while at site 3 it ranged between 22 and 35‰. Organosulfur compounds were depleted in ^{34}S with respect to sulphate, but enriched with respect to sulphides at all sites, where S bound to humic acids (HAS) was depleted by up to 25‰ and 12‰ compared to FAS at sites 1 and 3, respectively, and enriched by up to 20‰ at site 2.

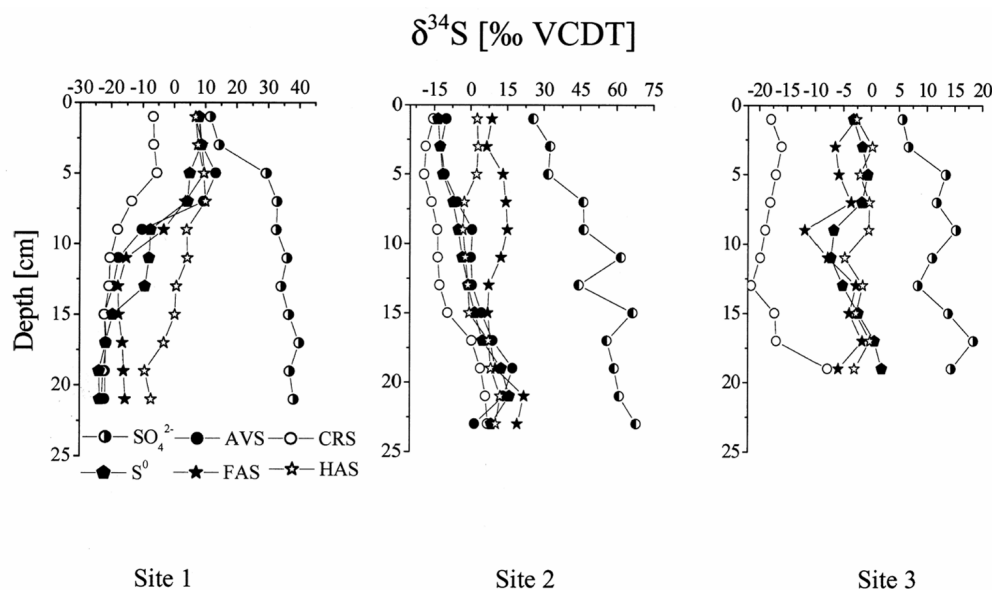


Figure 7: Stable isotope composition of S species in Authie Bay.

5. Discussion

The trends observed in both concentration and $\delta^{34}\text{S}$ values vs. depth profiles at the three study sites differed considerably among each other, in spite of the rather small distance between the sampling sites, indicating that both sources and S (re)cycling pathways at these sites were different.

5.1. Sulphate

Sulphate concentration in the overlying estuarine water is closely related to its salinity. The sediment cores discussed in this study were taken in a very dynamic estuary with sedimentation/erosion rates varying rather quickly, leading to a rapid evolution of morphology (Dobroniak & Anthony, 1999, Dobroniak, 2000). The heterogeneity of the sediment, at least partially resulting from the estuarine dynamics, can cause temporal and spatial variability in the extent of seawater intrusion and thus cause salinity fluctuation in the sediment cores. The total sulphate concentration in the pore water thus provides little information on diagenetic processes. Therefore the residual fraction of initial sulphate in the sediment was estimated using the concentration of water soluble Na^+ as an indicator of salinity (Fig. 8). Values greater than 1 (at site 3) indicate that there was a surplus of SO_4^{2-} in the sediment, which originated from sources other than seawater (leaching from soil, anthropogenic sources etc.), since the $\text{Na}^+:\text{SO}_4^{2-}$ ratio in seawater is considered to be constant.

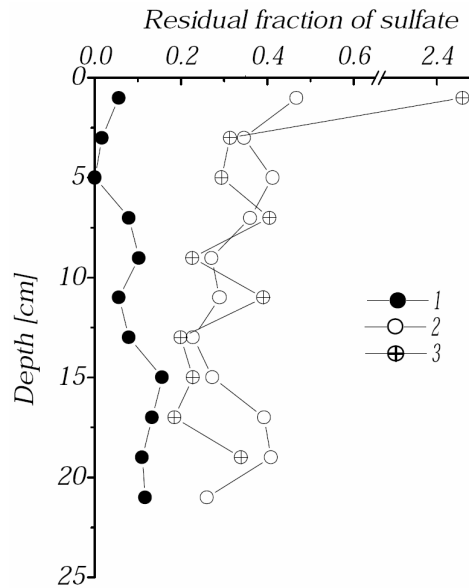


Figure 8: Residual fraction of dissolved sulphate in pore water estimated from Na^+ concentration; values greater than 1 indicate sulphate accumulation in pore water above the level typical of sea water.

Dissolved sulphate in anoxic sediment pore water is converted to sulphide predominantly by bacterial sulphate reduction. S isotope fractionation related to this process may reach up to 70‰ (Bates et al. 1993, Böttcher et al., 1998, 2000, Brüchert, 1998, Wortmann et al. 2001), yielding ^{34}S -depleted sulphide and ^{34}S -enriched residual sulphate pools. The isotope separation depends on the sulphate reduction rate, where higher depletions are related to slow sulphate reduction and vice-versa (Habicht & Canfield, 1997). The largest decrease in SO_4^{2-} concentration and in the residual sulphate fraction occurred in the uppermost sediment segment at all three sites. Lower in the sediment, the sulphate concentration remained more or less stable at sites 2 and 3, while at site 1 it increased below 5 cm. At site 2 the sulphate concentration dropped by factor of 2 in the topmost 2 cm of the sediment, while its $\delta^{34}\text{S}$ gradually increased to values of up to +70‰ VCDT, pointing toward closed-system conditions of sulphate reduction. Isotope separations for sulphate-sulphide pairs at marine sites (1,2) were larger than reported for pure cell cultures and expected for natural environments (Habicht & Canfield, 1997, Canfield 2001). Isotope separation between sulphate and total reduced inorganic sulphurs (TRIS), calculated as a weighted average of $\delta^{34}\text{S}$ values of AVS, pyrite and S^0 , varied roughly between 20 and 30‰ at the freshwater site 3, as typical of sulphate reduction in organic-rich sediments (Habicht & Canfield, 1997, Canfield, 2001). At marine sites 1 and 2, however, it continuously increased with depth from 12 to 61‰ and from 40 to 70‰ at sites 1 and 2, respectively. This shows that processes other

than bacterial sulphate reduction contributed to the overall isotope fractionation between sulphate and TRIS in the sediments of the two marine sites, most probably disproportionation of S^0 (Habicht & Canfield, 1997).

At the marine site 1, the sulphate concentration decreased to <0.1 mM 5 cm below the sediment/water interface, corresponding to a decrease of the residual sulphate fraction from about 16% to below 1%, while deeper in the sediment it increased to about 7 mM (15 cm below the sediment/water interface), corresponding to an increase in residual fraction of up to 44%. These concentration changes point toward rapid sulphate consumption by bacterial sulphate reduction and are in contrast to results previously published for a site adjacent to this one (Billon et al., 2002), where the sulphate concentration continuously decreased with depth from about 25 mM in the uppermost sediment segment down to about 6 mM at a depth of 23 cm (i.e. a profile similar to that found at site 2). However, the $\delta^{34}S$ value of residual sulphate in the upper 3 cm was about 10‰ lower than in the seawater, indicating that at least a part of the sulphate found in the pore water in this sediment segment must have undergone a reduction-reoxidation process. It was reported that S isotope fractionation occurring in the oxidative part of the sulphur cycle does not exceed 2‰ during oxidation of reduced S compounds, and 20‰ during disproportionation of elemental S into S^{2-} and SO_4^{2-} (Fry et al. 1985, Canfield & Thamdrup 1996, Canfield et al. 1998, Cypionka et al. 1998). Böttcher et al. (2001) found that during disproportionation of elemental S, the sulphate thus produced is enriched in ^{34}S compared to the initial S^0 pool by 12.7-17.9‰, while sulphide is depleted by 3.7 – 5.3‰. Sulphur isotope composition of pyrite, in turn, was proven to be a good approximation of the $\delta^{34}S$ of the dissolved sulphide pool (Butler et al., 2000). It is therefore suggested that the sulphate pool in the upper 5 cm was exhausted by bacterial sulphate reduction since no sulphate supply from the overlying water was possible at low tide, and due to oxidation by air it was partially replenished with sulphate formed by oxidation of sulphides or disproportionation of S^0 , which yields sulphate enriched in ^{34}S compared to the sulphide pool, but depleted compared to the primary marine sulphate pool. Evidently, the concentrations and isotope compositions of sedimentary sulphate and sulphide pools vary with time between periods of net sulphate reduction and periods of net sulphide oxidation, as previously reported by Sørensen and Canfield (2004).

Comparison of the $\delta^{34}S$ values of the “added” sulphate flux to the residual sulphate pools below 5 cm at site 1 calculated from the slope of the line ($[SO_4^{2-}]/[SO_4^{2-}]_0 - 1$) vs. ($\delta^{34}S-SO_4^{2-} \times [SO_4^{2-}]/[SO_4^{2-}]_0$) after Sayles and Curry (1988) revealed that the sulphate added to the pore

water at site 1 had $\delta^{34}\text{S}$ of about 43.5‰. This is less than expected for the residual fraction of sulphate reduction (with an isotope fractionation factor α of 1.0786, Sakai, 1968), indicating that another ^{34}S -depleted sulphate source must be present beside the primary marine sulphate. Since the sulphide concentration vs. depth profile (Fig. 4) shows an increase in the same depth range as sulphate, coinciding with increased DOP (Fig. 6), we conclude that disproportionation of S^0 yielding equal amounts of sulphate and sulphide is the more likely source of ^{34}S -depleted sulphate.

Site 2 shows a rather continuous decrease in the estimated residual sulphate fraction from about 47 to about 22% 13 cm below the sediment surface. Below that depth, the sulphate fraction increases, coinciding with the increased fraction of the sediment of marine origin (Fig. 3). The continuously increasing $\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4^{2-}$ values rising to about +70‰ point toward closed system conditions of sulphate reduction at this site.

Site 3 was characterised by a more or less stable sulphate concentration throughout the sediment column after the initial decrease in the upper 3 cm, while its $\delta^{34}\text{S}$ value nevertheless increased by more than 10‰, indicating that bacterial sulphate reduction influenced the sulphate pool and its stable isotope composition, although to a lesser extent. The high sulphate concentration in the uppermost sediment segment compared to the river water (almost 2 orders of magnitude higher) and its low $\delta^{34}\text{S}$ value (+5.6‰) indicate, that the primary source of sulphate to the pore water could not be the sulphate diffusing from the overlying river water, although the salinity may reach 10 at extremely high tides. Soil water sulphate has a mean $\delta^{34}\text{S}$ of about 4.8 ± 0.2 ‰ (Novak et al., 2000, Prietzel et al., 2005), i.e. a value close to that of the pore water sulphate at site 3 in the uppermost sediment segment. It is therefore more likely that leaching of sulphate and other S-containing compounds from the sediment and their oxidation may be the most important source of pore water sulphate at site 3, which then undergoes bacterial sulphate reduction deeper in the sediment column, accompanied by an increase in its $\delta^{34}\text{S}$.

5.2. Sulphide vs. S_{org} production

The final and most stable product of bacterial sulphate reduction is pyrite, produced by the reaction of monosulphide (FeS) with either H_2S ($\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}_2$, Rickard 1997) in strictly anoxic conditions, with intermediate reduced polysulphides or S^0 ($\text{FeS} + \text{S}^0 \rightarrow \text{FeS}_2$, Berner, 1970), or by direct precipitation following the reaction of dissolved sulphide with Fe oxides or hydroxides ($\text{FeOOH} + 3/2 \text{HS}^- + 1/2 \text{S}^0 + 3/2 \text{H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, Rickard, 1975).

The amount of pyrite formed in the sediment is limited by several factors (Billon et al., 2002, Neumann et al., 2005): (1) the concentration of dissolved sulphide, (2) the AVS → CRS conversion rate, (3) the availability of elemental S, (4) the availability of reactive organic matter, (5) the availability of reactive Fe and (6) availability of an oxidant, which limits the transformation of FeS into pyrite. AVS – in contrast to pyrite - is an operationally defined group of dissolved and solid monosulphidic substances, that is at present treated as a “black box” (Meysman & Middelburg, 2005) and is generally considered as a precursor of pyrite, although this assumption might be false: AVS most probably only constitutes a part of a temporary reservoir for sulphur between burial as pyrite and the sulphate in the oxic part of the system (Rickard & Morse, 2005).

In aquatic sediments, pyrite formation is usually limited by the supply of reactive organic matter available for decomposition by sulphate reduction (Lyons et al., 2003) and there should be a significant positive correlation between pyritic sulphur and C_{org} (Bernier 1984, Canfield et al., 1998). Such a correlation was indeed found at site 1 (marine). At site 2 a significant negative correlation between C_{org} and pyrite was found, indicating that – in spite of the small distance between sites 1 and 2 – the conditions and pathways of S (re)cycling are completely different, as already discussed for pore water sulphate. In the upper sediment segment, inorganic reduced S forms prevail at site 1, in contrast to site 2, where about 80% of total S is bound to humic and fulvic acids (Fig. 5b), as often observed in freshwater environments (Gerritse, 1999, Leermakers et al., 2005). In contrast to the others, site 3 showed no correlation between concentration of C_{org} and pyrite.

No correlation, however, was found between C_{org} and organic S forms at any of the studied sites.

It is noteworthy that at sites 1 and 2 the concentrations of pyrite are negatively correlated to the fraction of terrestrial organic matter (estimated using a linear mixing equation from the stable isotope composition of sedimentary organic matter) in the sediment with r^2 of 0.64 and 0.79, respectively. The amount of reactive Fe delivered to the sediment, often governing the pyrite formation, is influenced by the source of the sedimentary mineral fraction and sedimentary organic matter, which on the other hand also influences the type and extent of sulphurisation of organic matter (Filley et al., 2002). The rather refractory organic matter present predominantly in fluvial sediments may be an important scavenger for reduced S formed during bacterial sulphate reduction, rather than Fe^{2+} . On the contrary, marine sedimentary organic matter is generally composed of more labile organic substances (lipids,

sugars etc.) which readily decompose, quickly reducing the Fe^{3+} present in (oxy)hydroxides into reactive Fe^{2+} , thus enhancing pyrite production.

Concentrations of reduced inorganic S species (RIS) at site 1 and 3 generally decrease with depth, while at site 2 they generally increase with depth, related to the increased marine fraction of the sediment. A decrease of RIS concentrations in the upper 5 cm of the sediment column, especially pronounced at site 1, shows that diagenetic reduced S species accumulate at the redox boundary next to the sediment/water interface, while just below that horizon their recycling (reoxidation and/or sulphurisation of sedimentary organic matter) occurs, since at all three sites the concentration of organosulphurs (HAS+FAS) increased in the upper 3 cm (between the upper two analysed segments), i.e. below the zone of most intensive sulphide formation. The concentration of dissolved sulphide is rather low in all sediment cores, where the sulphide present in the interstitial solution represent the “excess” sulphide produced by bacterial sulphate reduction, which either could not be incorporated into the AVS or CRS due to the lack of reactive Fe, nor into organic matter, or was formed in the recycling process during S^0 disproportionation.

The distribution of sulphur in the sediment, as observed at sites 1 and 2, may be partly a result of the general redistribution of sulphur in the sediment due to oxidation of sulphides, such as pyrite or AVS, and consequent sulphurisation of organic matter (Macdonald et al., 2004).

Brüchert (1998) showed that in estuarine sediments formation of HAS and FAS can proceed independently of pyrite formation, and that formation of FAS can either precede or coincide with pyrite formation. Concentration vs. depth profiles of HAS and FAS show that their formation at the four analysed sites occurs simultaneously or below the zone of active sulphide formation. At sites 1 and 3, the relative concentration of organosulphurs (HAS+FAS) increased to the depth of 15-17 cm, where it started to decrease again (Fig. 5b), while at site 2 the whole profile seems to be turned upside-down, i.e. it is most probably resedimented, which can also be concluded from the abrupt change in the source of sedimentary organic matter coinciding with the sharp change in the S_{org} : TRIS concentration profile. The processes of formation of sulphides and S_{org} seem to be rather competitive in Authie Bay, since S_{org} and RIS vs. depth profiles are generally mirror-images, apart from a few outliers, which are attributed to the heterogeneity of the sediments (Fig. 9).

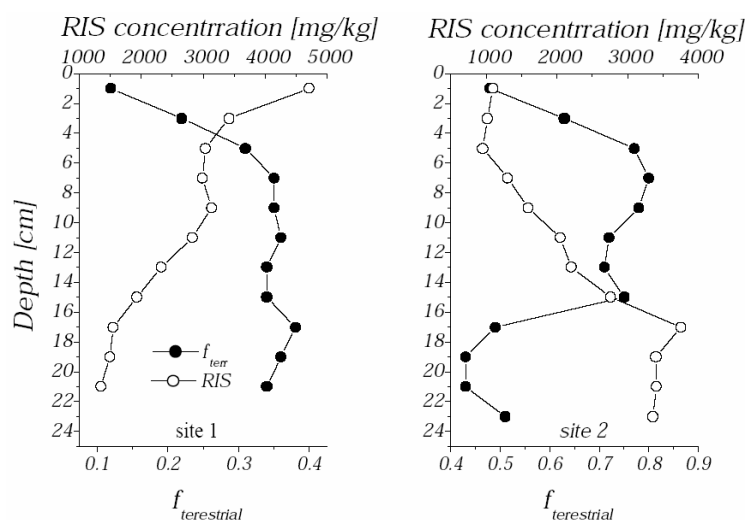


Figure 9: Comparison of concentration of reduced inorganic S species (as the sum of AVS, pyrite and S^0) and the fraction of terrestrial organic C.

