N°ordre : 4377

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

Par

Adeline CHARRIAU

ETUDE DE LA CONTAMINATION ORGANIQUE ET METALLIQUE ASSOCIEE AUX SEDIMENTS DU DISTRICT HYDROGRAPHIQUE INTERNATIONAL DE L'ESCAUT

Soutenue le 5 juin 2009 devant la commission d'examen :

Willy BAEYENS	Professeur, Université de Bruxelles (VUB)	Rapporteur
Jean-Marie MOUCHEL	Professeur, Université Paris VI	Rapporteur
Laurent BODINEAU	Maître de Conférences, Université Lille 1	Co-directeur
Pierre FAURE	Chargé de Recherche CNRS, Université Nancy I	Examinateur
Jean-Claude FISCHER	Professeur, Université Lille 1	Président
Baghdad OUDDANE	Professeur, Université Lille 1	Directeur
Jean PRYGIEL	HDR, Chef de Service, Agence de l'Eau Artois-Picardie	Examinateur
Marie-Hélène TUSSEAU-VUILLEMIN	Chargée de Recherche, CEMAGREF Antony	Examinateur

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire Géosystèmes (ancienne Equipe de Chimie Analytique et Marine) de l'Université Lille 1. Je voudrais tout d'abord remercier **M. Jean-Claude Fischer**, Professeur à l'Université Lille 1, pour m'avoir fait confiance à l'issue de mon Master Recherche et avoir accepté d'être le président de mon jury de thèse.

Je remercie vivement **M. Baghdad Ouddane** et **M. Laurent Bodineau**, Professeur et Maître de Conférences à l'Université Lille 1, qui ont assuré l'encadrement de ce travail. Je les remercie notamment pour leur implication et leur aide dans l'interprétation des données. Merci également pour le temps consacré à la lecture et à la correction des multiples rapports, abstracts, posters, présentations Powerpoint, chapitres de thèse ... qui ont ponctués ces années au laboratoire.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour leurs nombreuses remarques constructives et les suggestions d'amélioration à apporter à ce manuscrit. Je remercie les Professeurs **Jean-Marie Mouchel** (Université Paris VI) et **Willy Baeyens** (Université VUB de Bruxelles et … Ironman à l'occasion), pour avoir accepté de tenir le rôle de rapporteur malgré leurs emplois du temps chargés ainsi que **Mme. Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin** (Chargée de Recherche au CEMAGREF d'Antony) et **M. Pierre Faure** (Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Nancy 1) pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Cette thèse n'aurait pas était possible sans le cofinancement de la **Région Nord-Pas-de-Calais** et de l'**Agence de l'Eau Artois-Picardie**, dont j'ai bénéficié pendant trois années. Je tiens tout particulièrement à remercier **M. Jean Prygiel**, chef du service Ecologie du Milieu à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, pour avoir suivi ce travail et avoir accepté de faire partie de mon jury. J'ai particulièrement apprécié son dynamisme et j'espère que de nombreux autres projets de collaboration naîtront entre l'Agence de l'Eau et le laboratoire.

Au laboratoire, je remercie tout d'abord **M. Michel Wartel**, professeur émérite retraité mais toujours présent, pour son éternel enthousiasme et son intérêt pour les travaux en cours (« Alors, ça marche ! »). Je souhaite de tout cœur que les projets qu'il entreprend en Afrique seront couronnés de succés.

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à **M. Gabriel Billon** et à **M. Abdel Boughriet** (Maîtres de conférences à l'Université Lille 1) pour m'avoir initiée à l'étude des éléments traces métalliques et à l'utilisation de Visual Minteq. Je les remercie pour leur rigueur scientifique et le temps, précieux, qu'ils m'ont consacré et … me consacreront tant que 100 % des objectifs n'auront pas été atteints.

Un grand merci à **M. Guy Thoumelin** (Maître de conférences à l'Université Lille 1) pour son soutien, pour l'aide qu'il m'a apporté lors des opérations de maintenance de la chromato mais surtout pour ces répliques cultes qui font désormais partie du paysage sonore du laboratoire : « Hum Hum Hum », « C'est ça, t'as raison, Du… », « et … tac ! », « Aaallo ! ».

Je n'oublie pas les personnels techniques et administratifs, sans lesquels une thésarde serait bien perdue dans cet univers hostile. Je pense notamment à **Christine Grare** (qui connaît comme le fond de sa « poque » le contenu des tiroirs et armoires du labo), à **Jean-François Barthe** et à son successeur **Romain Descamps** (techniciens multi-fonctions) pour les campagnes sur le terrain par tous les temps et les nombreuses analyses qui ont suivies. Merci également à **Sita Zongo** et à **Monique Gentric** pour avoir su me guider à travers le labyrinthe administratif et à **Catherine Ouddane** pour les barbecues estivaux. Je remercie également pour leur aide technique **Philippe Recourt** et **Deny Malengros** (pour les analyses par diffraction des RX et par MEB), **Nadia Touati** (pour les analyses RPE), **Séverine Bellayer** (pour les analyses par microsonde électronique) et l'INRA, notamment **Nicolas Proix** (pour les analyses des ETM par ICP-MS et du COD).