FAS and HAS may be either of biosynthetic or diagenetic origin. Estimation of the relative amount of the biosynthetic and diagenetic fractions, however, was not possible, since it is not known which S species is preferentially bound to organic matter, nor its S isotope composition. Also, the concentration of FAS and HAS at all three studied sites was rather poorly correlated with the fraction of terrestrial organic matter, indicating that the fraction of diagenetic S_{org} must be considerable.

Following reports from the literature, sulphur in its oxidised forms (as sulphate or sulphoxide) or partially reduced as polysulphides (Morra et al., 1997, Billon et al., 2002a, Amrani & Aizenshtat, 2004) reacts with organic substrates rather than sulphide. That would mean that (if residual sulphate was added) the $\delta^{34}S$ of organosulphurs should increase with depth. If the added S would be a (reoxidised) product of bacterial sulphate reduction, the $\delta^{34}S$ of organosulphurs should decrease.

Comparison of total HAS (Fig. 5) and the S concentration determined in extracted HA (Fig. 10) showed some interesting trends. At sites 1 and 2, the concentration of total HAS in the sediment is well correlated to the concentration of S in HA ($r = 0.8$ and 0.6 , respectively), which means that with decreasing concentration of HA, their S content decreases, i.e. in the depth segments where HA accumulates, its sulphurisation also occurs. In contrast to humic acids, we were not able to measure the concentration of fulvic acids in the bulk sediments, so only trends in total FAS can be described. Nevertheless, it is assumed that the trends are similar to HAS, i.e. that an increased FAS concentration represents not only an increase in the concentration of fulvic acids, but also their increased S content.

FAS increased with depth in depth segments 5-15 cm at site 1 and 3-11 at site 3, so its sulphurisation in these segments is assumed, while at site 2 it generally decreased below 3 cm. The $\delta^{34}\text{S}$ of S added to the FAS pool with depth was calculated for the above mentioned depth segments (Sayles and Curry, 1988) and was determined to be -31‰ at site 1 and -10.4‰ at site 3. These $\delta^{34}\text{S}$ values are similar or lower than those of pyrite, indicating that sulphurisation occurred through reduced sulphide. These findings are in line with those of Amrani & Aizenshtat (2004), who found that sulphurised organic matter has a $\delta^{34}\text{S}$ value about 4.5‰ higher than the initial sulphide pool.

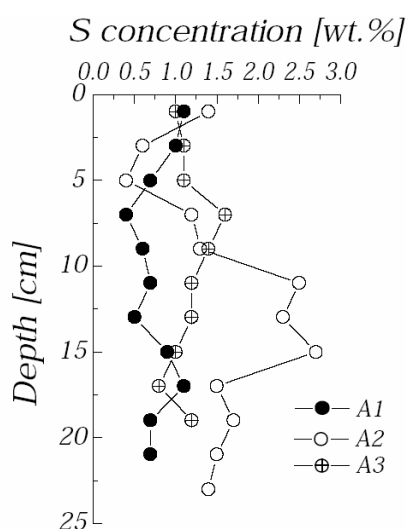


Figure 10 : Concentration of S in humic acid extracted from sediments in Authie Bay.

The S concentration in humic acid (in contrast to the total measured HAS), determined by elemental analysis of the HA extract, fluctuated with depth at site 3 without any obvious trend, while it clearly increased at site 1 in the depth segment between 7-17 cm and at site 2 in the depth segment between 1 and 15 cm, indicating that here sulphurisation of HA occurred (Fig. 10). The $\delta^{34}\text{S}$ of S added to humic acid with depth was calculated and was $+4.7\text{‰}$ at site 1 and $+1\text{‰}$ at site 2. These values are close to those of S^0 or AVS pool, indicating that partly oxidised S in the form of the S^0 or polysulphides is the most likely sulphurising agent.

Billon et al. (2002a) found that in the area where sample 1 was taken, about 80% of S attached to humic acid was in oxidised form and only around 20% was in reduced forms. Our results indicate that diagenetic S was formed by binding of reduced S to the humic substrate, therefore one may speculate that about 20% of HAS could be of diagenetic origin and the rest biosynthetic.

6. Conclusion

Early diagenesis of S in Authie Bay is characterised by a complex interplay of several reduction – oxidation processes, many of them occurring simultaneously.

In contrast to the marine environment, where sediment acts as a sink for sulphate, it represents a source of SO_4^{2-} to the overlying water at the freshwater site in the Authie River. A typical feature of all three studied sites is accumulation of reduced S species (monosulphides, pyrite, elemental S) at or just below the sediment/water interface at the redox boundary. The origin of the sediment (marine vs. terrestrial) plays a crucial role in production of sedimentary sulphide; the concentration of pyrite is directly related to the marine component of the sediment.

Below the zone of most intensive sulphide and S^0 production, recycling of reduced sedimentary S species (oxidation, disproportionation of S^0) occurs, resulting in increased pore water sulphate and sulphide concentration, as well as sulphurisation of organic matter. Addition of S to humic and fulvic acids was shown at all three sites, occurring below the zone of intensive sulphide production and limited to certain depth segments. The stable isotope composition of S added to organic substrates indicates addition of reduced S (sulphide) to fulvic acids, while partly reduced or reoxidised S, most probably polysulphides, are added to humic acids.

However, one has to point out that most probably the governing force in this dynamic environment is rapid sedimentation/erosion, which often results in quick relocation of the sediment, and rapid exchange of oxidising/reductive conditions due to occasional partial exposure and burial of the sediment. The S diagenesis in estuarine tidal flats is thus much more complex than in other, less exposed environments.

Acknowledgement

This study was financed by the region Nord-Pas de Calais (INTERREG III STARDUST and PER Authie projects), the PNETOX Programme, CNRS research fellowship SPRH 41/2003, the Slovenian – French bilateral research cooperation programme PROTEUS, the French – Slovenian – Croatian research cooperation programme PICS, the Slovenian Research Agency, programme P1-0143/0106, and the European Community (FEDER).

We thank Dr.A. R. Byrne for linguistic corrections.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse se proposait d'étudier la contamination des sédiments par les métaux, les mécanismes d'interactions entre les sédiments et le milieu aquatique et, de manière générale, de contribuer à une meilleure compréhension des processus diagénétiques dans des milieux soumis ou ayant été soumis à une pression industrielle relativement forte. Ce travail, qui a été réalisé en grande partie dans le cadre du programme de recherche INTERREG III STARDUST "Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies", s'est particulièrement intéressé aux différentes rivières et canaux de la zone transfrontalière Franco-Belge. Pour cela des carottes ont été prélevées sur le Rupel dans un premier temps pour valider et mettre au point les différentes techniques puis sur les différents sites d'étude situés dans le bassin de l'Escaut mais également en Baie d'Authie entre 2002 et 2004.

Les résultats obtenus lors de ces différentes campagnes, en particulier sur la rivière Rupel, ont permis tout d'abord de valider et d'optimiser les techniques de diffusion sur gel, techniques relativement récentes, grâce aux comparaisons et aux intercalibrations réalisées entre notre laboratoire et le laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de Bruxelles. C'est ainsi que grâce à ces techniques DET et DGT, des profils de concentrations haute résolution des fractions totales et labiles des métaux contenus dans l'eau interstitielle ont pu être établis dans les différents sédiments échantillonnés. La technique DGT en particulier nous fournit des informations à la fois sur la fraction labile des métaux et sur la mobilité de ces métaux liés au sédiment et a laissé apparaître de fortes corrélations entre certains éléments. D'autre part, les concentrations métalliques élevées observées à l'interface eau/sédiment sur le Rupel et à seulement quelques millimètres d'intervalle montrent la nécessité de réaliser des profils haute résolution dans le but de mieux identifier les processus se déroulant sous l'interface et d'établir les flux benthiques.

Ces résultats ont cependant aussi laissé apparaître certaines limites liées à l'utilisation de ces techniques, c'est ainsi que l'application de la technique DET est limitée par le niveau des blancs du gel d'agarose, l'absence de préconcentration et la nécessité de diluer les

échantillons avant l'analyse, ce qui amène bien souvent à réduire le nombre d'espèces analysées. Il convient également de rester prudent dans l'interprétation des données DGT en terme de concentration dans un milieu aussi confiné que la colonne sédimentaire. Les sédiments montrent également une forte hétérogénéité latérale, qui complique les comparaisons entre les carottes ainsi que la comparaison entre les concentrations métalliques totales obtenues par centrifugation et les profils DGT. Ces problèmes d'hétérogénéité et de représentativité doivent nous amener à prendre énormément de précautions lors de l'interprétation et de la comparaison de profils métalliques issus de carottes différentes avec ces techniques de diffusion sur gel. Cela relève bien l'importance de la phase d'échantillonnage afin de s'affranchir au maximum de cette hétérogénéité.

Il serait intéressant pour l'avenir de pouvoir continuer le développement de ces techniques en particulier par l'utilisation voire la combinaison d'autres résines afin de profiter des avantages de cette technique pour l'étude d'autres espèces (sulfures, métaux + sulfures...).

Les résultats ont également permis de dresser un état précis de la contamination métallique dans les sédiments de la Deûle. Il apparaît en effet très clairement que la zone Métaleurop est très fortement contaminée en éléments toxiques comme le plomb, le zinc, le cadmium et dans un degré moindre le cuivre. Cette contamination apparaît non seulement en surface mais également en profondeur liée à l'activité depuis de nombreuses années de l'ensemble des industries présentes autour de ce site, industries qui ont généré des quantités très importantes de ces métaux *via* les minerais ou les déchets produits. La situation sur les autres points de la Deûle apparaît moins critique mais ne doit cependant pas cacher une contamination encore très forte qui reste supérieure à celle des autres rivières de la région (Escaut, Lys...).

De plus, les valeurs calculées du rapport SEM/AVS (indice de "disponibilité") dans la zone fortement industrialisée de la Deûle laisse apparaître une toxicité potentielle du sédiment particulièrement élevée voire préoccupante. Cependant, cette situation critique en terme de toxicité semble se limiter à la zone proche de l'ancien complexe industriel : dans la partie aval du canal, les valeurs mesurées ne laissent pas apparaître de toxicité potentielle du sédiment malgré des concentrations encore assez élevées en éléments toxiques. Il convient de rester prudent quant au caractère toxique de ces sédiments. A ce niveau, des tests biologiques complémentaires seraient nécessaires pour statuer sur le caractère toxique réel de ce sédiment. Il est également intéressant de constater une activité diagénétique, phénomène essentiellement contrôlé par l'activité bactérienne, dans ces sédiments hautement contaminés. Il semble donc

que l'état de contamination critique sur ce site n'affecte pas, de manière visible, l'activité des bactéries responsables de l'oxydation de la matière organique.

Les expériences de remobilisation également abordées ont permis de constater que bien que les sédiments de la rivière Deûle à proximité de l'usine Métaleurop soient hautement contaminés par les métaux toxiques comme Pb, Zn, Cd ou encore Cu, ils ne semblent cependant pas relarguer de grandes quantités de ces métaux dans l'eau de la rivière.

Par contre, les scories en contact avec l'eau de la Deûle sont susceptibles de relarguer des quantités assez importantes de plomb, de zinc et de cuivre. Le cadmium cependant, bien que présent dans les scories mais en plus faible quantité, ne semble pas être relargué quantitativement.

Mais bien que très contaminé, le sédiment de la Deûle est capable d'adsorber et de retenir des quantités significatives de métaux provenant des scories dans le cas, bien entendu, où les conditions physico-chimiques sont proches de celles des expériences (c'est-à-dire pH ~8 et T=16°C). Il est également intéressant de noter que la capacité du sédiment à adsorber des polluants comme le plomb ou le cuivre semble augmenter lorsque l'on se trouve dans des conditions anoxiques. Enfin, les résultats obtenus lors de ce travail suggèrent que les sulfures jouent probablement un rôle clé dans le comportement des polluants métalliques comme Cd, Cu, Pb ou Zn. Des études complémentaires devront être entreprises pour vérifier ces hypothèses.

Les campagnes menées sur la Lys et l'Escaut nous ont quant à elles permis de dresser un bilan de l'état global de la pollution des sédiments et de la colonne d'eau sur ces rivières transfrontalières et de retenir deux sites, à Helkijn et à Warneton, pour l'étude des mécanismes diagénétiques et la réalisation de profils de concentrations haute résolution. Cette étude, réalisée en collaboration avec le laboratoire de Chimie Analytique et Environnementale de Bruxelles, et présenté sous la forme d'un article, a permis d'apporter quelques informations sur ce sédiment. C'est ainsi que des comparaisons, intra et inter laboratoires, des résultats obtenus avec l'ensemble des techniques ont été réalisées entre les deux laboratoires. Les profils de concentrations des éléments analysés obtenus dans les eaux interstitielles montrent une bonne similarité. Toutefois, quelques divergences sur certaines carottes ont lieu, divergences que l'on peut attribuer à l'hétérogénéité du sédiment et à la faible résolution (sections de 2 cm) lors du découpage de la carotte pour l'analyse de l'eau interstitielle après centrifugation.

De manière générale, les profils de concentrations en métaux dans les eaux interstitielles montrent plus ou moins les mêmes tendances bien que le sédiment à Warneton soit plus anoxique qu'à Helkijn. Les profils DGT et DET montrent une zone de remobilisation du fer et du manganèse à partir de la surface du sédiment jusqu'à environ 12 cm de profondeur et ceci en accord avec le profil rédox. Les résultats ont laissé apparaître également une forte corrélation entre le fer et le cobalt aussi bien sur le site de Warneton que sur celui d'Helkijn. En perspective, il serait intéressant de poursuivre l'ensemble de ces travaux menées sur les différentes rivières du bassin de l'Escaut par l'application de modèles géochimiques. Cela permettrait d'une part d'appuyer les hypothèses émises à partir des profils haute résolution dans les phases solide et liquide des sédiments, d'autre part d'essayer de prévoir les risques encourus lors d'une modification physico-chimique du milieu. Ce dernier point restant le but ultime à atteindre pour statuer sur l'effet "bombe à retardement" des sédiments.

Enfin, l'analyse des carottes prélevées en Baie d'Authie a également permis d'apporter des informations importantes sur la diagenèse du soufre dans cet environnement. Contrairement aux environnements marins où le sédiment agit comme un puit pour les sulfates, il représente une source de sulfates pour la colonne d'eau surnageante au niveau du site situé en eau douce sur l'Authie. Il apparaît aussi qu'une caractéristique typique de l'ensemble des sites étudiés est l'accumulation d'espèces soufrées réduites (monosulfures, pyrite, soufre élémentaire) au niveau de l'interface eau/sédiment. De plus, l'origine du sédiment (marine ou terrestre) joue un rôle crucial dans la production de sulfures sédimentaires et de manière générale dans la distribution des espèces soufrées sédimentaires. D'autre part, sous la zone de production des sulfures et du soufre élémentaire, on observe un recyclage des espèces réduites du soufre par le biais notamment d'oxydations entraînant une augmentation des concentrations en sulfates aussi bien qu'une sulfuration de la matière organique. L'analyse des isotopes révèle d'ailleurs que la sulfuration des acides fulviques se fait par le biais des composés soufrés réduits, probablement les sulfures, alors que pour les acides humiques, ce processus se fait par addition d'espèces soufrées partiellement réduites tels que les polysulfures. Néanmoins, les phénomènes qui gouvernent la distribution des différentes espèces du soufre dans un environnement aussi dynamique que l'estuaire de l'Authie sont davantage des phénomènes de sédimentation/érosion assez rapides qui entraînent souvent une redistribution du sédiment ainsi que des changements rapides des conditions d'oxydation et de réduction dus à l'exposition partielle du sédiment.

BIBLIOGRAPHIE

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., Rude, P.D. (1988) Complete oxidation of solid phase sulphides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **52**, pp. 751-765.

Amrani, A., and Aizenshtat, Z. (2004) Mechanisms of sulfur introduction chemically controlled : $\delta^{34}\text{S}$ print. *Organic Geochemistry* **35**, pp. 1319-1336.

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**, pp. 2138-2146.

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, (2004) www.eau-artois-picardie.fr.

Astrom, M. (1998) Partitioning of transition trace metals in oxidized and reduced zones of sulphide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochim.* **13/5**, pp. 607-617.

Baeyens, W. (1998) Trace metals in the Westerschelde Estuary : a case-study of a polluted, partially anoxic sediment. *Kluwer Academic Publishers*.

Bates A.L., Spiker E.C., Orem W.H., Burnett W.C. (1993) Speciation and isotopic composition of sulphur in sediments from Jellyfish Lake, Palau. *Chem Geol* **106**, pp. 63-76.

Bates, A.L., Spiker E.C., Holmes C.W. (1998) Speciation and isotopic composition of sedimentary sulphur in the Everglades, Florida, USA. *Chem Geol* **146**, pp. 155-170.

Berner, R. (1970) Sedimentary pyrite formation. *Amer J Sci* **268**, pp. 1-23.

Berner, R. (1984) Sedimentary pyrite formation : an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, pp. 605-615.

Billon, G. (2001) Géochimie des Métaux et du Soufre dans les Sédiments des Estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de Doctorat, Université de Lille I, 200 p.

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.

Billon, G., Ouddane, B., and Boughriet, A. (2001a) Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* **126**, pp. 1805-1809.

Billon, G., Ouddane, B., Gengembre, L., Boughriet, A. (2002) Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuar Coast Shelf Sci* **55**, pp. 167-181.

Billon, G., Gengembre, L., Boughriet, A. (2002a) On the chemical properties of sedimentary sulphur in estuarine environments. *Phys Chem Chem Phys* **4**, pp. 751-756.

Bonnet, C. (2000) Développement de bioessais sur sédiments et application à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de Doctorat, Université de Metz, France, 309 pp.

Böttcher, M.E., Oelschläger, B., Höpner, T., Brumsack, H-J., Rullkötter, J. (1998) Sulphate reduction related to the early diagenetic degradation of organic matter and »black spot« formation in tidal sandflats of the German Wadden Sea (southern North Sea): stable isotope (^{13}C , ^{34}S , ^{18}O) and other geochemical results. *Org Geochem* **29**, pp. 1517-1530.

Böttcher, M.E., Hespeneide, B., Llobet-Brossa, E., Beardsley, C., Larsen, O., Schramm, A., Wieland, A., Böttcher, G., Berninger, U-G., Amann, R. (2000) The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. *Cont Shelf Res* **20**, pp. 1749-1769.

Böttcher, M.E., Thamdrup, B., Vennemann, T.W. (2001) Oxygen and sulphur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulphur. *Geochim Cosmochim Acta* **65**, pp. 1601-1609.

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 and Cosmochimica Acta* **46**, pp. 453-464.

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., and Pratt, L. M. (1996) Contemporaneous early diagenetic formation of organic and inorganic sulfur in estuarine sediments from St Andrew Bay, Florida, USA. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **60**, pp. 2325-2332.

Brüchert, V. (1998) Early diagenesis of sulphur in estuarine sediments: The role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochim Cosmochim Acta* **62**, pp. 1567-1586.

Butler, I.B., Rickard, D. (2000) Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulphide by hydrogen sulphide. *Geochim Cosmochim Acta* **64**, pp. 2665-2672.

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. 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 and Cosmochimica Acta* **57**, pp. 3867-3883.

Canfield, D.E., Thamdrup, B. (1996) Fate of elemental sulphur in an intertidal sediment. *FEMS Microbiol Ecol* **19**, pp. 95-103.

Canfield, D.E., Boudreau, B.P., Mucci, A., Gundersen, J.K. (1998) The early diagenetic formation of organic sulphur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim Cosmochim Acta* **62**, pp. 767-781.

Canfield, D.E. (2001) Isotope fractionation by natural populations of sulphate reducing bacteria. *Geochim Cosmochim Acta* **65**, pp. 1117-1124.

Čermelj, B., Faganeli, J., Ogorelec, B., Dolenc, T., Pezdič, J., Smodiš, B. (1996) The origin of sedimented biogenic debris in a subalpine eutrophic lake (Lake Bled, Slovenia). *Biogeochemistry* **32**, pp. 69-91.

Chang, L., Davison, W., Zhang, H., and Kelly, M. (1998) Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytica Chimica Acta* **368**, pp. 243-253.

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

Chu, T.H., Bonnel, L.M., Anderson, T.F. (1993) Speciation and isotopic composition of sulphur in the Oxford Clay Formation (Jurassic, U.K.). *Chem Geol* **107**, pp. 443-445.

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

Clarisse, O. (2003) Approche Géochimique du fonctionnement et de la dynamique des vasières de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université de Lille I, France, 215p.

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.

Coston, J. A., Fuller, C. C., and Davis, J. A. (1995) Pb²⁺ and Zn²⁺ adsorption by a natural aluminium and iron bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **59**, pp. 3535-3547.

Cypionka, H., Smock, A.M., Böttcher, M.E. (1998) A combined pathway of sulphur compound disproportionation in *Desulfovibrio desulfuricans*. *FEMS Microbiol Lett* **166**, pp. 181-186.

Danis, B., Wantier, P., Dutrieux, S., Flammang, R., Dubois, P., and Warnau, M. (2004) Contaminant levels in sediments and asteroids (*Asteria rubens* L., Echinodermata) from the Belgian coast and the Scheldt Estuary : polychlorinated biphenyls and heavy metals. *Science of the Total Environment* **333**, pp. 149-165.

Davison, W., Grime, G. W., Morgan, J. A. W., and Clarke, K. (1991) Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution. *Nature* **352**, pp. 323-325.

Davison, W., and Zhang, H. (1994) *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin films gels. *Nature* **367**, pp. 546-548.

Davison, W., Zhang, H., and Grime, G. W. (1994) Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. *Environmental Science and Technology* **28**, pp. 1623-1632.

Davison, W., Fones, G. R., Harper, M. P., Teasdale, P., and Zhang, H. (2000) Dialysis, DET and DGT : in situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils. In *In situ chemical analysis in aquatic systems* (ed. J. Buffle and G. Horvai) pp. pp. 495-569.

Davranche, M., Bollinger, J. C., and Bril, H. (2003) Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids : an example from the Mortagne du Nord site (France). *Applied Geochem.* **18**, pp. 383-394.

Deines, P. (1980) The isotopic composition of reduced organic carbon. In: Fritz P, Fontes JCh, editors. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. 1, The Terrestrial Environment*, A. Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York, pp. 329-406.

Deneele, D. (2002) Caractérisation, simulation expérimentale et thermodynamique de l'altération des déchets vitreux. Les scories de première fusion de plomb et de zinc. Thèse de Doctorat, Université de Lille I, France, 167 p.

DiToro, 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.

DiToro, 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.

Divis, P., Leermakers, M., Docekalova, H., and Gao, Y. (2005) Measurement of mercury concentrations in sediment pore waters using centrifugation and diffusive gradients in thin films sampling techniques. *Anal Bioanal Chem* **382**, pp. 1715-1719.

Dobroniak, C., Anthony, E.J. (1999) Erosion and sedimentation In a temperate, macrotidal, wave-dominated estuary: the Authie, Northern France. *J Rech Oceanogr* **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, Dunkerque*.

Docekalova, H., Clarisse, O., Salomon, S., and Wartel, M. (2002) Use of constrained DET probe for a high-resolution determination of metals and anions distribution in the sediment pore water. *Talanta* **57**, pp. 145-155.

- Docekalova, H., and Divis, P.** (2004) Application of diffusive gradients in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* **65**, pp. 1174-1178.
- Faure, G.** (1986) Principles of Isotope Geology. *Wiley, New York*. 464 pp.
- Filley, T.R., Freeman, K.H., Wilkin, R.T., Hatcher, P.G.** (2002) Biogeochemical controls on reaction of sedimentary organic matter and aqueous sulphides in Holocene sediments in Mud Lake, Florida. *Geochim Cosmochim Acta* **66**, pp. 937-954.
- Fones, G. R., Davison, W., and Grime, G. W.** (1998) Development of constrained DET for measurements of dissolved iron in surface sediments at sub-mm resolution. *the Science of the Total Environment* **221**, pp. 127-137.
- Fones, G. R., Davison, W., and Hamilton-Taylor, J.** (2004) The fine-scale remobilization of metals in the surface sediment of the North-East Atlantic. *Cont Shelf Res* **24**, pp. 1485-504.
- Fossing, H., Jørgensen, B.B.** (1990) Oxidation and reduction of radiolabelled inorganic sulphur compounds in an estuarine sediment, Kysing Fjord, Denmark. *Geochim Cosmochim Acta* **54**, pp. 2731-2742.
- Fry, B., Scalan, R.S., Parker, P.L.** (1977) Stable carbon isotope evidence for two sources of organic matter in coastal sediments: seagrass and plankton. *Geochim Cosmochim Acta* **41**, pp. 1875-1877.
- Fry, B., Gest, H., Hayes, J.M.** (1985) Isotope effects associated with the anaerobic oxidation of sulfite and thiosulfate by the photosynthetic bacterium *Chromatium vinosum*. *FEMS Microbiol Lett* **27**, pp. 227-232.
- Gagnon, C., Mucci, A., and Pelletier, E.** (1995) Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguerney Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, pp. 2663-2675.
- Gao, Y., Leermakers, M., Gabelle, C., Divis, P., Billon, G., Ouddane, B., Fischer, J. C., Wartel, M., and Baeyens, W.** (2005) High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT. *Science of the Total Environment* **sous presse**.

Garrivier, F. (1995) Mise au point en écotoxicologie : détection des perturbations fonctionnelles des sédiments en présence de composés chimiques. *Thèse en Biochimie et Biologie Appliquées. Université de Savoie, Chambéry, Fra* pp. 186 p.

Gasco, G., Martinez-Inigo, M. J., and Lobo, M. C. (2004) Soil organic matter transformation after a sewage sludge application. pp. .

Gerritse, R. (1999) Sulfur, organic carbon and iron relationships in estuarine and freshwater sediments : effects of sedimentation rate. *Applied Geochem.* **14**, pp. 41-52.

Gilbert, F., Bonin, P., and Stora, G. (1995) Effect of bioturbation on denitrification in a marine sediment from the West Mediterranean littoral. *Hydrobiologia* **304**, pp. 49-58.

Habicht, K.S., Canfield, D.E. (1997) Sulphur isotope fractionation during bacterial sulphate reduction in organic-rich sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **51**, pp. 5351-5361.

Hansen, W., Kampa, E., Laskov, C., Kraemer, R.A. (2002) Synthesis report on the identification and designation of heavily modified water bodies. *Report of CIS Working Group 2.2. on heavily modified water bodies, Ecologic Institute for International and European Environmental Policy, Berlin* 213pp.

Harper, M. P., Davison, W., and Tych, W. (1997) Temporal, Spatial, and Resolution Constraints for in Situ Sampling Devices Using Diffusional Equilibration : Dyalisis and DET. *Environmental Science and Technology* **31**, pp. 3110-3119.

Harper, M. P., Davison, W., Zhang, H., and Tych, W. (1998) Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, pp. 2757-2770.

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**, pp. 307-321.

Howarth, R.W., Jørgensen, BB. (1984) Formation of ³⁵S-labelled elemental sulphur and pyrite in the coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term ³⁵SO₄²⁻ reduction measurements. *Geochim Cosmochim Acta* **48**, pp. 1807-1818.

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

Huerta-Diaz, M. A., Carignan, R., and Tessier, A. (1993) *Environ. Sci. Technol.* **27**, pp. 2367-2372.

Hutchinson, K. J., Hesterberg, D., and Chow, J. W. (2001) Stability of reduced organic sulphur in humic acids as affected by aeration and pH. *Soil Sci AmJ* **65**, pp. 704-709.

Isaure, M. P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., and Trocelier, P. (2001) Characterization of zinc in slags originated from a contaminated sediment by coupling μ -PIXE, μ -RBS, μ -EXAFS and powder EXAFS spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth. B* **181**, pp. 598-602.

Isaure, M. P., Laboudigue, A., Manceau, A., Sarret, G., Tiffreau, C., Trocelier, P., Lamble, G., Hazeman, J. L., and Chateigner, D. (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **66**, pp. 1549-1567.

Jobstreibizer, P. G. (1971) Determinazione rapida di calcite e dolomite per via gas-volumetrica nei sedimenti. *Boll. Sci. Geol. Ital.* **89**, pp. 401-413.

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

Kao, S-J., Horng, C-S., Roberts, A.P., Liu, K-K. (2004) Carbon-sulphur-iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation. *Chem Geol* **203**, pp. 153-168.

Kearns, C. M., Hairston, N. G. J., and Kesler, D. H. (1996) Particle transport by benthic invertebrates : its role in egg bank dynamics. *Hydrobiologia* **332**, pp. 63-70.

Kristensen, E., Bodenbender, E., Jensen, M.H., Rennenberg, H., Jensen, K.M. (2000) Sulphur cycling in intertidal Wadden Sea sediments (Konigshafen, Island of Sylt, Germany): sulphate reduction and sulphur gas emission. *J Sea Res* **43**, pp. 93-104.

Krom, M. D., Davison, P., Zhang, H., and Davison, W. (1994) High resolution pore water sampling using a gel sampler : an innovation technique. *Limnology Oceanography* **39**, pp. 1967-1972.

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.

Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M., and Baeyens, W. (2005) Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin films) techniques. *Water, Air, and Soil Pollution* **166**, pp. 265-286.

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

Lojen, S., Ogrinc, N., Dolenc, T., Vokal, B., Szaran, J., Mihelčić, G., Branica, M. (2004) Nutrient fluxes and sulphur cycling in the organic-rich sediments of Makirina Bay (Central Dalmatia, Croatia). *Sci Tot Environ* **327**, pp. 265-284.

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.

Lyons, T., Werne, J.P., Hollander, D.J., Murray, R.W. (2003) Contrasting sulphur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela. *Chem Geol* **195**, pp. 131-157.

Macdonald, B.C.T., Smith, J., Keene, A.F., Tunks, M., Kinsela, A., White, I. (2004) Impacts of runoff from sulfuric soils on sediment chemistry in an estuarine lake. *Sci Tot Environ* **329**, pp. 115-130.

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, France.

Metzger, E. (2004) Processus de transfert benthique du cadmium dans deux écosystèmes côtiers, la Baie de Sepetiba (Brésil-RJ) et l'Etang de Thau (France-34). Thèse de Doctorat, Université de Paris 7- Denis Diderot, France, 259 p.

Meysman, F.J.R., Middelburg, J.J. (2005) Acid volatile sulphide (AVS) – a comment. *Marine Chemistry* **97**, pp. 206-212.

Morra, M.J., Fendorf, S.E., Brown, P.D. (1997) Speciation of sulphur in humic and fulvic acids using X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta* **61**, pp. 638-688.

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.

Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hall, P. O. J., Hulth, S., and Stahl, H. (1998) Use of gel probes for the determination of high resolution solute distributions in marine and estuarine pore waters. *Marine Chemistry* **63**, pp. 119-129.

Mortimer, R. J. G., Davey, J. T., Krom, M. D., Watson, P. J., Frinkers, P. E., and Clifton, R. J. (1999) The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrients fluxes in the intertidal zone of the Humber estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **48**, pp. 683-699.

Neumann, T., Rausch, N., Leipe, T., Dellwig, O., Berner, Z., Böttcher, M.E. (2005) Intense pyrite formation under low-sulphate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Geochim Cosmochim Acta* **69**, pp. 3619-3630.

Nóvak, M., Kirchner, J.W., Grocherová, H., Havel, M., Černý, J., Krejčí, R., Buzek, F. (2000) Sulphur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SO_x. *Geochim Cosmochim Acta* **64**, pp. 367-383.

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.

Peterson, B.J., Howarth, R.W. (1987) Sulphur, carbon, and nitrogen isotopes used to trace organic matter flow in the salt-marsh estuaries of Sapelo Island, Georgia. *Limnol Oceanogr* **32**, pp. 1195-1213.

Power, E. A., and Chapman, P. M. (1992) Assessing sediment quality. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, MI, USA pp. 1-18.

Prietzl, J., Mayer, B., Legge, A.H. (2004) Cumulative impact of 40 years of industrial sulphur emissions on a forest soil in West-Central Alberta, Canada. *Environ Pollut* **132**, pp. 129-144.

Raiswell, R., Bottrell, S.H., Al-Biatty, H.J., Tan, M.M. (1993) The influence of bottom water oxygenation and reactive iron content on sulphur incorporation into bitumens from Jurassic marine shales. *Am J Sci* **293**, pp. 569-596.

Rickard, D. (1975) Kinetics and mechanisms of pyrite formation at low temperatures. *Am J Sci* **275**, pp. 941-952.

Rickard, D. (1997) Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron (II) monosulphide in aqueous solutions between 25 and 125 degrees C: the rate equation. *Geochim Cosmochim Acta* **61**, pp. 115-134.

Rickard, D., Morse, J.W. (2005) Acid volatile sulphide (AVS). *Mar Chem* **97**, pp. 141-197.

Roychoudhry, A.N., Kostka, J.E., Van Cappelen, P. (2003) Pyritization: a palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuar Coast Shelf Sci* **57**, pp. 1183-1193.

Sakai, H. (1968) Isotopic properties of sulphur compounds in hydrothermal processes. *Geochem J* **2**, pp. 29-49.

Sayles, F.L., Curry, W.B. (1988) $\delta^{13}\text{C}$, TCO₂, and the metabolism of organic carbon in deep sea sediments. *Geochim Cosmochim Acta* **52**, pp. 2963-2978.

Shuttleworth, S. M., Davison, W., and Hamilton-Taylor, J. (1999) Two-Dimensional and Fine Structure in the Concentrations of Iron and Manganese in Sediment Pore-Waters. *Environ. Sci. Technol.* **33**, pp. 4169-4175.

Sigg, L., Stumm, W., and Behra, P. (1992) Chimie des eaux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. *Masson* pp. 391 p.

Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J. C., and Wignacourt, J. P. (1999) Microchemical investigations of dust emitted by a lead smelter. *Environmental Science and Technology* **33**, pp. 1334-1339.

Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., and Laboudigue, A. (2000) Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Earth and Planetary Sciences* **331**, pp. 271-278.

Sørensen, K.B., Canfield, D.E. (2004) Annual fluctuation in sulphur isotope fractionation in the water column of a euxinic marine basin. *Geochim Cosmochim Acta* **68**, pp. 503-515.

Standard methods for the examination of water and wastewater. 4500-SO₄²⁻: Ion-Selective Electrode Method. Ceseri LS, Greenberg AE, Eaton AD (editors) 20th edition, APHA, AWWA & WEF, 1998, US.

Standring, W. J. F., Oughton, D. H., and Salbu, B. (2002) Remobilization of Cd, Zn and Mn from freshwater-labelled river sediments when mixed with seawater. *Environment International* **28**, pp. 185-195.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., and Fourrier, H. (2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environmental Pollution* **107**, pp. 377-389.

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

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.