Je pense également aux anciens et futurs doctorants qui se sont succédés au laboratoire. Merci à **Ludovic**, mon co-bureau et membre avec Guy de la diaspora bretonne, pour son soutien et pour les nombreuses discussions scientifiques (ou non). Un grand merci pour les extractions séquentielles et pour m'avoir légué les données métaux sans lesquelles je n'aurai pas pu faire tous ces calculs (Bonne chance pour la suite à Toulouse mais je pense que c'est bien parti). Merci à **Bea**, thésarde espagnole, pour son soutien lors des moments difficiles de la rédaction et pour les discussions en franglaisespagnol. J'espère qu'elle n'a pas passé « three years in the m… » entre la grisaille lilloise et les longues nuits norvégiennes (Gracias y buen valor para el final de la tesis, and … Be Happy !). Merci à **Milada** et à **Vlad'ka**, thésardes tchèques qui, pendant leur séjour à Lille, m'ont surtout vu scotchée devant mon PC à rédiger (Děkuji a hodně štěstí při dokončení disertace). Merci à **St-Charles**, doctorant centrafricain, pour sa bonne humeur. Merci à **Aurélie** et à **Li** pour l'animation qu'ils créent lors de leurs séjours au labo (ouh la la, campé ! et autres expressions que je ne me permets pas de retranscire ici). Aurélie, j'espère que tu ne stresseras pas trop pour tes … 2 soutenances ;-) ! Merci à tous pour votre gentillesse et pour toutes ces activités extra-thèse, bien utiles pour ne pas craquer physiquement et mentalement (gym, patinoire, ciné, resto …).

Merci à tous les doctorants et chercheurs étrangers (**Øyvind Mikkelsen**, **Ivenka Pizeta**, **Silje Skogvold**, **Kristina Strasunske**) qui ont transité par le laboratoire. Ils m'ont permis de faire des progrès significatifs en anglais et d'expérimenter certains concepts culinaires « exotiques » et parfois … surprenants. Merci également à **Hana Dočekalova** pour son accueil chaleureux à Brno lors du congrès EMEC 7.

Je souhaite remercier les étudiants qui ont travaillé avec moi au cours de cette thèse et qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à ce travail : **Rémy**, **Steve**, **Kader, Bérénice et Laurine**.

Merci « tertous » pour votre contribution à l'ambiance chaleureuse qui règne au laboratoire. Ahh…, les pauses « eau chaude » ou sandwichs « Ma Campagne », les messages humoristiques et / ou politiques punaisés prés de la cafetière, les hum .. discussions avec Bernard Belsot, les chocolats suisses de Pierre Devrenne (qui auraient eu une facheuse tendance à disparaître sans l'abnégation de Christine à en restreindre l'accés), les fameux « pots » …. Ces cinq années au laboratoire auront finalement permis de me convertir aux bières du Ch'nord (avec modération quand même), mais pas au café ! Merci à mes collègues du C8 (**Guy**, **Jaja**, **Romain**, **Bea** …) et du C11

(**Yathis**, élu grand brasseur de yaourt) avec lesquels j'ai partagé les pauses repas au RU. Ils ont su faire preuve d'une grande patience par rapport à mon allure de tortue et j'ai pu participer à des discussions animées autour des plats « typiques » et parfois improbables dont le RU a le secret.

Ce travail s'est déroulé principalement dans le cadre du programme Interreg III – STARDUST. En particulier, merci à **Martine Leermakers**, qui n'avait pas peur de plonger dans l'Escaut en plein mois de décembre, Brrr… (pour preuve la figure 2.6 page 49). Je profite de cette occasion pour saluer **M. L'éclusier d'Helkijn**, qui nous a offert un abri en cet hiver très rude de 2005. Merci à **Yue Gao** pour les données DGT et à **Hermes Sanctorum** pour le travail en cours sur les données CALUX. Merci aux membres du VLIZ à Ostende et en particulier à **Ward Appeltans** pour la mise en ligne des données (promis, j'envoie les miennes bientôt) et pour les succulents casse-croûtes qui accompagnaient les réunions.

Je remercie vivement **Peter Van Metre** et **Barbara Mahler** (Chercheurs à l'USGS d'Austin) pour avoir relu la première version de mon article et avoir apporté des commentaires nombreux et très utiles.

Je remercie l'ensemble des enseignants-chercheurs et des moniteurs avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, notamment **Stéphane Aloïse**, **Pascal Blanchard**, **Michel Brutus**, **Marie-Claire Dhamelincourt**, **Christophe Dujardin**, **Bernard Garnier**, **Christophe Kinowski**, **Christine Lancelot**, **Marie-Josée Marti**, **Jean-Claude Merlin, Marc Ribaucour**, **Nicolas Tabary, Guillaume Vanhove** et **Céline Vivien**. Ces trois ans de monitorat m'ont apporté énormément et j'ai particulièrement apprécié la confiance qui m'a été accordée au cours de ces séances de TP et de tutorat. Merci à **Christel Pierlot** pour m'avoir intégrée dans l'équipe de Chimie Itinérante.

Merci à **Chantal Duprez** et aux membres de l'atelier-projet CIES (**Aline**, **Coline**, **Djouher**, **Julien**, **Karine**, **Laurent** et **Nicolas**). C'était très intéressant de pouvoir partager son expérience avec des doctorants d'autres disciplines. Un grand merci également à **Claudine Dumont**, à **Serge Bossut** et aux autres participants du « Nouveau Chapitre de la Thèse » organisé par l'ABG et le SUAIO (**Ambroise**, **Frédéric**, **Joffrey**, **Nicolas** et **Solène**). Ces réunions m'ont été très utiles pour faire le point en dernière année de thèse.

J'ai une pensée émue pour l'ordinateur **Necc** (couplé au système d'exploitation Windows Millenium) qui a miraculeusement survécu aux heures de rédaction et de calculs mais dont la lenteur, les nombreux plantages et les « fatal errors » ont entrainé « quelques » crises de nerfs.

Justement, pour me défouler lors de ces derniers mois de rédaction, j'ai pu compter sur les antiques vélos et rameurs de la salle de gym du Campus. De nouveau, merci à **Bea** pour m'avoir motivée à prendre la carte. Toujours du côté « sportif », je remercie les membres de la « Dream Team » du C11 grâce auxquels j'ai pu rechausser les crampons : **Alex**, **Etienne** (lui aussi supporteur + ou - désabusé du FCNA), **Guillaume**, **Marc**, **Maxime**, **Sara**, **Sylvia**, **Xavier**. J'ai vraiment apprécié ces parties de foot et futsal, même si j'avais parfois du mal à suivre le rythme.

Enfin, je remercie mille fois **mes parents** et les membres de ma famille qui, bien qu' éloignés géographiquement, ont toujours été présents pour me soutenir. Un grand merci à **Anne-Hélène** et à **Ludo**, pour leur assistance téléphonique en toute circonstance et leurs nombreux conseils en matière de survie doctorale.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES …….. **v**

LISTE DES TABLEAUX…….. **x**

LISTE DES ABREVIATIONS…….. **Xii**

INTRODUCTION GENERALE ……... 1

CHAPITRE 1. Les contaminants organiques et métalliques dans l'environnement aquatique ……. 5

1.1. Le milieu sédimentaire ……. 6

1.1.1. Le sédiment, réceptacle des contaminants organiques et métalliques ……. 6

1.1.2. La diagenèse précoce ……. 7

1.2. Les éléments traces métalliques (ETM) ……. 11

1.2.1. Sources et caractéristiques physico-chimiques ……. 11

1.2.2. Comportement et devenir des contaminants métalliques dans l'environnement aquatique ……. 13

1.3. Les contaminants organiques ……. 22

1.3.1. Principales caractéristiques physico-chimiques et toxicité des contaminants organiques étudiés ……. 22

1.3.2. Sources des contaminants organiques étudiés et outils d'identification ……. 26

1.3.3. Comportement et devenir des contaminants organiques étudiés dans l'environnement aquatique …….. 30

1.4. Contexte et cadre géographique de l'étude ……... 34

1.4.1. Caractéristiques générales du DHI Escaut ……. 34

1.4.2. Qualité des eaux et problématique des sédiments contaminés dans le DHI Escaut .. 35

1.4.3. Projets de recherche et choix des sites d'étude ……. 38

1.5. Conclusion …….. 39

CHAPITRE 2. Prélèvements, matériels et méthodes analytiques ……. 41

2.1. Présentation des sites d'étude ……. 42

2.1.1. Le canal de l'Espierre ……. 43

2.1.2. L'Escaut ……. 43

2.1.3. La Lys ……... 44

2.1.4. La Canche ……. 45

2.1.5. L'Yser ……. 47

2.2. Prélèvements ……. 49
2.2.1. Carottages sédimentaires dans les canaux ……... 49
2.2.2. Prélèvements des sédiments superficiels ……... 50
2.3. Paramètres généraux ……... 52
2.3.1. Paramètres mesurés dans les eaux interstitielles ……. 52
2.3.2. Caractérisation de la phase solide sédimentaire …….. 53
2.4. Analyse des éléments traces métalliques ……. 56
2.4.1. Echantillonnage des eaux interstitielles par centrifugation et par sonde DGT ……. 56
2.4.2. Extractions séquentielles de la phase solide sédimentaire ……. 57
2.4.3. Analyse par spectroscopie d'émission atomique …….. 59
2.5. Analyse des contaminants organiques …….. 60
2.5.1. Préparation du matériel et des échantillons ……... 60
2.5.2. Extraction des hydrocarbures : principe et optimisation des paramètres …….. 61
2.5.3. Purification et séparation des extraits ……. 67
2.5.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse ……. 69
2.6. Conclusion …….. 74

CHAPITRE 3. Les contaminants organiques : niveaux et sources de contamination et critères de qualité du sédiment …….. 77
3.1. Niveaux de contamination dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (Charriau et al., 2009) ……. 78
3.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques ……..……. 78
3.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques …….. 80
3.1.3. Influence des caractéristiques sédimentaires sur les niveaux de contamination : carbone organique particulaire et distribution granulomètrique ……. 86
3.2. Sources potentielles de la contamination par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …….. 88
3.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques : outils indicateurs des sources biogéniques et pétrolières ……..……. 88
3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : outils indicateurs des sources pyrolytiques et pétrolières ……. 96
3.3. Contamination des sédiments superficiels dans les fleuves côtiers : la Canche et l'Yser … 102
3.3.1. Caractéristiques sédimentaires : carbone organique particulaire et distribution granulomètrique ……. 102
3.3.2. Niveaux et sources de la contamination par les hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments de la Canche et de l'Yser ……. 103
3.3.3. Niveaux et sources de la contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments de l'Yser et de la Canche ……. 110
3.4. Evaluation chimique de la qualité et de la toxicité potentielle des sédiments vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Charriau et al., 2009 ; Sanctorum et al., en préparation ……. 112
3.4.1. Les valeurs guides sédimentaires : utilisations et limites ……. 112
3.4.2. Application des valeurs guides à l'étude des HAP dans les sédiments étudiés …….. 113
3.5. Conclusion ……..…. 123

CHAPITRE 4. Les éléments traces métalliques : modélisation des équilibres thermodynamiques entre les phases liquide et solide…….. 125
4.1. Méthodologie ……..... 126
4.1.1. Généralités sur le logiciel Visual Minteq …… 126
4.1.2. Modélisation des interactions métaux - matière organique …… 128
4.2. Spéciation des éléments majeurs et mineurs dans les eaux interstitielles …….. 132
4.2.1. Répartition de Ca, Si, Mg, K, Na et Sr …… 133
4.2.2. Répartition des anions ……... 133
4.2.3. Répartition des éléments traces métalliques …… 134
4.2.4. Discussion …… 146
4.3. Etats de saturation des eaux interstitielles …… 158
4.3.1. Les minéraux carbonatés …… 159
4.3.2. Les minéraux phosphatés ……... 163
4.3.3. Les sulfures métalliques …….. 166
4.4. Conclusion ……... 173