Teasdale, P. R., Hayward, S., and Davison, W. (1999) In situ, High-Resolution Measurement of Dissolved Sulfide Using Diffusive Gradients in Thin Films with Computer-Imaging Densitometry. *Anal. Chem.* **71**, pp. 2186-2191.

Thamdrup, B., Canfield, D.E. (1996) Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off Central Chile. *Limnol Oceanogr* **41**, pp. 1629-1659.

Thamdrup, B., Finster, K., Hansen, J.W., Bak, F. (1993) Bacterial disproportionation of elemental sulphur coupled to chemical reduction of iron and manganese. *Appl Environ Microbiol* **59**, pp. 101-108.

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

Van Alsenoy, V., Bernard, P., and Grieken, R. V. (1993) Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. *Science of the Total Environment* **133**, pp. 153-181.

Vdovic, N., Billon, G., Gabelle, C., and Potdevin, J. L. (2006) Remobilization of metals from slag and polluted sediments (case study : The canal of the Deûle River, Northern France). *Environmental Pollution* **141**, pp. 359-369.

VMM (Vlaamse Milieumaatschappij) (2005) Site internet : www.vmm.be

Wakeham, S. G., Damsté, J. S. S., Kohlen, M. E. L., and Leeuw, J. W. D. (1995) Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **59**, pp. 521-533.

Werne, J. P., Hollander, D. J., Behrens, A., Schaeffer, P., Albrecht, P., and Damsté, J. S. S. (2000) Timing of early diagenetic sulfurization of organic matter : a precursor-product relationship in Holocene sediments of the anoxic Cariaco Basin, Venezuela. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **64**, pp. 1741-1751.

Werne, J.P., Lyons, T.W., Hollander, D.J., Formolo, M.J., Sinninghe Damsté, J.S. (2003) Reduced sulphur in euxinic sediments of the Cariaco Basin: sulphur isotope constraints on organic sulphur formation. *Chem Geol* **195**, pp. 159-179.

Wijsman, J.W.M., Middelburg, J.J., Herman, P.M.J., Böttcher, M.E., Heip, C.H.R. (2001) Sulphur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Mar Chem* **74**, pp. 261-278.

Wijsman, J.W.M., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J., Soeraert, K. (2002) A Model for Early Diagenetic Processes in Sediments of the Continental Shelf of the Black Sea. *Estuar Coast Shelf Sci* **54**, pp. 403-421.

Wortmann, U.G., Bernasconi, S.M., Böttcher, M.E. (2001) Hypersulfidic deep biosphere indicates extreme sulphur isotope fractionation during single-step microbial sulphate reduction. *Geology* **29**, pp. 647-650.

Zhang, H., Davison, W., Miller, S., and Tych, W. (1995) In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, pp. 4181-4192.

Zhang, H., Davison, W., Knight, B., and McGrath, S. (1998) In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. *Environ. Sci. Technol.* **32**, pp. 704-710.

Zhang, H., Davison, W., Gadi, R., and Kobayashi, T. (1998) In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* **370**, pp. 29-38.

Zhang, H., and Davison, W. (1999) Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* **398**, pp. 329-340.

Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hayes, P. J., and Davies, I. M. (2002) Localised remobilization of metals in a marine sediment. *The Science of the Total Environment* **296**, pp. 177-187.

Table des annexes

Annexe 1 :	208
Leermakers, M., Gao, Y., Gabelle, C., Lojen, S., Ouddane, B., Wartel, M., and Baeyens, W. (2005) Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin films) techniques. <i>Water, Air, and Soil Pollution</i> 166 , pp. 265-286.	
Annexe 2 :	230
Vdovic, N., Billon, G., Gabelle, C., and Potdevin, J. L. (2006) Remobilization of metals from slag and polluted sediments (case study : The canal of the Deûle River, Northern France). <i>Environmental Pollution</i> 141 , pp. 359-369.	
Annexe 3 :	241
Tableaux des données	

Annexe 3 : Tableaux des données

a) Expériences de remobilisation

Scories seules (sous O₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,11	0,462	0,030	101	3,22	23	4,11	0,027	7,11	0,026	5,82	0,345	0,040	3,49	0,390	76	0,068	8,36
2	0,464	0,032	103				0,032	6,96	0,025	5,95		0,119	3,64	0,393		0,087	
5	0,452	0,032	102	3,38		6,30	0,025	7,19	0,027	5,97		0,210	3,56	0,398		0,100	
15	0,453	0,032	100	3,10		7,32	0,022	6,96	0,026	5,85		0,427	3,54	0,389		0,118	
30	0,455	0,033	104	3,14	31	8,40	0,026	7,00	0,027	5,97	0,196	0,304	3,59	0,399	96	0,129	
60	0,453	0,035	107	3,04		10,1	0,020	7,16	0,027	6,21		0,455	3,76	0,410		0,144	
120	0,447	0,036	105	3,15		11,3	0,019	7,08	0,027	6,16		0,614	3,70	0,408		0,143	
240	0,470	0,037	107	3,03		12,8	0,020	7,18	0,027	6,25		0,623	3,81	0,413		0,155	
480	0,471	0,038	101	2,90		15,1	0,021	6,74	0,028	5,93		0,697	3,66	0,396		0,150	
1440	0,471	0,043	110	2,85	36	19,6	0,026	7,16	0,030	6,37	0,144	0,750	3,92	0,425	117	0,165	
2880	0,458	0,045	106	2,63	37	24,1	0,048	7,03	0,032	6,22	0,070	0,913	3,85	0,412	111	0,153	8,45

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	ppm
0,11	17,1	0,220	2520	0,029	648	0,065	0,481	293	0,477	253	3,63	0,370	124	4,45	792	1,03	8,36
2	17,2	0,233	2570				0,578	287	0,455	259		1,11	130	4,49		1,33	
5	16,7	0,235	2550	0,030		0,099	0,449	296	0,486	259		1,96	127	4,55		1,54	
15	16,8	0,233	2500	0,028		0,115	0,403	287	0,469	254		3,99	126	4,44		1,80	
30	16,9	0,243	2580	0,028	873	0,132	0,469	288	0,486	260	2,06	2,85	128	4,56	1000	1,98	
60	16,8	0,258	2670	0,027		0,159	0,360	295	0,488	270		4,25	134	4,68		2,20	
120	16,5	0,259	2630	0,028		0,178	0,332	291	0,498	268		5,74	132	4,66		2,19	
240	17,4	0,272	2670	0,027		0,201	0,360	296	0,501	272		5,82	135	4,71		2,37	
480	17,4	0,275	2530	0,026		0,237	0,378	278	0,511	258		6,52	130	4,53		2,30	
1440	17,4	0,310	2750	0,025	1010	0,308	0,465	295	0,545	277	1,52	7,01	139	4,85	1220	2,52	
2880	17,0	0,327	2640	0,023	1040	0,379	0,858	289	0,576	271	0,737	8,53	137	4,70	1160	2,34	8,45

Annexe 3.1 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO₄), sulfate (SO₄) et Carbone Organique Dissous (COD) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec scories seules en milieu oxyde).

Scories seules (sous N₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,11	0,241	0,032	124	10,2	28	3,99	0,123	9,24	0,052	37,6	0,391	0,011	4,63	0,361	112	0,124
2	0,237	0,032	123	10,0		4,03	0,038	9,15	0,050	37,2		0,018	4,61	0,360		0,104
5	0,243	0,032	121	9,99		5,87	0,055	9,15	0,049	35,3		0,065	4,49	0,350		0,121
15	0,246	0,032	121	10,6		6,75	0,073	9,04	0,050	37,4		0,143	4,60	0,355		0,135
30	0,246	0,032	120	10,2	35	6,07	0,042	8,90	0,048	35,8	0,293	0,163	4,51	0,349	115	0,156
60	0,239	0,033	121	10,4		6,78	0,032	9,01	0,050	37,7		0,232	4,59	0,357		0,148
120	0,237	0,033	119	10,4		7,50	0,094	8,92	0,050	36,7		0,244	4,58	0,351		0,190
240	0,237	0,034	118	10,2		7,84	0,033	8,83	0,052	35,8		0,351	4,59	0,351		0,182
480	0,239	0,037	123	9,80	36	8,06	0,031	9,18	0,053	35,9	0,140	0,442	4,67	0,357	120	0,209
1440	0,252	0,038	123	9,92		9,40	0,017	9,13	0,052	36,8		0,498	4,76	0,359		0,181
2880	0,238	0,048	121	8,76	36	10,68	0,015	9,08	0,058	37,0	0,140	0,487	4,75	0,358	123	0,245

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
0,11	8,91	0,234	3100	0,090	789	0,063	2,21	380	0,939	1630	4,12	0,098	165	4,12	1167	1,89
2	8,79	0,234	3060	0,089		0,063	0,684	377	0,919	1620		0,164	164	4,11		1,60
5	9,02	0,230	3010	0,089		0,092	0,990	376	0,901	1530		0,606	160	3,99		1,85
15	9,10	0,233	3020	0,094		0,106	1,31	372	0,912	1630		1,33	164	4,05		2,06
30	9,09	0,234	3000	0,090	986	0,096	0,745	366	0,876	1560	3,08	1,53	160	3,98	1198	2,38
60	8,85	0,240	3010	0,093		0,107	0,575	371	0,904	1640		2,17	163	4,08		2,26
120	8,79	0,241	2960	0,092		0,118	1,68	367	0,918	1590		2,28	163	4,00		2,90
240	8,78	0,249	2940	0,090		0,123	0,598	363	0,948	1560		3,28	163	4,01		2,78
480	8,87	0,271	3060	0,087	1010	0,127	0,552	378	0,970	1560	1,47	4,13	166	4,07	1250	3,20
1440	9,34	0,278	3060	0,088		0,148	0,307	376	0,952	1600		4,66	169	4,10		2,77
2880	8,83	0,346	3030	0,078	1010	0,168	0,269	374	1,06	1610	1,47	4,55	169	4,09	1281	3,75

Annexe 3.2 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO₄) et sulfate (SO₄) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec scories seules en milieu suboxique).

Sédiment seul (sous O₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,11	0,283	0,035	126	18,0	42	2,71	0,029	8,75	0,045	40,3	0,057	20,6	4,17	0,379	150	0,113	7,49
2	0,269	0,036	127	12,7		2,07	0,057	8,90	0,118	41,1		4,49	4,35	0,384		0,040	
5	0,271	0,035	123	12,1		2,54	0,043	8,57	0,116	41,2		4,74	4,26	0,376		0,040	
15	0,278	0,036	125	10,7		2,04	0,034	8,73	0,119	40,3		7,09	4,22	0,372		0,036	
30	0,293	0,035	123	9,34	44	1,75	0,036	8,63	0,118	40,3	0,023	11,3	4,20	0,372	155	0,037	
60	0,267	0,036	122	6,89		1,81	0,026	8,60	0,112	40,4		14,6	4,01	0,364		0,039	
120	0,281	0,037	124	4,80		3,68	0,017	8,69	0,102	40,4		20,1	3,99	0,374		0,041	
240	0,273	0,038	122	2,78		2,28	0,020	8,69	0,084	41,1		24,8	3,87	0,368		0,044	
480	0,255	0,041	124	2,68	45	1,96	0,012	8,72	0,065	40,0	0,04	32,6	3,81	0,375	158	0,044	
1440	0,259	0,044	125	1,46		1,44	0,015	8,87	0,023	42,8		44,9	3,74	0,377		0,043	
2880	0,282	0,047	127	2,30	46	2,36	0,026	8,92	0,004	40,5	0,047	75,4	3,74	0,372	181	0,053	8,67

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	mg/L
0,11	10,5	0,258	3130	0,160	1180	0,043	0,523	360	0,811	1750	0,600	0,192	148	4,33	1563	1,72	7,49
2	9,95	0,259	3180				1,03	366	2,15	1790		0,042	155	4,38		0,615	
5	10,0	0,253	3060	0,108		0,040	0,772	353	2,11	1790		0,044	151	4,29		0,614	
15	10,3	0,261	3110	0,095		0,032	0,618	359	2,18	1750		0,066	150	4,25		0,552	
30	10,9	0,257	3080	0,083	1240	0,028	0,642	355	2,14	1750	0,242	0,105	150	4,24	1615	0,569	
60	9,90	0,259	3050	0,061		0,028	0,459	354	2,04	1760		0,136	143	4,16		0,592	
120	10,4	0,272	3100	0,043		0,058	0,307	358	1,85	1760		0,188	142	4,27		0,628	
240	10,1	0,276	3030	0,025		0,036	0,352	357	1,54	1790		0,232	138	4,20		0,677	
480	9,43	0,299	3080	0,024	1270	0,031	0,219	359	1,18	1740	0,421	0,304	136	4,28	1646	0,666	
1440	9,59	0,321	3120	0,013		0,023	0,267	365	0,422	1860		0,419	133	4,31		0,651	
2880	10,5	0,343	3160	0,020	1300	0,037	0,470	367	0,079	1760	0,495	0,704	133	4,24	1885	0,808	8,67

Annexe 3.3 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO₄), sulfate (SO₄) et Carbone Organique Dissous (COD) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec sédiment seul en milieu oxygène).

Sédiment seul (sous N₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,11	0,234	0,029	116	10,9	25	4,59	0,028	7,84	0,047	30,0	0,391	23,8	4,57	0,333	86	0,099
2	0,243	0,034	114	7,33		2,60	0,323	7,75	0,173	29,3		9,76	4,55	0,328		0,035
5	0,268	0,034	117	6,53		3,21	0,116	7,86	0,171	29,0		6,59	4,59	0,334		0,033
15	0,231	0,034	116	5,52		2,15	0,079	7,84	0,173	31,0		6,04	4,57	0,333		0,030
30	0,239	0,038	115	4,33	30	2,41	0,102	7,95	0,203	31,0	0,293	9,75	4,53	0,337	99	0,031
60	0,245	0,044	117	3,43		1,92	0,158	7,83	0,235	30,2		9,89	4,60	0,346		0,040
120	0,242	0,040	114	2,45		3,35	0,078	7,71	0,197	29,6		14,3	4,31	0,330		0,048
240	0,251	0,040	121	1,68		1,86	0,043	8,08	0,176	31,8		13,8	4,44	0,349		0,056
480	0,244	0,044	118	1,80	33	1,42	0,054	7,96	0,168	30,6	0,210	17,2	4,24	0,344	101	0,062
1440	0,251	0,052	123	1,23		1,10	0,016	8,09	0,096	33,3		27,3	4,33	0,358		0,081
2880	0,251	0,047	123	1,15	33	1,70	0,012	8,13	0,034	32,9	0,149	39,6	4,26	0,355	148	0,077

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
0,11	8,66	0,211	2890	0,097	704	0,072	0,508	323	0,856	1310	4,12	0,222	163	3,81	896	1,52
2	9,00	0,249	2850				5,79	319	3,15	1270		0,091	162	3,75		0,537
5	9,91	0,244	2920	0,058		0,051	2,08	324	3,12	1260		0,062	163	3,81		0,505
15	8,55	0,249	2880	0,049		0,034	1,42	323	3,16	1350		0,056	163	3,80		0,466
30	8,85	0,275	2860	0,039	845	0,038	1,82	327	3,69	1350	3,08	0,091	161	3,85	1031	0,481
60	9,09	0,318	2910	0,031		0,030	2,83	322	4,28	1310		0,092	164	3,95		0,618
120	8,98	0,292	2830	0,022		0,053	1,39	317	3,60	1290		0,134	153	3,77		0,731
240	9,31	0,294	3020	0,015		0,029	0,763	332	3,21	1380		0,129	158	3,98		0,860
480	9,04	0,317	2950	0,016	930	0,022	0,975	328	3,06	1330	2,21	0,161	151	3,93	1052	0,949
1440	9,30	0,378	3060	0,011		0,017	0,289	333	1,76	1450		0,255	154	4,09		1,23
2880	9,30	0,343	3060	0,010	930	0,027	0,210	334	0,627	1430	1,57	0,370	152	4,05	1542	1,17

Annexe 3.4 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO₄) et sulfate (SO₄) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec sédiment seul en milieu suboxique).