CONCLUSION GENERALE ……... 175
PERSPECTIVES …… 179
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES …… 181
ANNEXES …… 203

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1. Séquence des oxydants successifs utilisés au cours de la diagenèse précoce et conséquences sur les profils théoriques de concentrations dans les eaux interstitielles [d'après Gouzy (2004)] ……. 8

Figure 1.2. Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment [Figure d'après Duport (2006)] ……. 10

Figure 1.3. Mécanismes principaux affectant le devenir des éléments traces métalliques (Me) dans le milieu aquatique (L : ligand) [d'après Garnier (2004) et Sigg (1992)] ……. 14

Figure 1.4. Cycle du soufre [d'après Clarisse (2003) et Cornwell et Sampou (1995)] ……. 16

Figure 1.5. Structures moléculaires des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) étudiés …….. 22

Figure 1.6. Structures du *n*-alcane pentadécane et des composés isoprénoïques pristane et phytane ……. 25

Figure 1.7. Schéma général de la distribution des *n*-alcanes en fonction de la source [d'après Rocher (2003) et Saliot (1994)] ……. 28

Figure 1.8. Déviation caractéristique de la ligne de base correspondant à l'UCM (Unresolved Complex Mixture) (exemple de la fraction aliphatique extraite du sédiment superficiel du site de Wervik) ……. 29

Figure 1.9. Cycle biogéochimique des contaminants organiques [d'après Baumard (1997)] …. 30

Figure 1.10. Mécanismes de sorption intervenant à l'interface eau – matière particulaire [d'après Tronczynski et al. (2006) et Pignatello et Xing. (1996)] …….. 31

Figure 1.11. Carte des cours d'eau étudiés et de l'occupation des sols dans le DHI Escaut (d'après le site Internet http://carto1.wallonie.be/webgis_escaut_public/viewer.htm) ……... 35

Figure 1.12. Evolution de la qualité des cours d'eau dans le bassin Artois-Picardie entre 1977 et 2001. Les résultats sont exprimés en % de la longueur totale des cours d'eau (source : Agence de l'Eau Artois-Picardie) ……. 36

CHAPITRE 2

Figure 2.1. Carte des principaux cours d'eau et de leur gabarit. Localisations des points de prélèvements de carottes sédimentaires (Espierre, Helkijn et Wervik, voir également les figures 2.2 et 2.3) et de sédiments superficiels (Canche et Yser, voir également les figures 2.4 et 2.5) ……. 42

Figure 2.2. Localisations et vues depuis les points de prélèvement sur le canal de l'Espierre et l'Escaut (à Helkijn) …….. 44

Figure 2.3. Localisation du point de prélèvement sur la Lys à Wervik 45

Figure 2.4. Vue satellite, photographie de l'estuaire de la Canche et localisations des points de prélèvements dans la Canche (ronds violets) et sur les rives droite (triangles orange) et gauche (carrés verts) de l'estuaire 46

Figure 2.5. Localisation des points de prélèvements sur le canal de l'Yser et photographie au niveau du point 4 (Knokkebrug, image de Marc Ryckaert) 47

Figure 2.6. Prélèvement des carottes sédimentaires par plongée (ici, site d'Helkijn) et photographie du carottier après prélèvement du sédiment 49

Figure 2.7. Schéma général des analyses et mesures réalisées sur les carottes sédimentaires 50

Figure 2.8. Mesures du potentiel, du pH (a) et de l'oxygène dissous (b) 52

Figure 2.9. Schéma général de la méthodologie employée pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques 60

Figure 2.10. Vue et schéma de principe de l'extracteur sous fluide pressurisé Dionex ASE 200 et schéma de remplissage d'une cellule d'extraction 62

Figure 2.11. Effets principaux (bi) et effets d'interaction entre les facteurs (bij) obtenus dans le cas des HAP et des *n*-alcanes 65

Figure 2.12. Concentrations totales de HAP et de *n*-alcanes extraites exprimées en $mg.kg^{-1}$ poids sec en fonction de la méthode d'extraction (n = 3) 66

Figure 2.13. Distributions relatives des 16 HAP en % en fonction de la méthode d'extraction (n = 3)..... 66

Figure 2.14. Distributions relatives des hydrocarbures aliphatiques, du pristane et du phytane en % en fonction de la méthode d'extraction (n = 3) 67

Figure 2.15. Exemple de chromatogramme obtenu dans le cas de la solution de calibration contenant 10 $ng.\mu L^{-1}$ de chaque composé [*n*-alcanes du *n*-C12 au *n*-C40, pristane (Pr), phytane (Ph) et 1-eicosène (SI)] 71

Figure 2.16. Vue en coupe de la trappe d'ions et de la trajectoire stable des ions à l'intérieur de la trappe 72

Figure 2.17. Chromatogramme obtenu après injection d'une solution de calibration contenant $5ng.\mu L^{-1}$ de chaque composé 73

CHAPITRE 3

Figure 3.1. Concentrations totales en *n*-alcanes exprimées en $mg.kg^{-1}$ (poids sec, échelle inférieure) et en $mg.g^{-1}$ de carbone organique (Corg, échelle supérieure), en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik 78

Figure 3.2. Somme des concentrations des 16 HAP étudiés, exprimées en $mg.kg^{-1}$ (poids sec, échelle inférieure) et en $mg.g^{-1}$ de carbone organique (Corg, échelle supérieure), en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik 80

Figure 3.3. Concentrations individuelles des 16 HAP étudiés (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) en fonction de la profondeur pour le site de l'Espierre 82