Mélange sédiment + scories (sous O₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,1	0,272	0,037	143	8,79	45	3,48	0,033	11,1	0,061	49,6	0,087	0,030	5,21	0,396	163	0,113	6,54
2	0,281	0,040	137	7,18		3,80	0,049	10,7	0,091	49,0		0,037	5,20	0,390		0,081	
5	0,276	0,040	137	6,95		2,99	0,043	10,7	0,092	50,6		0,023	5,17	0,391		0,083	
15	0,269	0,042	137	5,94		2,85	0,034	10,7	0,096	48,2		0,028	5,10	0,387		0,083	
30	0,268	0,047	137	3,46	47	3,04	0,032	10,6	0,105	49,0	0,040	0,025	5,12	0,388	167	0,110	
60	0,274	0,048	139	2,89		2,70	0,024	10,9	0,102	52,7		0,018	5,17	0,403		0,091	
120	0,272	0,050	137	1,77		2,23	0,020	10,6	0,094	49,0		0,068	5,05	0,395		0,100	
240	0,260	0,052	138	1,60		2,31	0,018	10,5	0,072	49,5		0,081	5,08	0,399		0,091	
480	0,274	0,057	140	1,43	50	2,12	0,009	10,7	0,060	50,0	0,070	0,095	5,23	0,410	174	0,094	
1440	0,278	0,069	133	0,960		1,84	0,009	10,3	0,024	49,3		0,110	5,08	0,399		0,099	
2880	0,287	0,080	135	1,26	51	2,17	0,011	10,4	0,009	47,5	0,087	0,155	5,30	0,409	193	0,118	7,91

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn	COD
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	mg/L
0,1	10,1	0,269	3559	0,078	1268	0,055	0,585	457	1,12	2156	0,916	0,281	185	4,52	1698	1,73	6,54
2	10,4	0,291	3409				0,877	440	1,66	2129		0,350	185	4,46		1,23	
5	10,2	0,292	3414	0,062		0,047	0,772	442	1,68	2198		0,212	184	4,47		1,27	
15	9,95	0,304	3409	0,053		0,045	0,610	439	1,74	2097		0,264	181	4,42		1,27	
30	9,92	0,342	3417	0,031	1324	0,048	0,578	434	1,91	2131	0,421	0,236	182	4,43	1740	1,68	
60	10,1	0,350	3459	0,026		0,042	0,432	447	1,86	2291		0,168	184	4,60		1,40	
120	10,1	0,367	3420	0,016		0,035	0,358	435	1,71	2130		0,632	180	4,51		1,54	
240	9,64	0,375	3430	0,014		0,036	0,328	431	1,32	2153		0,760	181	4,55		1,39	
480	10,1	0,418	3501	0,013	1408	0,033	0,158	441	1,10	2172	0,737	0,891	186	4,68	1813	1,44	
1440	10,3	0,499	3307	0,009		0,029	0,165	424	0,439	2143		1,03	181	4,56		1,52	
2880	10,6	0,581	3375	0,011	1437	0,034	0,190	430	0,170	2066	0,916	1,45	189	4,66	2010	1,81	7,91

Annexe 3.5 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO₄), sulfate (SO₄) et Carbone Organique Dissous (COD) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec sédiment+scories en milieu oxique).

Mélange sédiment + scories (sous N₂)

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
0,1	0,239	0,028	125	10,8	25	4,23	0,253	7,60	0,037	31,4	0,531	28,2	4,49	0,323	86	0,139
2	0,232	0,031	124	9,91		4,62	0,036	7,63	0,050	32,7		21,9	4,59	0,328		0,077
5	0,227	0,037	124	7,13		3,51	0,275	7,62	0,115	31,9		20,9	4,50	0,329		0,070
15	0,238	0,032	124	9,88		3,73	0,029	7,67	0,092	31,7		19,7	4,56	0,323		0,065
30	0,228	0,033	119	6,52	27	3,26	0,048	7,57	0,144	31,5	0,228	17,1	4,47	0,316	93	0,048
60	0,225	0,041	127	4,79		3,16	0,169	7,80	0,170	32,9		17,9	4,64	0,338		0,070
120	0,230	0,046	135	3,07		3,81	0,168	8,07	0,191	32,7		13,9	4,85	0,356		0,069
240	0,222	0,041	129	1,93		1,81	0,072	7,96	0,157	33,7		12,6	4,85	0,346		0,064
480	0,232	0,043	130	1,60	27	1,53	0,039	7,96	0,146	32,8	0,260	14,2	4,85	0,347	89	0,071
1440	0,227	0,068	132	1,41		2,01	0,041	7,96	0,165	33,5		23,3	5,03	0,360		0,116
2880	0,236	0,085	132	1,07	24	1,98	0,031	8,04	0,135	34,0	0,186	30,0	5,24	0,367	84	0,141

temps	Al	Ba	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	PO4	Pb	Si	Sr	SO4	Zn
min	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
0,1	8,84	0,206	3108	0,096	704	0,067	4,53	313	0,665	1365	5,59	0,263	160	3,69	896	2,13
2	8,58	0,223	3090				0,654	314	0,906	1420		0,205	163	3,75		1,18
5	8,42	0,268	3094	0,063		0,055	4,92	314	2,09	1386		0,195	160	3,76		1,08
15	8,80	0,231	3081	0,088		0,059	0,522	315	1,67	1380		0,184	162	3,69		1,00
30	8,46	0,241	2971	0,058	761	0,051	0,859	311	2,62	1371	2,40	0,159	159	3,60	969	0,739
60	8,32	0,302	3173	0,043		0,050	3,03	321	3,09	1432		0,167	165	3,86		1,07
120	8,51	0,332	3376	0,027		0,060	3,02	332	3,48	1422		0,130	172	4,06		1,06
240	8,22	0,301	3213	0,017		0,029	1,29	328	2,87	1464		0,118	173	3,95		0,971
480	8,59	0,314	3230	0,014	761	0,024	0,699	327	2,65	1426	2,74	0,133	173	3,96	927	1,08
1440	8,42	0,498	3296	0,013		0,032	0,737	328	3,00	1457		0,218	179	4,11		1,78
2880	8,75	0,618	3298	0,010	676	0,031	0,550	331	2,46	1478	1,96	0,280	187	4,18	875	2,16

Annexe 3.6 : Evolution des concentrations en Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Sr, Zn, chlorure (Cl), phosphate (PO4) et sulfate (SO4) en fonction du temps de remobilisation (expériences avec sédiment+scories en milieu suboxique).

b) Paramètres physico-chimiques (pH, potentiel redox)

Carotte Rupel

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
-207	6,93	-0,5
-233	7,10	-1,5
-237	7,23	-2,5
-245	7,28	-3,5
-241	7,30	-4,5
-239	7,30	-5,5
-244	7,32	-6,5
-240	7,40	-7,5
-242	7,36	-8,5
-277	7,41	-9,5
-258	7,41	-10,5
-242	7,44	-11,5
-240	7,44	-12,5
-255	7,44	-13,5
-284	7,47	-14,5

Carotte Metaleurop Amont (Deûle)

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
116	8,10	1
-178	7,12	-1
-179	6,82	-2
-209	6,70	-4
-225	6,69	-5
-230	6,63	-6
-233	6,61	-7
-236	6,65	-8
-265	6,60	-9
-244	6,63	-10
-246	6,63	-11
-266	6,62	-12
-250	6,60	-13
-259	6,60	-14
-264	6,61	-15
-257	6,62	-16
-253	6,59	-17
-234	6,61	-18
-236	6,64	-19
-250	6,57	-20
-249	6,60	-21
-335	6,58	-22
-316	6,57	-23
-276	6,57	-24
-258	6,57	-25
-259	6,56	-26
-251	6,58	-27
-261	6,56	-28
-258	6,55	-29
-257	6,52	-30
-258	6,57	-31
-271	6,54	-32
-282	6,50	-33

Carotte Deulemont (Deûle)

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
-449	-	-1
-448	-	-2
-436	7,23	-3
-433	7,32	-4
-440	7,32	-5
-447	7,29	-6
-439	7,32	-7
-434	7,28	-8
-433	7,31	-9
-442	7,46	-10
-443	7,40	-11
-429	7,35	-12
-431	7,37	-13
-436	7,45	-14
-407	7,49	-15
-429	7,39	-16
-423	7,42	-17
-422	7,39	-18
-423	7,38	-19
-424	7,40	-20
-421	7,38	-21
-420	7,21	-22
-436	7,27	-23
-418	7,27	-24
-411	7,23	-25
-415	7,27	-26
-405	7,23	-27
-375	7,20	-28
-392	7,21	-29
-383	7,24	-30

Annexe 3.7 : Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la profondeur sur les carottes Rupel, Metaleurop Amont et Deulemont

Carotte Warneton (Lys, 06/04/04)

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
-430	7,00	-1
-399	6,93	-2
-383	6,93	-3
-365	6,91	-4
-350	6,91	-5
-329	6,91	-6
-334	6,89	-7
-359	6,85	-8
-305	6,90	-9
-319	6,87	-10
-307	6,87	-11
-310	6,89	-12
-329	6,84	-13
-324	6,84	-14
-319	6,83	-15
-362	6,83	-16
-350	6,81	-17
-342	6,87	-18
-347	6,85	-19
-349	6,86	-20
-407	6,83	-21
-403	6,82	-22
-413	6,81	-23

Carotte Helkijn (Escaut)

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
-40	7,33	-1
-130	7,13	-2
-354	7,15	-3
-260	7,11	-4
-341	7,43	-5
-422	7,09	-6
-349	7,33	-7
-392	7,10	-8
-400	7,15	-9
-413	7,14	-10
-446	7,15	-11
-441	7,17	-12
-426	7,17	-13
-417	7,16	-14
-428	7,15	-15
-425	7,17	-16
-402	7,15	-17
-439	7,16	-18
-439	7,34	-19
-395	7,15	-20
-431	7,15	-21
-438	7,15	-22
-411	7,15	-23
-426	7,09	-24
-422	7,11	-25
-445	7,12	-26
-451	7,11	-27
-431	7,14	-28
-404	7,15	-29
-418	7,12	-30
-393	7,07	-31
-427	7,28	-32
-406	7,44	-33
-385	7,29	-34
-322	7,69	-35

Carotte Warneton (Lys, 19/10/04)

potentiel mV vs Ag/AgCl	pH	profondeur cm
-102	7,65	1
-155	7,21	0
-208	7,13	-4
-250	7,11	-5
-251	7,11	-6
-250	7,03	-7
-309	7,04	-8
-287	7,01	-9
-321	7,01	-10
-328	6,98	-11
-288	7,02	-12
-257	6,99	-13
-265	6,97	-14
-292	6,98	-15
-334	6,96	-16
-344	7,01	-17
-327	6,97	-18
-312	6,99	-19
-334	6,99	-20
-296	6,98	-21
-291	6,98	-22
-282	6,97	-23
-292	6,95	-24
-343	6,97	-25
-318	6,97	-26
-309	6,99	-27
-287	7,04	-28
-313	7,00	-29
-296	7,00	-30
-332	6,98	-31
-295	6,99	-32
-262	6,99	-33
-315	6,98	-34
-366	7,05	-35
-393	6,99	-36
-356	6,97	-37
-379	6,97	-38
-320	6,93	-39

Annexe 3.8 : Evolution du pH et du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la profondeur sur les carottes Warneton et Helkijn

c) Analyse de l'eau interstitielle

	Cd	Pb	Mn	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cr	prof.
	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	cm
squeezing (VUB)												
eau surnageante	2,26	0,4	359	0,36	1875	4,6	9,34	1,64	304	5,82	-	2
0_2sq	2,1	1,24	1871	1,87	101893	17,74	17,54	3,12	138	40,98	-	-1
2_4sq	6,64	0,82	1630	1,63	139497	11,14	10,42	2,46	132	52,6	-	-3
4_6sq	6,98	0,92	1333	1,33	88906	8,18	11,6	3,18	133	39,34	-	-5
6_8sq	5,16	0,84	1243	1,24	107771	7,02	13,18	3,54	165	39,02	-	-7
8_10sq	10,68	1,32	1300	1,30	99246	7,74	16,04	4,66	117	33,36	-	-9
10_12sq	6,5	1,78	1084	1,08	37455	4,64	13,22	4,08	107	22,38	-	-11
centrifugation (VUB)												
eau surnageante	2,26	0,4	359	0,36	-	4,6	9,34	1,64	304,2	5,8	-	2
0_2cen	1,12	5,26	1908	1,91	-	15,32	15,8	6,08	78,6	60,5	-	-1
2_4cen	0,42	0,84	1420	1,42	-	9,94	14,42	1,68	41,0	41,6	-	-3
4_6cen	1,14	1,62	762	0,76	-	5,7	14,8	4,2	32,9	35,0	-	-5
6_8cen	0,94	0,8	836	0,84	-	6,12	19,1	2,36	21,1	25,6	-	-7
8_10cen	2,66	7,72	730	0,73	-	6,22	24,14	10,1	79,5	28,0	-	-9
centrifugation (USTL)												
2-4 cm	0,3	2,35	1769	1,77	97128	17,2	-	32,32	21,17	-	4,34	-3
4-6 cm	0,27	1,36	1290	1,29	88464	13,08	-	3,88	18,67	-	14,63	-5
8-10 cm	0,26	1,49	1094	1,09	-	15,32	-	4,62	27	-	9,13	-9
10-12 cm	0,42	1,46	1260	1,26	106125	14,41	-	2,56	11,31	-	6,35	-11
12-14 cm	2,58	9,7	1010	1,01	59523	8,26	-	2,5	37,1	-	5,36	-13
16-18 cm	0,2	1,03	863,7	0,86	-	5,32	-	0,91	7,97	-	3,32	-17

Annexe 3.9 : Evolution des concentrations en Cd, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As et Cr en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles des carottes prélevées sur la rivière Rupel par les équipes de l'USTL et du VUB).

profondeur	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Sr	Zn	alcalinité	SO ₄ ²⁻
cm	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	eq mM	mg/L
Carotte Metaleurop (Deûle)															
-1	146	0,08	1,84	0,412	2,91	14,3	11,4	1,38	44,6	11,9	1,11	0,492	71,6	9,48	3,23
-3	157	0,088	1,76	0,088	3,70	15,1	11,9	1,36	44,8	10,0	0,436	0,537	40,2	10,9	0,429
-5	175	0,576	2,01	0,384	5,16	16,3	13,9	1,53	44,6	9,49	3,78	0,601	53,0	12,7	0,222
-7	192	0,076	2,46	1,684	9,67	18,5	15,2	1,54	45,1	12,2	0,408	0,663	27,9	11,1	0,287
-9	205	0,144	2,80	<0,020	7,84	20,7	16,3	1,59	45,7	14,0	0,564	0,704	19,0	16,1	0,450
-11	218	0,108	2,96	0,020	12,4	24,2	16,4	1,74	45,4	15,4	0,500	0,768	39,2	12,6	0,472
-13,5	264	0,108	3,69	0,116	23,7	28,8	18,6	2,29	47,9	17,6	4,52	0,913	54,0	22,4	0,459
-16,5	281	2,84	2,93	3,90	19,8	31,0	19,5	2,26	44,9	16,9	36,2	1,00	119	18,6	0,123
-19,5	351	0,136	4,20	0,292	15,0	40,9	24,5	2,55	53,2	22,3	3,68	1,17	26,9	16,8	1,63
-22,5	402	0,400	6,88	0,656	27,3	44,6	27,8	3,25	55,4	30,8	5,80	1,40	177	16,1	0,229
-25,5	464	0,264	11,0	0,348	30,3	48,0	33,0	4,24	60,9	36,9	5,04	1,56	538	27,1	0,184
-28,5	465	0,208	13,8	0,376	31,0	43,1	34,5	4,82	59,7	36,9	3,47	1,58	1763	19,8	0,159
-32,5	440	0,068	2,96	0,220	14,4	37,2	32,3	4,22	57,1	13,6	0,716	1,46	202	15,7	0,210
Carotte Metaleurop Amont (Deûle)															
-1	177	0,160	0,952	0,152	0,031	25,7	12,5	0,253	40,7	9,05	2,94	0,577	29,3	13,7	45,0
-3	216	0,104	1,07	0,156	0,037	28,4	15,6	0,327	43,3	9,39	2,42	0,710	28,0	14,7	37,7
-5	252	0,092	1,19	0,052	0,109	30,5	18,5	0,437	46,4	10,5	1,88	0,825	22,3	-	30,9
-7	315	0,048	1,47	0,032	1,48	32,9	23,3	0,852	48,9	10,7	0,408	1,01	14,7	18,6	4,80
-9	385	0,044	1,90	0,064	3,40	33,9	29,1	1,30	53,1	10,7	0,256	1,23	4,96	18,2	< 0,9
-11	402	0,080	2,28	0,064	2,20	35,7	29,8	1,42	53,4	12,8	0,672	1,27	7,09	22,4	< 0,9
-13	418	0,112	2,58	0,208	3,61	37,1	30,5	1,59	54,4	13,7	0,640	1,33	8,05	22,0	< 0,9
-15	424	0,056	2,59	0,108	8,12	38,1	30,8	1,68	54,8	12,3	0,592	1,36	7,39	23,7	< 0,9
-17,5	443	0,020	2,56	0,068	6,93	40,5	31,8	1,83	55,3	9,8	0,076	1,42	4,88	25,4	< 0,9
-20,5	444	0,652	2,66	0,220	2,04	41,4	31,7	1,80	55,9	9,5	2,79	1,46	21,4	24,3	< 0,9
-23,5	450	0,040	2,87	0,144	1,29	33,5	34,1	2,22	55,3	11,5	1,53	1,48	6,35	20,0	< 0,9
-26,5	430	0,320	2,51	0,096	9,51	31,6	34,3	2,69	54,2	14,3	0,616	1,47	61,5	23,8	< 0,9
-29,5	408	0,136	2,44	0,124	12,7	29,5	34,7	3,81	53,6	15,5	2,97	1,42	2330	20,7	< 0,9
-32,5	381	0,580	3,14	0,124	12,4	28,4	33,5	3,88	53,3	14,8	14,81	1,29	3750	21,8	< 0,9
-35,5	372	0,176	4,48	0,124	8,22	23,2	34,4	4,16	54,7	15,2	3,89	1,29	3590	21,6	< 0,9
-38,5	358	0,208	5,23	0,340	13,4	26,0	33,7	3,71	55,1	14,9	4,95	1,22	2700	18,3	< 0,9
-42,5	346	0,148	5,70	0,092	9,10	25,7	33,0	3,18	55,3	12,3	3,44	1,17	1760	17,4	< 0,9
-47,5	328	0,328	6,04	0,220	13,1	28,6	31,5	2,48	55,2	11,0	6,65	1,16	2090	19,8	< 0,9