Figure 3.4. Concentrations individuelles des 16 HAP étudiés (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) en fonction de la profondeur pour le site d'Helkijn et de Wervik 83

Figure 3.5. Teneurs en carbone total (Ctotal) et en carbone organique (Corg), exprimées en fractions massiques relatives (%) par rapport au poids sec de sédiment, pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik 86

Figure 3.6. Distribution granulométrique (en % de chaque fraction) observée en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik 87

Figure 3.7. Profils obtenus dans les trois carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, pour les divers indices aliphatiques utilisés : CPI (carbon preference index), LCPI (low range carbon preference index), HCPI (high range carbon preference index), Σ *n*-alc / *n*-C16 (rapport de la concentration du *n*-alcane C16 sur la concentration totale en *n*-alcanes), UCM / R (rapport des composés non-résolus sur les composés résolus) et *n*-C18 / Ph (rapport des concentrations de l'alcane *n*-C18 sur le phytane) …… 90

Figure 3.8. Chromatogrammes des fractions aliphatiques des trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (sédiments superficiels) (UCM, unresolved complex mixture) …….... 92

Figure 3.9. Droites et coefficients de corrélations obtenus entre les concentrations de l'UCM (unresolved complex mixture) et les concentrations totales en *n*-alcanes (Σ*n*-alc), exprimées en $mg.g^{-1}$ de carbone organique (Corg), pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik ….. 93

Figure 3.10. Schéma illustrant les différents niveaux de biodégradation pour un pétrole mature typique [d'après Peters et Moldowan (1993)]…….. 95

Figure 3.11. Evolutions en fonction de la profondeur de l'indice LMW / HMW (rapport des HAP de faible poids moléculaire sur les HAP de haut poids moléculaire) pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …… 97

Figure 3.12. Répartition des HAP entre les différentes classes d'aromaticité en % en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …… 98

Figure 3.13. Caractérisation de l'origine de la contamination par les HAP : valeurs des rapports d'isomères pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik ainsi que pour les matériaux de référence SRM 1597 (goudron de houille), 1649a (poussières urbaines) et 1650 (particules diesel) et délimitation des secteurs caractéristiques des processus pyrolytiques et pétrogéniques [d'après Oros et Ross (2004) et Yunker *et al.* (2002)] …… 100

Figure 3.14. Distributions longitudinales (en fonction du point kilomètrique) de la teneur en carbone organique sédimentaire (en %), de la fraction de particules fines < 63 µm (en %), de la concentration totale en *n*-alcanes (Σ*n*-alc) (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) et de la concentration totale en HAP (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) pour les sédiments superficiels prélevés dans la Canche (●) et sur les rives gauche (■) et droite (▲) de l'estuaire …… 104

Figure 3.15. Distributions longitudinales (en fonction du point kilomètrique) de la teneur en carbone organique sédimentaire (en %), de la fraction de particules fines < 63 µm (en %), de la concentration totale en *n*-alcanes (Σ*n*-alc) (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) et de la concentration totale en HAP (en $mg.kg^{-1}$, poids sec) pour les sédiments superficiels du canal de l'Yser …….. 105

Figure 3.16. Chromatogrammes des fractions aliphatiques obtenus dans le cas des sédiments de l'Yser et de la Canche (SI : standard interne, pk : point kilométrique) …….... 107

Figure 3.17. Relation entre les fractions de *n*-alcanes planctoniques (*n*-C17, *n*-C19 et *n*-C21) et de *n*-alcanes terrigènes (*n*-C27, *n*-C29 et *n*-C31), exprimées en % de la concentration totale en *n*-alcanes. Résultats présentés pour les sédiments superficiels de la Canche [fleuve (●), rive gauche de l'estuaire (■), rive droite de l'estuaire (▲)] et ceux du canal de l'Yser …….. 109

Figure 3.18. Evaluation de la qualité des sédiments des sites de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik (carottes sédimentaires) et des sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser par rapport aux valeurs seuils ERL (effect range low) et ERM (effect range medium) …… 114

Figure 3.19. Schéma illustrant le calcul de l'indice ESBTU (Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks Toxic Unit) à partir de la théorie des équilibres de partition …… 116

Figure 3.20. Evaluation de la qualité des sediments suivant la procedure établie par l'USEPA (ESB, equilibrium partitioning sediment benchmarks) : indice de toxicité Σ ESBTU13 et valeur seuil égale à 1 …… 117

Figure 3.21. Evaluation de la qualité des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser par rapport aux valeurs guides consensuelles : TEC (threshold effect concentration), MEC (median effect concentration) et EEC (extreme effect concentraton) établies par Swartz (1999). Les concentrations sont exprimées en $µg.g^{-1}$ par rapport au carbone organique (Corg) …… 118

Figure 3.22. Quantités toxiques équivalentes à la dioxine, exprimées en pg.g^{-1}, dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik et dans les sédiments superficiels de l'Yser et de la Canche (NOEC : no observed effect concentration) …….. 119

Figure 3.23. Relation entre les quantités toxiques équivalentes (en pg HAP TEQ.g^{-1}) et les concentrations en pyrène (en ng.g^{-1} poids sec) pour les sédiments de l'Espierre(■), d'Helkijn (▲), de Wervik (◆), de la Canche (x) et de l'Yser (+) ……. 121

CHAPITRE 4

Figure 4.1. Représentation schématique et hypothétique de la structure moléculaire d'un acide humique et d'un acide fulvique [d'après Buffle et Chalmers (1988)] ……. 129

Figure 4.2. Exemples de distribution des sites de liaison de la MO : distribution discrète dans le cas du modèle SHM à gauche (van Schaik, 2008) et distribution bimodale et continue dans le cas du modèle NICA-Donnan à droite (USEPA, 1998) ……. 130