Annexe 3.10 : Evolution des concentrations en Ca, Cd, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn, sulfate et alcalinité en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles des carottes Métaeurop et Metaleurop Amont (technique par centrifugation)

profondeur	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	alcalinité	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
cm	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	eq mM	mg/L	mg/L
Carotte Deulemont (Deûle)																
1	144	0,020	1,04	0,500	2,28	0,132	20,9	15,5	0,094	8,10	2,88	0,687	35,6	-	4,38	77,3
-1	217	0,070	0,320	19,5	1,10	0,023	5,00	24,8	0,592	10,8	1,03	0,398	7,81	8,98	0,160	76,8
-3	224	0,120	0,055	3,16	1,57	< LD	6,01	24,9	0,476	2,09	1,54	0,463	10,5	9,74	0,043	88,5
-5	221	0,095	0,050	12,1	1,50	< LD	5,48	24,7	0,541	2,40	1,46	0,442	9,70	9,46	0,132	97,4
-7	221	0,155	0,035	1,00	1,32	0,007	5,19	25,2	0,568	2,06	1,17	0,421	6,52	9,32	0,193	100
-9	224	0,035	< 0,005	0,780	0,645	< LD	5,34	25,4	0,617	1,63	0,455	0,421	2,90	9,06	0,094	103
-11	219	0,020	< 0,005	0,720	0,680	< LD	5,23	25,1	0,594	1,49	0,450	0,408	2,25	9,08	0,637	103
-13	217	0,050	< 0,005	1,28	1,19	< LD	5,21	24,7	0,603	1,70	1,16	0,404	6,51	8,84	0,302	104
-15	218	0,055	< 0,005	1,75	1,06	< LD	4,99	25,2	0,601	1,60	0,940	0,405	4,13	8,80	0,325	102
-17	219	0,040	< 0,005	7,57	0,905	< LD	4,98	25,4	0,664	1,48	0,845	0,407	5,81	8,94	0,582	104
-19	224	0,050	0,030	1,35	1,14	0,031	5,09	25,9	0,718	1,77	1,10	0,407	5,89	8,84	0,614	106
-21	225	0,020	0,030	0,535	1,56	0,024	5,12	26,3	0,674	1,74	0,355	0,400	1,44	8,78	0,746	108
Carotte Helkijn (Escaut)																
1	71,6	-	-	-	-	< LD	5,38	7,25	3,21	-	-	4,16	-	-	32,5	130
-1	86,8	1,57	3,12	1,75	8,56	2,68	6,96	8,53	18,6	14,0	13,5	5,34	48,1	12,5	0,302	75,1
-3	84,3	0,945	2,66	1,07	5,97	4,04	6,87	7,86	19,9	13,0	6,95	5,16	21,9	10,7	0,924	46,1
-5	81,7	0,250	0,785	0,760	13,3	0,736	7,07	7,47	15,6	7,90	5,51	4,80	24,7	8,78	1,01	15,6
-7	82,0	0,105	0,455	0,935	3,98	< LD	7,17	7,23	14,9	5,95	5,62	4,83	20,7	11,0	0,520	18,3
-9	75,5	0,235	0,315	0,430	8,91	< LD	6,63	6,52	13,0	5,36	3,49	4,50	13,2	8,16	0,667	18,2
-11	78,8	0,260	0,445	0,525	2,45	< LD	6,39	6,66	16,5	4,47	1,50	4,59	14,5	7,88	0,944	53,8
-13	76,6	0,140	0,300	0,290	6,10	< LD	6,23	6,66	17,3	4,42	1,34	4,45	8,35	7,18	0,596	43,8
-15	76,3	0,140	0,280	0,310	2,49	< LD	5,80	6,60	18,6	4,13	0,975	4,40	8,19	7,84	1,03	69,7
-17	73,5	0,135	0,275	0,325	2,93	< LD	5,47	6,38	19,3	3,97	0,845	4,26	8,72	7,66	1,12	70,4
-19	74,1	0,035	0,265	0,840	1,72	< LD	5,44	6,38	18,6	4,33	1,14	4,30	7,40	7,38	1,11	87,6
-21	63,6	0,155	0,545	0,475	2,01	< LD	5,67	5,50	11,6	3,89	1,31	3,89	12,8	-	-	-

Annexe 3.11 : Evolution des concentrations en Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, nitrate, sulfate et alcalinité en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles des carottes Deulemont et Helkijn (technique par centrifugation)

profondeur	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Sr	Zn	alcalinité	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
cm	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	eq mM	mg/L	mg/L
Carotte A Warneton (Lys, 06/04/04)																
1	149	0,030	1,09	0,280	1,30	< LD	19,0	15,0	0,099	7,72	1,19	0,610	19,5	-	14,9	130
-1	169	0,340	0,920	15,8	5,44	0,870	24,2	16,5	0,229	6,73	6,87	0,735	34,8	10,4	0,106	19,67
-3	170	0,225	1,00	1,32	2,54	< LD	40,5	16,8	0,249	5,04	3,37	0,752	20,5	11,0	0,170	13,24
-5	199	0,095	1,22	0,605	2,41	1,67	45,8	20,2	0,383	3,39	1,18	0,832	8,31	11,6	0,200	5,66
-7	210	0,030	1,43	1,35	0,780	1,27	61,7	21,7	0,415	3,15	0,350	0,884	4,28	16,3	0,203	< 0,9
-9	218	0,040	1,50	0,515	0,595	1,85	72,9	23,0	0,421	3,18	0,360	0,934	5,01	17,4	0,264	< 0,9
-11	221	0,040	1,98	0,625	0,655	2,22	78,7	23,3	0,527	3,42	0,390	0,945	9,19	18,4	0,256	< 0,9
-13	219	0,015	1,67	0,625	0,675	3,45	75,6	24,6	0,784	3,44	0,400	0,906	9,92	15,0	0,267	< 0,9
-15	213	0,015	1,67	0,550	0,475	3,41	91,3	24,3	0,804	3,23	0,195	0,892	4,16	15,7	0,252	< 0,9
-17	219	0,030	1,43	0,930	0,790	3,73	85,3	25,9	0,835	3,24	0,390	0,898	45,7	15,1	0,178	< 0,9
-19	215	0,045	1,37	0,690	0,750	3,44	85,9	25,6	0,858	3,29	0,870	0,881	18,6	14,8	0,234	< 0,9
-21	210	0,020	1,39	0,775	0,975	1,93	98,4	24,7	0,844	3,20	0,410	0,868	4,88	-	0,247	< 0,9
-23	193	0,045	0,730	0,690	0,675	1,00	95,9	23,7	0,804	3,17	0,840	0,779	11,6	14,2	0,175	< 0,9
Carotte B Warneton (Lys, 06/04/04)																
1	149	0,025	1,01	0,265	1,42	< LD	18,8	14,9	0,080	7,25	1,30	0,617	19,5	-	-	-
-1	165	0,360	0,710	2,11	3,77	0,98	28,7	15,9	0,278	4,73	5,92	0,724	30,7	-	-	-
-3	174	0,215	0,720	1,41	6,10	2,63	40,0	17,7	0,413	3,20	3,60	0,764	30,3	-	-	-
-5	176	0,110	0,730	0,845	4,02	2,79	49,5	18,1	0,466	2,92	1,42	0,768	15,2	-	-	-
-7	176	0,105	0,795	1,13	1,34	3,72	55,7	18,7	0,506	2,74	1,52	0,765	14,9	-	-	-
-9	188	0,125	0,730	2,15	1,89	7,48	67,7	22,2	0,769	2,81	1,77	0,784	19,0	-	-	-
-11	191	0,080	0,700	0,720	1,06	9,21	71,5	22,8	0,834	2,70	1,27	0,798	7,78	-	-	-
-13	160	0,275	0,550	3,33	3,23	1,70	39,6	15,8	0,379	4,26	4,73	0,689	29,0	-	-	-
-15	171	0,170	1,04	2,67	2,08	2,24	23,7	15,1	0,308	4,89	2,70	0,688	25,5	-	-	-
-17	224	0,080	2,85	0,965	2,53	2,76	35,0	19,5	0,395	3,58	1,04	0,908	14,5	-	-	-
-19	276	0,050	3,22	0,810	1,67	7,10	46,2	25,4	0,651	3,37	0,830	1,14	9,84	-	-	-
-21	282	0,010	2,66	0,695	0,580	2,04	55,6	27,2	0,706	3,56	0,160	1,17	7,12	-	-	-
-23	280	0,020	2,26	0,575	0,865	2,32	61,9	28,2	0,804	3,42	0,190	1,18	5,21	-	-	-

Annexe 3.12 : Evolution des concentrations en Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, nitrate, sulfate et alcalinité en fonction de la profondeur dans les eaux interstitielles des carottes prélevées le 06/04/04 à Warneton (carottes A et B ; technique par centrifugation)

profondeur	Al	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Mo	Ni	Pb
cm	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L
1	9,30	0,054	124	0,096	1,24	3,77	1,23	0,035	25,3	16,8	11,1	0,059	17,2	10,1	1,78
-1	43,5	0,066	128	0,180	1,51	1,19	2,42	0,311	28,7	19,5	11,5	0,140	11,7	10,5	3,65
-3	42,4	0,069	126	0,126	0,855	1,03	1,51	0,244	27,4	18,5	10,8	0,181	4,21	7,14	2,22
-5	36,5	0,066	122	0,135	0,882	1,12	1,41	0,876	24,9	16,9	10,5	0,239	1,45	5,85	1,89
-7	21,9	0,063	141	0,069	1,71	0,807	1,22	1,89	24,3	16,6	12,5	0,349	0,705	5,23	1,28
-9	6,66	0,060	176	0,030	2,90	0,633	0,666	2,26	26,6	18,1	15,8	0,422	0,573	5,14	0,525
-11	3,55	0,060	229	0,027	3,88	0,579	0,546	3,87	30,1	19,0	20,0	0,529	0,570	5,25	0,267
-13	6,15	0,054	260	0,042	4,48	0,612	1,48	5,41	32,0	18,4	22,5	0,576	0,516	5,31	0,648
-15	4,87	0,060	293	0,024	5,78	0,606	0,867	6,26	35,0	19,2	25,2	0,622	0,654	6,02	0,519
-17	4,11	0,060	296	0,030	5,84	0,618	0,750	8,43	36,3	18,0	25,4	0,622	0,567	5,74	0,369
-19	2,93	0,060	311	0,018	5,69	0,585	0,639	6,38	36,7	17,7	26,8	0,600	0,711	5,94	0,213
-21	2,38	0,057	322	0,012	6,20	0,513	0,633	0,766	39,7	16,9	27,6	0,558	0,561	6,00	0,135
-23	2,73	0,057	335	0,015	6,43	0,510	0,651	0,520	44,4	15,0	29,1	0,698	0,576	6,46	0,099
-25	3,15	0,057	345	0,048	5,86	0,516	0,777	0,910	48,5	14,5	30,2	0,704	0,597	6,72	0,297
-27	1,86	0,057	361	0,009	6,48	0,546	0,615	4,55	49,7	15,8	32,6	0,982	0,450	6,67	0,090
-30	3,15	0,054	354	0,015	5,92	0,621	0,693	8,96	57,8	19,7	33,0	1,04	0,618	6,98	0,147

profondeur	P	Se	Si	Sr	Ti	Tl	V	Zn	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	alcalinité
cm	mg/L	µg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	eq mM
1	4,06	2,63	4,96	0,495	5,51	0,768	5,95	15,7	0,423	201	1,98	120	4,05	-
-1	15,4	3,11	8,23	0,557	24,4	0,264	2,84	16,8	0,485	203	0,171	95,7	14,1	8,26
-3	15,2	1,73	8,75	0,540	23,3	0,186	3,30	8,08	0,388	195	0,082	93,5	15,0	8,44
-5	23,2	1,43	11,1	0,519	32,6	0,153	3,78	7,86	0,378	173	0,089	56,9	21,1	8,84
-7	32,8	1,70	15,7	0,586	44,2	0,147	3,65	4,35	0,261	174	0,067	16,2	32,4	11,2
-9	29,1	1,90	17,4	0,694	40,0	0,069	3,26	6,98	0,257	161	0,054	4,88	29,1	14,0
-11	23,8	2,25	18,2	0,875	32,3	0,072	2,98	0,19	0,230	146	0,065	2,05	21,7	17,3
-13	22,8	2,33	18,3	0,985	30,4	0,129	2,69	1,14	0,181	120	0,040	1,01	17,1	19,6
-15	19,7	2,71	18,7	1,12	28,1	0,189	2,69	0,129	1,12	122	-	-	-	21,1
-17	19,1	2,76	17,9	1,14	26,8	0,162	2,45	0,831	0,228	112	0,112	0,151	11,1	22,6
-19	11,9	2,91	17,3	1,19	18,4	0,153	2,48	< LD	0,481	119	0,087	1,46	10,0	20,8
-21	3,09	2,84	17,8	1,20	7,38	0,684	2,42	< LD	0,549	116	0,138	0,620	2,25	15,8
-23	0,907	2,87	16,9	1,29	4,48	1,01	2,49	< LD	0,217	108	0,062	0,204	0,889	17,2
-25	0,766	2,70	15,4	1,33	4,18	0,705	2,66	1,35	0,272	109	0,050	15,6	0,305	-
-27	0,871	2,65	16,6	1,39	4,45	0,258	2,39	< LD	0,768	104	0,018	0,714	0,333	18,6
-30	5,60	2,63	17,0	1,43	10,0	0,246	2,44	0,045	0,438	100	0,081	39,5	2,98	18,1

Annexe 3.13 : Evolution des concentrations en Al, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, P, Se, Si, Sr, Ti, Tl, V, Zn, fluorure, chlorure, nitrate, sulfate, phosphate et alcalinité en fonction de la profondeur sur la carotte Warneton du 19/10/04.

d) Analyse de la phase solide

Carotte Rupel – Teneurs totales et spéciation du soufre

profondeur	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
cm	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
-1	3,84	11,2	71,9	24713	423	23,8	98,4	661
-3	2,67	9,4	44,3	20151	328	17,0	70,0	479
-5	2,99	9,3	36,8	18291	292	16,8	62,3	437
-7	3,03	10,1	50,1	21625	339	19,5	99,2	537
-9	2,66	9,3	39,2	18419	297	17,9	61,2	433
-11	6,00	8,2	49,6	16478	245	21,6	75,7	534
-13	10,44	7,0	60,3	14837	193	21,7	96,8	761
-15	11,40	6,7	70,7	13081	179	19,2	113,2	791

profondeur	FA-S	HA-S	elem.S	AVS	CRS
cm	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
-1	1,45	103,6	199	1670	3722
-3	1,12	67,21	287	605	1390
-5	0,67	33,62	385	366	964
-7	0,69	65,86	290	280	960
-9	0,42	236,6	80	235	987
-11	0,67	142,08	338	490	1368
-13	1,17	121,18	820	500	1447

Annexe 3.20 : Evolution des concentrations totales en Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, AVS, CRS, soufre élémentaire et teneurs en soufre lié aux acides humiques (HA-S) et fulviques (FA-S) en fonction de la profondeur sur la carotte prélevée sur la rivière Rupel.

Carotte Métaleurop – Teneurs totales

profondeur (cm)	Ag	Al	Ba	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	K	Mg	Mn	Ni	Na	Pb	Sr	Zn
	concentration (mg.kg ⁻¹)															
-1	11,6	36000	1400	85000	120	5,14	17,0	140	12000	5500	460	22,1	3400	6300	220	6000
-3	10,5	20000	1200	84000	150	7,07	5,03	150	12000	4400	480	25,5	2900	3200	215	6600
-5	11,9	40000	1100	85000	190	5,90	65,9	180	12000	5800	470	24,2	3300	8800	220	6500
-7	11,7	22000	1200	80000	210	6,37	9,48	160	11000	4000	440	22,1	3000	4300	200	6700
-9	10,3	32000	1100	76000	200	5,65	10,3	160	10000	4800	400	20,7	3800	5800	190	5700
-11	11,5	28000	1300	90000	150	8,40	10,0	180	12000	4700	490	25,7	2900	5400	220	6900
-13,5	12,2	37000	1400	85000	120	5,46	89,9	170	12000	5300	470	26,3	3100	11000	210	6700
-16,5	10,5	38000	1400	91000	120	6,80	71,3	160	12000	5400	520	25,1	3300	8500	220	6300
-19,5	8,64	23000	1400	91000	200	6,62	8,14	140	12000	4500	520	23,6	3100	3500	220	6500
-22,5	10,6	28000	1400	92000	160	6,76	13,0	170	12000	4900	510	25,6	3100	5600	225	7200
-25,5	14,0	21000	920	85000	270	7,58	4,52	180	11000	4100	490	27,8	2800	5100	210	8600
-28,5	26,5	42000	1300	78000	230	8,75	90,9	300	13000	6200	460	34,4	3100	24000	210	11000
-32,5	4,29	57000	920	28000	13,0	12,0	37,5	60	19000	7800	240	39,6	1600	7300	120	1700

Annexe 3.21 : Evolution des concentrations totales en Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Ni, Na, Pb, Sr et Zn en fonction de la profondeur sur la carotte Metaleurop.

Carotte Deulemont – Teneurs totales

profondeur	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
cm	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	mg/kg
-1	36,7	437	21,28	16,0	123	150	19,9	6,12	404
-3	32,9	377	15,90	13,4	101	115	17,5	5,81	356
-5	38,2	468	21,20	16,8	132	166	21,1	6,19	443
-7	41,7	504	23,72	19,3	152	201	24,0	7,00	513
-9	42,0	506	24,58	19,8	151	200	24,5	7,10	518
-11	38,3	438	22,48	18,1	139	182	22,1	6,69	484
-13	34,9	406	12,32	14,5	98	109	18,7	5,72	374
-15	38,9	454	17,47	17,0	126	156	21,6	6,70	456
-17	38,1	438	18,55	16,7	128	160	21,2	6,74	458
-19	39,0	436	17,21	17,0	122	146	22,8	6,69	447
-21	38,8	422	14,01	15,6	109	109	21,6	6,78	407
-23	40,2	445	23,40	16,4	129	128	23,2	7,10	389

profondeur	Ni	P	Pb	Sr	Ti	V	Zn	AVS	CRS
cm	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
-1	26,6	8,74	252	184	3,67	55,3	1708	1883	4123
-3	23,8	6,56	195	217	3,14	47,4	1317	1811	1537
-5	29,8	9,31	288	185	3,49	58,2	1966	1861	3039
-7	34,5	9,82	338	201	3,77	68,3	2222	3362	3999
-9	34,6	9,33	340	200	3,88	68,8	2291	4143	4536
-11	33,1	6,29	286	191	3,19	63,6	2097	3387	4263
-13	25,9	5,55	195	164	3,15	49,5	1247	3765	2930
-15	30,5	7,74	282	189	3,56	61,1	1501	2959	4007
-17	30,1	7,85	286	188	3,42	60,1	1556	1991	3880
-19	30,6	6,73	256	168	3,45	60,0	1601	3334	4263
-21	29,1	4,60	235	163	3,55	59,7	1197	4593	4305
-23	30,0	4,42	282	168	3,69	61,4	1197	2844	4492

Annexe 3.22 : Evolution des concentrations totales en Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn, AVS et CRS en fonction de la profondeur sur la carotte Deulemont.

d) Analyse de l'eau interstitielle (technique de diffusion sur gel DET et DGT)

V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (mg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Se (µg/L)	Mo (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	prof (cm)
1,63	1,75	187	0,198	1,70	10,7	5,90	69,8	1,44	13,6	0,732	11,0	0,6
2,49	5,02	199	0,801	1,90	16,9	24,8	94,9	2,21	16,9	1,31	16,8	0,4
2,15	12,6	219	0,873	1,79	12,1	44,8	164	1,60	13,7	1,25	19,4	0,2
2,07	15,4	171	1,19	1,63	27,0	73,5	363	1,55	12,5	3,53	38,0	0
1,67	2,08	359	2,19	2,14	16,7	23,7	49,1	2,35	15,7	0,673	20,2	-0,2
2,20	4,49	393	9,94	2,85	41,8	32,4	184	2,16	18,9	0,940	21,8	-0,4
3,30	9,31	527	26,0	2,14	11,1	8,2	1,22	1,72	12,7	0,312	5,78	-0,6
2,65	1,74	724	40,3	2,25	14,4	9,2	25,9	1,92	10,1	0,120	3,92	-0,8
3,55	2,41	879	52,2	2,59	813	61,3	2,64	2,87	8,84	0,108	24,6	-1
3,78	11,2	993	64,5	2,95	18,5	15,5	52,1	2,28	9,03	0,861	32,6	-1,2
4,37	9,05	1027	71,3	2,76	21,5	56,7	115	2,07	9,52	1,01	37,1	-1,4
3,95	3,33	980	70,1	2,55	16,4	12,7	43,2	2,31	6,64	0,303	3,59	-1,6
3,36	2,54	1016	73,6	2,73	14,4	17,0	16,4	2,66	6,04	0,137	0,791	-1,8
3,65	5,79	1005	78,0	2,70	16,7	4,89	80,6	2,54	5,64	0,429	7,96	-2
3,73	4,25	1007	80,7	2,78	18,6	9,69	24,8	2,53	5,71	0,239	6,97	-2,2
3,76	4,98	985	79,7	2,81	16,8	15,8	43,3	2,27	5,10	0,337	14,8	-2,4
5,28	38,8	1056	86,1	3,43	58,2	91,1	1198	2,98	8,07	8,33	86,2	-2,6
4,92	8,26	949	78,4	3,17	16,1	19,0	111	2,40	3,70	1,27	18,4	-2,8
3,68	4,42	860	70,7	2,32	13,4	13,7	35,9	2,79	2,76	0,380	5,55	-3
3,52	8,70	860	68,7	2,12	12,8	68,4	33,4	2,43	3,07	0,237	3,66	-3,2
3,72	4,39	867	66,9	2,12	12,5	19,3	4,17	1,96	3,32	0,162	5,37	-3,4
3,30	8,85	812	59,5	1,96	12,9	24,9	14,0	2,80	4,50	0,312	10,8	-3,6
5,09	13,5	927	63,2	3,35	16,1	37,9	191	2,66	3,91	3,63	62,2	-3,8
3,51	6,34	749	49,5	2,15	10,7	22,9	30,5	2,53	3,29	1,25	17,4	-4
3,29	6,19	748	47,9	2,09	9,19	22,9	58,9	1,94	2,09	0,916	21,1	-4,2
3,81	10,2	746	45,0	2,55	10,3	25,9	65,9	1,89	3,50	1,41	84,6	-4,4
3,33	6,60	699	38,6	2,24	7,34	23,7	44,6	2,53	1,98	0,816	21,4	-4,6
1,51	4,72	617	30,0	1,47	7,01	17,7	10,0	1,49	2,39	0,567	8,61	-4,8
2,25	8,73	604	26,8	1,80	9,36	32,4	86,4	1,92	2,36	1,42	13,0	-5
3,59	6,34	637	29,0	1,87	9,16	22,6	41,9	1,90	2,74	1,10	17,7	-5,2
1,42	5,56	622	28,1	1,50	14,3	21,9	4,04	2,01	2,87	0,249	15,5	-5,4
2,59	7,72	598	24,1	1,80	7,84	31,4	95,9	2,02	2,40	1,41	29,3	-5,6
1,52	6,14	1140	20,1	1,41	11,0	28,1	53,7	2,30	2,19	1,30	15,8	-5,8
2,39	10,6	545	19,5	1,74	6,39	42,2	131	1,49	2,59	2,19	32,0	-6
2,12	8,34	592	19,8	1,61	5,79	31,5	58,0	2,42	2,70	1,22	18,4	-6,2
2,03	11,2	788	27,1	1,75	6,08	33,1	60,4	1,87	3,35	1,08	13,6	-6,4
1,19	5,94	693	25,7	1,28	6,04	26,2	22,5	1,97	2,24	0,426	4,53	-6,6
1,82	8,44	702	25,5	1,67	25,9	27,8	568	2,32	2,92	0,752	22,1	-6,8
1,16	7,13	728	27,1	0,94	5,94	25,4	27,3	2,13	2,13	0,255	9,07	-7
1,27	11,4	739	28,6	1,24	7,24	38,4	25,8	1,66	1,86	0,455	6,83	-7,2
1,29	4,68	762	30,8	1,33	16,2	62,6	67,3	2,40	2,62	0,918	10,1	-7,4
1,59	6,00	791	32,5	1,69	7,50	31,6	30,3	2,90	2,07	0,586	13,9	-7,6
3,48	13,6	825	33,8	2,59	9,78	64,9	172	1,72	2,33	2,12	31,8	-7,8
2,15	9,23	831	34,6	2,43	12,3	48,0	104	2,19	85,6	1,96	212	-8
1,27	6,61	802	35,8	1,74	13,6	128,8	80,5	2,70	3,05	0,79	11,3	-8,2
1,16	5,47	816	39,0	2,08	6,77	43,3	74,1	2,48	2,28	1,61	10,4	-8,4
2,09	5,42	823	42,7	1,82	6,37	42,0	13,4	2,86	2,11	0,508	7,91	-8,6
2,14	18,5	507	15,2	2,70	8,60	74,0	310	2,87	2,81	4,07	57,4	-8,8
1,57	19,8	634	22,5	2,02	9,09	75,3	155	2,37	1,85	1,82	24,0	-9
1,67	6,96	792	36,3	2,41	8,34	50,8	69,0	1,99	2,15	1,31	14,5	-9,2
2,17	9,29	944	48,0	2,93	11,6	57,6	97,6	3,06	2,45	1,30	27,1	-9,4
1,02	5,83	894	45,7	2,24	7,30	45,4	37,4	2,84	1,97	0,621	14,4	-9,6
2,02	13,1	1090	53,2	2,58	10,5	45,2	92,3	2,36	3,15	1,88	30,4	-9,8
1,15	7,35	930	51,9	2,52	8,88	44,7	63,7	2,75	2,55	1,10	20,4	-10
0,860	6,67	932	53,4	2,24	8,28	34,3	45,5	2,89	2,18	0,597	10,3	-10,2
1,14	6,71	904	50,6	2,27	14,8	68,1	145	2,30	1,81	0,919	12,6	-10,4
0,557	4,09	903	52,2	2,26	6,37	18,2	< LD	1,53	2,28	0,151	2,38	-10,6
0,949	6,58	951	55,6	2,63	10,8	19,8	37,1	2,56	1,95	1,20	12,7	-10,8
0,583	6,01	933	52,8	2,41	8,63	17,0	37,4	2,05	1,85	0,647	12,6	-11
1,26	5,42	890	50,0	2,46	11,3	10,0	52,1	2,12	1,74	0,508	8,28	-11,2
0,637	5,88	918	51,1	2,51	8,83	14,9	90,3	2,07	1,68	1,65	84,7	-11,4
0,371	6,14	896	49,9	2,37	7,78	5,43	40,1	2,11	1,62	0,919	42,3	-11,6
0,680	7,76	921	54,1	2,70	7,47	13,4	79,9	2,53	1,65	0,940	24,0	-11,8
0,675	5,58	885	51,0	3,08	6,72	21,2	27,4	2,72	1,55	0,934	27,2	-12
0,240	6,36	880	53,3	2,66	8,28	5,69	23,8	2,27	1,76	1,01	15,8	-12,2
1,60	10,3	891	52,8	3,74	9,52	19,6	98,4	2,98	1,98	1,65	24,1	-12,4
0,987	9,34	867	52,1	3,67	7,44	13,2	76,4	1,94	2,11	1,53	23,0	-12,6
0,461	7,65	951	61,3	3,12	7,98	14,1	40,2	1,99	2,21	0,818	13,2	-12,8
1,14	8,68	866	50,3	3,08	6,44	13,0	41,4	2,25	2,05	0,894	12,9	-13

Annexe 3.14 : Concentrations en V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd et Pb dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys à Warneton obtenues par la technique DET (sonde déployée à température ambiante au laboratoire, campagne du 19/10/04).

V (µg/L)	Cr (µg/L)	Mn (µg/L)	Fe (mg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Se (µg/L)	Mo (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	prof (cm)
1,28	8,29	78,2	0,299	1,33	23,9	34,7	100	2,37	13,0	0,364	5,74	0,8
9,53	14,5	81,0	4,34	3,38	23,2	70,9	150	2,74	12,6	4,03	246	0,6
0,955	3,64	65,1	0,461	1,15	10,8	42,4	13,3	2,54	13,0	0,314	3,55	0,4
0,746	11,2	56,9	0,728	0,68	8,70	22,3	25,4	1,87	12,1	1,55	30,3	0,2
1,57	16,4	77,6	2,60	1,14	11,0	28,2	45,5	2,07	13,7	1,66	28,2	0
0,936	1,50	77,9	3,70	0,96	5,97	0,085	-	2,15	12,6	0,039	0,245	-0,2
0,730	3,16	79,7	4,65	1,02	6,22	-	-	1,49	11,7	0,033	-	-0,4
0,614	2,50	74,5	4,49	0,66	6,33	0,91	20,3	1,97	11,1	0,027	10,8	-0,6
1,21	1,57	107	6,23	1,20	7,13	0,32	11,9	2,61	12,1	0,179	4,27	-0,8
1,02	10,1	100	6,89	1,01	13,4	25,6	72,9	1,70	12,0	2,13	25,8	-1
0,994	28,2	107	6,82	1,46	17,4	26,0	75,2	2,11	12,7	2,23	47,9	-1,2
1,18	3,28	107	7,16	1,03	7,16	11,3	10,9	2,20	12,7	1,09	15,9	-1,4
0,976	4,65	110	6,88	1,19	8,67	12,5	25,6	1,82	12,0	1,16	16,6	-1,6
0,814	2,45	124	6,64	1,09	6,36	11,2	4,83	1,87	61,4	0,330	120,65	-1,8
0,475	4,01	106	4,97	1,21	7,40	10,1	9,56	1,86	11,9	0,390	20,5	-2
0,969	0,814	110	4,49	1,18	5,92	2,76	10,9	2,68	11,6	0,202	0,55	-2,2
0,844	1,46	116	4,78	1,07	6,40	13,3	-	1,77	12,1	0,107	4,33	-2,4
0,546	1,80	127	6,11	1,19	7,69	8,30	-	1,74	12,0	0,031	1,02	-2,6
1,75	28,8	175	9,6	2,22	33,9	36,8	114	1,99	651	12,5	596	-2,8
0,435	5,52	155	10,4	1,25	9,29	16,2	37,5	1,96	21,6	0,792	38,5	-3
0,596	4,10	177	14,0	1,49	7,55	18,6	-	1,94	20,1	0,277	19,4	-3,2
0,124	2,71	212	17,0	1,57	6,22	10,6	-	1,51	13,8	0,748	13,1	-3,4
0,166	6,54	256	21,3	1,48	6,67	17,4	-	1,60	14,4	1,653	69,8	-3,6
0,043	7,01	260	21,3	1,50	9,80	18,2	-	2,34	12,9	0,310	28,4	-3,8
< LD	2,52	255	19,0	1,29	5,40	23,4	-	1,32	13,8	0,337	6,21	-4
< LD	6,19	250	20,7	1,35	5,93	17,9	-	2,06	13,9	0,262	28,1	-4,2
0,021	1,52	249	18,1	1,36	5,19	19,8	-	1,65	12,9	< LD	4,65	-4,4
< LD	4,19	248	16,7	1,30	5,63	18,3	-	1,51	13,4	0,390	14,5	-4,6
1,19	11,3	291	16,4	1,58	9,84	36,7	17,6	1,86	16,4	0,784	69,3	-4,8
0,480	7,77	246	13,5	1,30	12,8	27,6	17,0	1,69	12,0	1,37	68,5	-5
< LD	12,7	255	14,1	1,31	7,11	18,1	-	1,82	12,0	0,249	31,0	-5,2
2,03	13,3	263	14,0	1,37	7,39	24,0	-	1,59	11,5	0,797	18,0	-5,4
0,555	5,62	250	11,9	1,29	6,66	11,6	-	2,02	9,90	0,912	29,4	-5,6
0,229	1,56	259	11,7	1,24	4,32	4,98	-	1,00	10,0	0,133	4,28	-5,8
0,229	4,28	268	11,8	1,24	8,31	18,8	-	2,27	9,69	0,858	32,2	-6
0,415	5,04	292	12,6	1,34	16,8	23,9	24,3	1,46	10,4	0,499	-	-6,2
0,395	4,69	278	12,3	1,13	6,81	14,2	-	1,43	9,26	0,573	13,8	-6,4
0,501	4,82	279	12,2	1,15	5,23	8,43	-	1,27	7,15	0,314	13,8	-6,6
0,597	3,49	292	13,6	1,25	5,28	11,3	-	1,27	6,90	0,407	23,1	-6,8
0,396	7,66	305	15,7	1,25	5,04	20,7	-	2,26	7,76	0,852	23,2	-7
0,573	6,03	305	15,0	1,31	7,79	30,7	-	1,87	10,8	0,573	52,6	-7,2
0,617	36,7	309	15,0	1,36	10,9	62,2	76,3	1,76	6,65	5,05	13,8	-7,4
4,37	127	352	19,1	3,09	16,1	53,7	1180	2,48	15,4	85,5	-	-7,6
0,592	28,4	314	16,8	1,33	6,59	50,4	-	1,81	5,70	1,22	19,5	-7,8
0,286	46,8	283	15,5	1,16	4,88	14,2	-	1,75	4,80	0,246	41,1	-8
0,720	23,8	333	18,2	1,37	7,95	40,3	452	1,87	6,90	1,08	31,5	-8,2
0,688	4,58	328	18,5	1,34	3,19	17,7	48,7	1,37	5,26	6,69	61,3	-8,4
1,24	13,4	342	19,0	1,43	22,3	42,2	45,8	1,55	7,48	2,51	30,5	-8,6
0,355	7,30	348	20,1	1,38	4,78	20,4	37,1	1,79	6,11	0,241	13,7	-8,8
0,567	15,0	383	18,9	1,99	20,4	49,9	125	1,73	7,78	1,79	127	-9
0,428	19,2	383	20,2	1,70	6,26	24,0	-	1,62	6,29	2,00	37,3	-9,2
0,264	8,66	337	21,7	1,25	6,08	28,5	13,4	1,38	5,86	1,05	46,7	-9,4
0,725	6,29	399	21,9	1,81	4,33	22,7	12,2	1,49	4,96	0,732	46,4	-9,6
0,808	4,93	416	23,8	1,83	22,2	44,4	59,5	1,95	3,98	9,07	28,0	-9,8
0,415	3,49	420	24,8	1,88	3,83	31,7	0,026	1,73	4,17	0,590	174	-10
0,347	4,69	446	26,1	1,93	2,62	20,9	-	1,40	3,63	0,610	46,5	-10,2
0,961	16,0	486	30,8	2,52	7,74	30,2	16,9	1,73	5,08	1,96	90,8	-10,4
0,548	4,79	476	29,2	2,15	2,95	24,8	3,16	1,80	5,28	0,337	35,5	-10,6
0,257	5,38	477	29,5	2,32	4,26	21,8	14,9	1,78	4,68	0,801	33,8	-10,8
0,509	7,91	507	32,6	2,46	6,61	26,8	21,2	2,59	4,68	0,567	131	-11
0,524	15,0	504	31,0	2,56	36,9	47,0	38,1	1,76	4,99	1,53	63,1	-11,2
0,825	23,8	509	31,4	2,61	7,61	15,3	12,9	1,60	4,88	0,712	190	-11,4
0,388	6,79	570	33,6	2,90	6,59	19,4	41,2	1,95	5,45	1,23	39,1	-11,6
1,44	12,3	528	31,7	2,79	9,90	18,2	43,8	1,85	5,27	1,09	40,0	-11,8
1,79	5,83	523	31,2	3,11	7,44	17,9	28,4	2,29	4,30	0,618	39,3	-12
2,09	10,0	517	31,9	3,63	10,2	16,0	86,7	1,16	4,08	1,20	32,3	-12,2
1,96	16,1	515	31,7	3,48	16,4	29,5	82,5	2,46	5,42	1,35	60,5	-12,4
0,302	16,5	280	14,1	2,30	12,5	50,0	26,0	1,78	5,80	0,770	64,1	-12,6
2,04	28,3	703	37,1	3,63	30,2	38,7	96,2	1,97	6,46	1,46	42,8	-12,8
2,38	17,7	521	34,1	3,12	14,6	21,3	28,8	1,94	5,08	1,16	28,2	-13
3,19	29,2	532	33,2	3,66	25,8	47,6	81,5	2,32	5,21	1,49	91,9	-13,2

Annexe 3.15 : Concentrations en V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Cd et Pb dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys à Warneton obtenues par la technique DET (sonde déployée *in situ*, campagne du 19/10/04).