Figure 4.3. Répartitions (en %) des différentes espèces du fer en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……..…… 135

Figure 4.4. Répartitions (en %) des différentes espèces du manganèse en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……. 136

Figure 4.5. Répartitions (en %) des différentes espèces du cadmium en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……. 137

Figure 4.6. Répartitions (en %) des différentes espèces du cobalt en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……..……. 138

Figure 4.7. Répartitions (en %) des différentes espèces du cuivre en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……..……. 141

Figure 4.8. Répartitions (en %) des différentes espèces du nickel en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……... 142

Figure 4.9. Répartitions (en %) des différentes espèces du plomb en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……..……. 143

Figure 4.10. Répartitions (en %) des différentes espèces du zinc en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……... 144

Figure 4.11. Comparaisons des modèles NICA-Donnan et SHM : répartitions (en %) du cadmium, du cobalt, du cuivre et du nickel entre les formes libre, liée aux sulfures, complexée avec d'autres ligands inorganiques (carbonates, phosphates, sulfates, chlorures) et complexée avec les acides fulviques et humiques, dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn ……. 148

Figure 4.12. Comparaisons des modèles NICA-Donnan et SHM : répartitions (en %) du plomb, du zinc, du fer et du manganèse entre les formes libre, liée aux sulfures, complexée avec d'autres ligands inorganiques (carbonates, phosphates, sulfates, chlorures) et complexée avec les acides fulviques et humiques, dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn ……. 149

Figure 4.13. Comparaison entre les concentrations obtenues par DGT (C_{DGT} en $\mu g.L^{-1}$) et les concentrations dynamiques maximales ($C_{dyn\ max}$ en $mg.kg^{-1}$) pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (profondeurs –3 et –15 cm) en considérant la modélisation de la matière organique par les acides fulviques (AF) et par les acides humiques (AH) …… 154

Figure 4.14. Répartitions (en %) de l'aluminium, du calcium, du fer, du magnésium, du manganèse et du strontium dans les fractions sédimentaires échangeable + carbonate, oxydes, organique + CRS et résiduelle ……. 159

Figure 4.15. Répartitions (en %) du cadmium, du cobalt, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc dans les fractions sédimentaires échangeable + carbonate, oxydes, organique + CRS et résiduelle) …… 161

Figure 4.16. Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux carbonatés $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $SrCO_3$ dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : calcite (a), aragonite (b), vatérite (c), dolomite ordonnée (d) et désordonnée (e), magnésite (f),$MgCO_3$, $5H_2O$ (g), nesquehonite (h), rhodochrosite (i), sidérite (j) et strontianite (k) (voir le tableau A2 pour les valeurs exactes et les références) …… 162

Figure 4.17. Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux phosphatés dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : $Ca_3(PO_4)_{2\ \beta}$ (a), $CaHPO_4$ (b), $CaHPO_4$, 2 H_2O (c), $Ca_4(HPO_4)_3$, $3H_2O$ (d), $MnHPO_4$ (e), hydroxyapatite (f) fluoroapatite (g) (voir Tableau A2) …… 165

Figure 4.18. Cinétiques d'échange de l'eau par les sulfures en fonction du numéro atomique. Les éléments symbolisés par un triangle (Zn, Cd et Pb) ne sont pas pyritisés de manière significative [d'après Morse et Luther (1999)] …… 166

Figure 4.19. Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux soufrés FeS et MnS dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : vivianite (a), troilite (b), pyrrhotite (c), greigite (d), mackinawite (e), FeS amorphe (f), MnS green (g) et MnS pink (h) (voir le tableau A2) …… 167

Figure 4.20. Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux soufrés CdS, CoS, CuS, NiS, PbS et ZnS dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : CdS greenockite (a), CdS amorphe (b), CoS β (c), CoS α (d), CuS covellite (e), NiS γ (f), NiS β (g), NiS millerite (h), NiS α (i), PbS (j), PbS galène (k), ZnS spharelite (l), ZnS amorphe (m) et ZnS wurtzite (n) (voir le tableau A2) …… 169

Figure 4.21. Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 4 (cas du sédiment de l'Espierre, 15 cm de profondeur) …… 170

Figure 4.22. Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 5 (cas du sédiment d'Helkijn, 15 cm de profondeur) …… 171

Figure 4.23. Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 1 (cas du sédiment d'Helkijn, 15 cm de profondeur) …… 172

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1.1. Sources principales des contaminants métalliques étudiés [d'après Adriano (2001), Boucheseiche *et al*. (2002) et Meybeck *et al*. (2007)] ……. 11

Tableau 1.2. Exemples de réactions impliquant les principaux produits des réactions de minéralisation de la matière organique et influence sur les valeurs de pH et d'alcalinité [Metzger (2004)] ……. 19

Tableau 1.3. Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP étudiés [d'après Latimer (2003)] ……. 24

CHAPITRE 2

Tableau 2.1. Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des cours d'eau étudiés (AEAP : Agence de l'Eau Artois-Picardie) ……. 48

Tableau 2.2. Tableau de synthèse des prélèvements et des analyses réalisées sur les différents sédiments (COD : carbone organique dissous, Corg : carbone organique particulaire, ETM : éléments traces métalliques) ……. 51

Tableau 2.3. Résultats obtenus pour les trois premières étapes de d'extraction séquentielle du sédiment certifié CRM 601 et comparaison avec les concentrations présentées par Rauret et al. (2000) ……... 59

Tableau 2.4. Facteurs et niveaux utilisés pour l'optimisation des paramètres d'extraction ……. 63

Tableau 2.5. Matrice expérimentale des 16 méthodes d'extraction et des résultats obtenus pour les concentrations totales en HAP et en *n*-alcanes, exprimées en % par rapport aux quantités extraites par les méthodes 4 et 6 respectivement ……. 63

Tableau 2.6. Conditions retenues pour l'extraction des HAP et des *n*-alcanes ……. 65

Tableau 2.7. Bilan des conditions opératoires pour les différentes méthodes d'extraction ……. 67

Tableau 2.8. Programmations de la température du four chromatographique utilisées pour l'analyse des *n*-alcanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) …….. 70

Tableau 2.9. Standards internes (SI) correspondant à chaque groupe de HAP et ions utilisés pour la quantification ……. 73

Tableau 2.10. Résultats obtenus pour l'extraction du sédiment certifié NIST SRM 1944 : pourcentages moyens de recouvrement et écarts-type (en %) pour les 16 HAP …….. 74

CHAPITRE 3

Tableau 3.1. Niveaux de la contamination par les *n*-alcanes dans les cours d'eau étudiés (Espierre, Escaut, Lys, Yser et Canche) et comparaison avec d'autres études en milieu fluvial (F), estuarien (E) et marin (M) ……. 79

Tableau 3.2. Coefficients de corrélation (R) entre les concentrations individuelles des HAP et la somme des autres HAP, pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik ……. 84

Tableau 3.3. Niveaux de la contamination par les HAP dans les cours d'eau étudiés (Espierre, Escaut, Lys, Yser et Canche) et comparaison avec d'autres études en milieu fluvial (F), estuarien (E) et lacustre (L) ……. 85

Tableau 3.4. Rapports caractéristiques utilisés pour distinguer les différentes sources de HAP et valeurs seuils issues des travaux de Yunker et al. (2002) et de Oros et Ross (2004) ……. 99

Tableau 3.5. Valeurs des indices aliphatiques et aromatiques dans les sédiments superficiels de l'Yser et de la Canche {CPI (carbon prefernce index), LCPI (low range carbon preference index), HCPI (high range carbon preference index), LMW (HAP de faible poids moléculaire), HMW (HAP de haut poids moléculaire), A (anthracène), P (phénanthrène), Fl (fluoranthène), Pyr (pyrène), BaA (benzo[a]anthracène, Chrys (chrysène), IdP (indéno[1,2,3-cd]pyrène, BPer (benzo[ghi]périylène} …….. 108

Tableau 3.6. Contributions des 10 HAP étudiés à la quantité toxique équivalente (valeurs minimales et maximales en %) pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser …….. 120

CHAPITRE 4

Tableau 4.1. Proportions de calcium et de magnésium (valeurs minimales et maximales en %) qui se trouvent sous forme libre, liés à des ligands inorganiques (Inorg) et liés à des ligands organiques (Org) pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……. 133

Tableau 4.2. Proportions des sulfures (valeurs minimales et maximales en %) qui se trouvent sous forme libre, liés au fer et liés au manganèse pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH) ……. 134

Tableau 4.3. Valeurs des coefficients de régression R^2 obtenus entre le pH et le rapport de la forme phénolique (AF2 ou AH2) sur la forme carboxylique (AF1 ou AH1) pour les sites d'Helkijn et de Wervik …….. 146

Tableau 4.4. Rapports des concentrations obtenues par DGT et centrifugation (CDGT / Ct) et fractions des formes inorganiques (Finorg) obtenues en modélisant la matière organique par les acides fulviques ou humiques pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik ……. 151

Tableau 4.5. Tableau des équilibres entre les polysulfures étudiés et les différents constituants (H^+, Cu^{2+}, HS^- et S^0) [valeurs des constantes d'équilibre d'après Giggenbach (1974) (a), Shea et Helz (1988) (b) et Schwarzenbach et Fischer (1960) (c)] …….. 156

LISTE DES ABREVIATIONS

- **AEAP** : Agence de l'Eau Artois-Picardie

- **AVS** : Acid Volatile Sulfide

- **CIE** : Commission Internationale de l'Escaut

- **COD** : Carbone Organique Dissous

- **CRS** : Chromium Reducible Sulfur

- **DCE** : Directive Cadre sur l'Eau

- **DGT** : Diffusive Gradient in Thin films

- **DHI Escaut** : District Hydrographique International de l'Escaut

- **ETM** : Eléments Traces Métalliques

- **MO** : Matière Organique

- **SEQ** : Système d'Evaluation de la Qualité

- **SHM** : Stockholm Humic Model

- **STARDUST** : Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies

- **USEPA** : United States Environmental Protection Agency (agence américaine de protection de l'environnement)

- **VLIZ** : VLaams Instituut voor der Zee (Institut flamand pour la mer)

- **VMM** : Vlaamse Milieumaatschappij (Agence flamande pour l'environnement)

- **< 63 µm** : proportion de particules sédimentaires dont la taille est inférieure à 63 µm

Abréviations relatives à l'étude des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

- **A** : anthracène

- **A / (A+P)** : rapport de la concentration en anthracène sur la somme des concentrations en anthracène et en phénanthrène

- **Ace** : acénaphtène

- **Acy** : acénaphtylène

- **BaA** : benzo[a]anthracène

- **BaA / (BaA+Chrys)** : rapport de la concentration en benzo[a]anthracène sur la somme des concentrations en benzo[a]anthracène et en chrysène

- **BaP** : benzo[a]pyrène

- **BbF** : benzo[b]fluoranthène

- **BkF** : benzo[k]fluoranthène

- **BPer** : benzo[ghi]pérylène

- **CALUX** : chemical activated luciferase gene expression

- **Chrys** : chrysène

- **Corg** : carbone organique sédimentaire

- **CPI** : carbon preference index (rapport des *n*-alcanes impairs sur les *n*-alcanes pairs)