Cl ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	prof. (cm)
201	16,3	71,8	0,223	0,6
191	16,4	68,7	0,205	0
203	24,9	61,5	0,206	-0,6
205	38,0	27,1	0,228	-1,2
205	39,7	8,35	0,362	-1,8
195	34,4	4,33	0,227	-2,4
202	35,1	7,79	0,235	-3
184	25,5	19,9	0,192	-3,6
201	28,7	23,3	0,822	-4,2
195	31,8	14,7	0,231	-4,8
189	34,9	9,68	0,359	-5,4
184	33,9	7,67	0,298	-6
192	36,4	4,27	0,284	-6,6
181	34,1	8,00	0,280	-7,2
180	32,6	3,12	0,341	-7,8
189	32,6	3,79	0,362	-8,4
188	32,4	4,07	0,428	-9
187	28,4	6,02	0,350	-9,6
179	26,6	3,44	0,251	-10,2
183	25,5	3,87	0,326	-10,8
173	22,6	3,55	0,278	-11,4
167	20,8	6,33	0,305	-12
163	18,8	4,23	0,345	-12,6
160	17,8	6,47	0,303	-13,2
175	21,9	15,6	0,337	-13,8

Annexe 3.16 : Concentrations en chlorure, phosphate, sulfate et nitrate dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys à Warneton obtenues par la technique DET (sonde déployée à température ambiante au laboratoire, campagne du 19/10/04).

Cl ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	prof (cm)
161	7,37	113	1,49	1,6
159	8,42	102	1,48	1,2
173	8,93	107	1,44	0,6
157	7,92	96,0	1,19	0
158	10,5	94,5	1,25	-0,6
164	10,9	96,4	1,13	-1,2
165	11,8	95,9	0,808	-1,8
174	12,9	102	0,687	-2,4
192	16,2	112	2,24	-3
176	17,5	94,5	0,751	-3,6
160	15,3	86,5	0,557	-4,2
176	15,7	89,3	0,574	-4,8
169	14,5	83,2	0,565	-5,4
169	13,4	90,0	0,497	-6
166	12,5	86,3	0,381	-6,6
168	14,4	95,6	0,518	-7,2
170	14,7	90,8	0,558	-7,8
160	11,8	83,2	0,407	-8,4
170	13,7	79,3	0,476	-9
156	11,7	69,0	0,459	-9,6
166	14,4	74,9	0,556	-10,2
166	12,6	72,8	0,482	-10,8
161	12,8	62,1	0,522	-11,4
150	12,3	58,3	0,521	-12
147	11,1	51,4	0,525	-12,6

Annexe 3.17 : Concentrations en chlorure, phosphate, sulfate et nitrate dans les eaux interstitielles des sédiments de la Lys à Warneton obtenues par la technique DET (sonde déployée *in situ*, campagne du 19/10/04).

Al (pg/cm ² .s)	Cr (pg/cm ² .s)	Co (pg/cm ² .s)	Ni (pg/cm ² .s)	Cu (pg/cm ² .s)	Zn (pg/cm ² .s)	Cd (pg/cm ² .s)	Pb (pg/cm ² .s)	Fe (pg/cm ² .s)	Mn (pg/cm ² .s)	profondeur
0,458	0,007	0,005	0,063	0,093	0,379	0,003	0,028	5,60	1,76	1,5
0,493	0,011	0,020	0,329	0,239	1,87	0,004	0,056	5,06	5,02	1
0,561	0,015	0,028	0,257	0,273	0,901	0,005	0,039	8,53	6,96	0,5
0,809	0,014	0,042	0,299	0,342	1,05	0,006	0,056	80,6	10,8	0
0,581	0,013	0,036	0,308	0,321	0,951	0,005	0,047	105	9,8	-0,5
0,646	0,016	0,037	0,348	0,236	1,14	0,006	0,060	119	9,8	-1
0,779	0,015	0,040	0,363	0,242	1,09	0,007	0,058	180	11,0	-1,5
0,629	0,014	0,032	0,224	0,179	1,12	0,006	0,105	156	9,25	-2
0,732	0,018	0,036	0,233	0,167	0,927	0,010	0,070	179	10,4	-2,5
0,768	0,014	0,027	0,194	0,150	0,788	0,006	0,048	126	9,7	-3
1,33	0,020	0,023	0,218	0,215	1,09	0,009	0,071	86,5	9,9	-3,5
0,861	0,019	0,021	0,253	0,173	5,18	0,008	0,060	81,8	10,5	-4
0,666	0,011	0,019	0,209	0,129	0,703	0,005	0,037	8,79	1,62	-4,5
0,681	0,013	0,024	0,216	0,149	1,04	0,006	0,043	87,7	10,4	-5
0,879	0,015	0,021	0,249	0,168	1,31	0,007	0,060	86,5	11,1	-5,5
0,981	0,019	0,025	0,177	0,246	1,67	0,008	0,078	113	14,6	-6
1,16	0,019	0,023	0,135	0,375	1,10	0,009	0,096	138	14,5	-6,5
0,959	0,024	0,019	0,172	0,160	1,10	0,010	0,077	127	9,7	-7
1,07	0,025	0,024	0,229	0,149	1,31	0,008	0,075	129	13,9	-7,5
0,969	0,018	0,023	0,128	0,262	1,19	0,008	0,056	165	12,9	-8
0,852	0,016	0,019	0,092	0,128	0,794	0,006	0,058	83,7	10,9	-8,5
0,862	0,020	0,021	0,113	0,134	0,863	0,008	0,067	152	11,1	-9
1,08	0,040	0,021	0,111	0,117	0,844	0,007	0,060	187	12,9	-9,5
1,40	0,020	0,024	0,114	0,115	0,891	0,008	0,080	216	14,9	-10
1,54	0,022	0,017	0,116	0,101	0,896	0,009	0,091	224	13,9	-10,5
0,851	0,283	0,021	0,099	0,180	0,935	0,007	0,086	196	11,9	-11
1,30	0,030	0,021	0,118	0,216	1,13	0,010	0,095	205	11,3	-11,5
1,96	0,033	0,023	0,108	0,152	1,17	0,013	0,237	181	10,5	-12
1,71	0,038	0,024	0,154	0,152	1,15	0,009	0,085	139	9,35	-12,5

Al (µg/L)	Cr (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	prof. (cm)
9,99	0,152	0,086	1,14	1,54	6,48	0,050	0,362	132	43,3	1,5
10,8	0,229	0,352	5,92	3,98	31,9	0,067	0,726	119	123	1
12,2	0,300	0,498	4,63	4,55	15,4	0,078	0,510	201	171	0,5
17,7	0,293	0,733	5,38	5,70	18,0	0,106	0,724	1896	266	0
12,7	0,276	0,635	5,54	5,36	16,3	0,086	0,606	2480	242	-0,5
14,1	0,334	0,638	6,26	3,93	19,5	0,109	0,773	2795	242	-1
17,0	0,303	0,693	6,52	4,03	18,7	0,123	0,752	4238	270	-1,5
13,7	0,293	0,555	4,03	2,98	19,1	0,100	1,35	3677	227	-2
16,0	0,367	0,627	4,19	2,79	15,8	0,176	0,909	4207	256	-2,5
16,8	0,283	0,469	3,50	2,50	13,5	0,109	0,623	2964	239	-3
29,1	0,414	0,398	3,93	3,59	18,7	0,148	0,923	2035	242	-3,5
18,8	0,387	0,366	4,56	2,88	88,5	0,131	0,773	1924	258	-4
14,5	0,222	0,338	3,77	2,15	12,0	0,089	0,479	207	39,9	-4,5
14,9	0,270	0,415	3,88	2,48	17,7	0,100	0,559	2063	255	-5
19,2	0,310	0,364	4,48	2,80	22,3	0,112	0,781	2035	272	-5,5
21,4	0,384	0,435	3,17	4,10	28,6	0,137	1,01	2663	358	-6
25,2	0,394	0,406	2,42	6,25	18,7	0,156	1,24	3246	357	-6,5
20,9	0,485	0,323	3,10	2,66	18,8	0,165	0,997	2998	238	-7
23,4	0,522	0,415	4,11	2,49	22,4	0,134	0,966	3045	342	-7,5
21,1	0,360	0,404	2,30	4,37	20,3	0,128	0,720	3879	316	-8
18,6	0,334	0,329	1,66	2,13	13,6	0,100	0,756	1969	267	-8,5
18,8	0,404	0,375	2,04	2,24	14,8	0,134	0,870	3566	273	-9
23,6	0,815	0,375	2,00	1,95	14,4	0,123	0,775	4392	318	-9,5
30,5	0,414	0,421	2,05	1,92	15,2	0,134	1,04	5093	365	-10
33,7	0,458	0,301	2,08	1,68	15,3	0,156	1,17	5272	341	-10,5
18,6	5,83	0,366	1,78	2,99	16,0	0,125	1,12	4620	293	-11
28,3	0,610	0,366	2,13	3,60	19,4	0,173	1,23	4819	279	-11,5
42,7	0,684	0,401	1,94	2,54	19,9	0,226	3,07	4263	259	-12
37,4	0,788	0,421	2,76	2,53	19,7	0,162	1,10	3266	230	-12,5

Annexe 3.18 : Flux (exprimés en pg.cm⁻².s⁻¹) et concentrations (exprimées en µg/L) en Al, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe et Mn calculés à partir du déploiement d'une sonde DGT dans les sédiments de la Lys à Warneton (sonde déployée à température ambiante au laboratoire, campagne du 19/10/04).

Al (pg/cm ² .s)	Cr (pg/cm ² .s)	Co (pg/cm ² .s)	Ni (pg/cm ² .s)	Cu (pg/cm ² .s)	Zn (pg/cm ² .s)	Cd (pg/cm ² .s)	Pb (pg/cm ² .s)	Fe (pg/cm ² .s)	Mn (pg/cm ² .s)	prof. (cm)
3,22	0,079	0,021	0,237	0,253	1,70	0,014	0,165	9,48	3,28	1,5
1,18	0,019	0,009	0,145	0,132	1,02	0,007	0,076	2,63	1,18	1
1,04	0,020	0,020	0,338	0,149	1,32	0,008	0,081	2,09	3,43	0,5
1,41	0,023	0,015	0,266	0,118	1,00	0,007	0,075	2,83	2,43	0
1,19	0,016	0,022	0,322	0,126	1,24	0,009	0,077	3,70	3,57	-0,5
1,07	0,015	0,023	0,318	0,136	1,16	0,009	0,064	2,82	3,78	-1
1,56	0,022	0,027	0,313	0,168	1,38	0,011	0,103	5,89	4,10	-1,5
1,08	0,038	0,029	0,267	0,126	1,06	0,007	0,065	13,0	4,28	-2
1,46	0,025	0,041	0,271	0,127	1,07	0,008	0,071	26,5	5,63	-2,5
1,78	0,027	0,046	0,269	0,134	1,51	0,009	0,103	44,7	6,21	-3
2,11	0,029	0,041	0,225	0,132	1,16	0,010	0,104	40,4	5,75	-3,5
1,99	0,026	0,043	0,241	0,158	1,22	0,011	0,113	43,1	6,88	-4
2,20	0,028	0,032	0,176	0,142	1,05	0,011	0,117	34,7	6,37	-4,5
1,53	0,021	0,034	0,199	0,127	1,08	0,009	0,092	37,4	7,64	-5
1,34	0,019	0,028	0,183	0,127	0,979	0,008	0,143	33,6	7,15	-5,5
1,59	0,026	0,030	0,186	0,133	1,09	0,010	0,093	45,8	8,81	-6
1,19	0,017	0,023	0,191	0,104	0,864	0,008	0,278	41,0	8,19	-6,5
0,799	0,013	0,026	0,153	0,121	0,845	0,006	0,046	60,0	10,1	-7
0,845	0,016	0,018	0,130	0,106	0,687	0,006	0,043	42,8	7,67	-7,5
1,10	0,022	0,021	0,175	0,130	0,913	0,011	0,074	61,1	9,58	-8
1,05	0,016	0,021	0,115	0,101	0,792	0,007	0,055	76,1	9,94	-8,5
2,18	0,029	0,024	0,131	0,134	1,07	0,011	0,103	103	10,9	-9
1,83	0,043	0,022	0,151	0,124	0,895	0,009	0,102	111	10,7	-9,5
1,84	0,025	0,023	0,128	0,130	1,03	0,010	0,103	144	11,0	-10
1,94	0,028	0,023	0,128	0,126	0,991	0,010	0,100	152	10,6	-10,5
1,97	0,027	0,022	0,130	0,133	1,05	0,011	0,100	149	9,38	-11
1,74	0,027	0,027	0,145	0,148	1,30	0,011	0,106	202	12,0	-11,5
1,81	0,026	0,025	0,170	0,154	1,29	0,010	0,099	199	10,9	-12
2,10	0,028	0,030	0,234	0,336	2,03	0,014	0,121	240	14,0	-12,5
1,57	0,026	0,025	0,398	0,317	2,12	0,012	0,133	209	12,3	-13

Al (µg/L)	Cr (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	prof. (cm)
92,1	2,13	0,485	5,59	5,51	38,0	0,31	2,80	190	68,9	1,5
33,9	0,504	0,206	3,43	2,88	22,9	0,16	1,28	52,8	24,8	1
29,6	0,527	0,468	7,98	3,26	29,6	0,17	1,38	42,0	72,0	0,5
40,3	0,633	0,351	6,27	2,57	22,4	0,17	1,27	56,8	50,9	0
34,1	0,442	0,507	7,60	2,74	27,8	0,20	1,31	74,3	74,9	-0,5
30,7	0,416	0,527	7,51	2,97	26,0	0,20	1,08	56,7	79,4	-1
44,5	0,597	0,624	7,39	3,66	30,9	0,24	1,74	118	85,9	-1,5
30,9	1,02	0,661	6,30	2,76	23,7	0,16	1,10	262	89,8	-2
41,9	0,685	0,945	6,41	2,76	24,0	0,18	1,20	533	118	-2,5
50,9	0,732	1,05	6,36	2,93	33,8	0,20	1,75	898	130	-3
60,4	0,786	0,934	5,32	2,87	26,0	0,22	1,75	812	121	-3,5
57,0	0,701	0,975	5,69	3,45	27,3	0,24	1,91	866	144	-4
62,9	0,745	0,742	4,15	3,10	23,6	0,24	1,98	697	133	-4,5
43,8	0,576	0,784	4,70	2,77	24,1	0,21	1,55	752	160	-5
38,3	0,499	0,646	4,33	2,78	21,9	0,18	2,42	674	150	-5,5
45,4	0,703	0,685	4,38	2,90	24,4	0,21	1,58	920	185	-6
33,9	0,455	0,527	4,50	2,27	19,4	0,19	4,72	825	172	-6,5
22,9	0,354	0,602	3,62	2,64	18,9	0,14	0,785	1205	211	-7
24,2	0,419	0,413	3,06	2,31	15,4	0,14	0,729	861	161	-7,5
31,4	0,584	0,483	4,13	2,84	20,5	0,25	1,26	1227	201	-8
30,0	0,421	0,472	2,71	2,20	17,8	0,16	0,924	1529	208	-8,5
62,5	0,776	0,543	3,09	2,92	23,9	0,24	1,74	2067	229	-9
52,4	1,17	0,505	3,56	2,72	20,1	0,20	1,72	2224	225	-9,5
52,5	0,664	0,534	3,02	2,83	23,1	0,22	1,74	2897	231	-10
55,5	0,760	0,532	3,03	2,76	22,2	0,23	1,70	3062	222	-10,5
56,3	0,726	0,514	3,08	2,91	23,5	0,24	1,69	2984	197	-11
49,8	0,732	0,628	3,43	3,24	29,2	0,25	1,80	4062	251	-11,5
51,9	0,701	0,578	4,02	3,36	28,9	0,22	1,67	3999	230	-12
60,1	0,755	0,683	5,52	7,34	45,4	0,32	2,05	4822	293	-12,5
45,1	0,713	0,578	9,40	6,91	47,5	0,28	2,25	4188	258	-13

Annexe 3.19 : Flux (exprimés en $\text{pg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) et concentrations (exprimées en $\mu\text{g/L}$) en Al, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Fe et Mn calculés à partir du déploiement d'une sonde DGT dans les sédiments de la Lys à Warneton (sonde déployée *in situ*, campagne du 19/10/04).