- **DaA** : dibenzo[ah]anthracène

- **EEC** : extreme effect concentration

- **ERL** : effect range low

- **ERM** : effect range medium

- **ESBTU** : equilibrium partitioning sediment benchmarks toxic unit

- **F** : fluorène

- **Fl** : fluoranthène

- **Fl / (Fl+Pyr)** : rapport de la concentration en fluoranthène sur la somme des concentrations en fluoranthène et en pyrène

- **FPF** : fish potency factor

- **HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

- **HCPI** : high range carbone preference index (gamme des *n*-alcanes de haut poids moléculaire : *n*-C20 à *n*-C33)

- **HMW** : High Molecular Weight (haut poids moléculaire)

- **IdP** : indéno[1,2,3-cd]pyrène

- **IdP / (IdP + BPer)** : rapport de la concentration en indéno[1,2,3-cd]pyrène sur la somme des concentrations en indéno[1,2,3-cd]pyrène et en benzo[a]pyrène

- **LCPI** : Low range carbone preference index (gamme des *n*-alcanes de faible poids moléculaire : *n*-C12 à *n*-C19)

- **LMW** : Low Molecular Weight (faible poids moléculaire)

- **MEC** : median effect concentration

- **N** : naphtalène

- ***n*-alc** : *n*-alcanes

- ***n*-C18 / Ph** : rapport de la concentration en *n*-C18 sur la concentration en phytane

- ***n*-Cx** : *n*-alcane comprenant x atomes de carbone

- **Nd8** : naphtalène deutéré

- **NOEC** : no observed effect concentration

- **P** : phénanthrène

- **Pd10** : phénanthrène deutéré

- **Perd12** : pérylène deutéré

- **Pr** : pristane (2,6,10,14-tétraméthyle pentadécane)

- **Ph** : phytane (2,6,10,14-tétraméthyle hexadécane)

- **Pyr** : pyrène

- **Pyrd10** : pyrène deutéré

- **SQG** : Sediment Quality Guidelines (valeurs guides de la qualité des sédiments)

- **TEC** : Threshold Effect Concentration

- **TEQ** : quantités toxiques équivalentes

- **UCM** : Unresolved Complex Mixture (produits non résolus par chromatographie)

- **UCM / R** : rapport de la concentration de l'UCM sur la concentration totale en hydrocarbures résolus

- **Σ *n*-alc / *n*-C16** : rapport de la concentration totale en *n*-alcanes sur la concentration en *n*-C16

INTRODUCTION GENERALE

La préservation et l'amélioration de la qualité des masses d'eau apparaissent comme des enjeux majeurs de ce XXI^{ème} siècle. En effet, le développement économique et industriel s'est bien souvent conjugué avec le rejet de contaminants organiques et métalliques dans l'environnement. En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) adoptée par le Conseil et le Parlement Européens le 23 octobre 2000, établit un cadre pour une gestion commune et transfrontalière de l'eau et vise notamment à atteindre le bon état des eaux superficielles et souterraines en 2015. Les efforts menés afin d'améliorer le traitement des eaux résiduaires urbaines et industrielles et de limiter certains rejets (agricoles par exemple) a permis une amélioration globale de la qualité des eaux. Cependant, les polluants rejetés au cours des décennies précédentes ont eu tendance à s'accumuler dans les sédiments de rivière. Ce rôle de puits, ou de réservoir, n'apparaît pas comme définitif et de nombreuses études ont montré un risque de relargage des contaminants vers la colonne d'eau sous certaines conditions (remise en suspension, évolution des paramètres physico-chimiques du milieu sédimentaire et de la colonne d'eau). Ces sédiments contaminés sont donc qualifiés de « bombe à retardement », considérant le risque potentiel qu'ils représentent pour la faune aquatique et la maîtrise de la qualité de l'eau. La gestion des sédiments contaminés représente également un coût économique important et pose de nombreux problèmes aux organismes gestionnaires de l'environnement, notamment lors des opérations de dragage. Les actions menées doivent alors s'accompagner d'une caractérisation la plus précise possible de la contamination sédimentaire et d'une évaluation de sa toxicité.

Le compartiment sédimentaire et son interface avec la colonne d'eau sont le siège de nombreux processus biogéochimiques qui vont influencer le devenir des contaminants (spéciation, mobilité, dégradation …). Ainsi, les mécanismes diagénétiques, qui affectent les particules sédimentaires dès leur dépôt, sont intensément étudiés car ils tendent à instaurer des conditions réductrices dans les sédiments et à influencer de manière importante le devenir des contaminants, notamment métalliques.

Les recherches réalisées au cours de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'une meilleure connaissance et compréhension de la contamination des sédiments de rivière dans le District Hydrographique de l'Escaut. Du fait d'un développement industriel et urbain très intense depuis le milieu du 19ème siècle, les cours d'eau du Nord de la France et des régions belges limitrophes sont particulièrement touchés par le phénomène d'accumulation de contaminants dans les sédiments. Ce travail, qui s'est déroulé dans le cadre du programme européen INTERREG III – STARDUST (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies), a fait l'objet d'une collaboration avec les chercheurs belges du laboratoire ANCH de l'Université de Bruxelles (VUB) et de l'Institut Océanographique Flamand (VLIZ). Au cours de ce travail, des carottes sédimentaires ont été prélevées à proximité de la frontière franco-belge dans les canaux de l'Espierre, de l'Escaut (à Helkijn) et de la Lys (à Wervik). Des sédiments superficiels ont également été prélevés dans les fleuves côtiers de la Canche et de l'Yser, qui drainent des zones moins densément peuplées. Ces sites d'étude présentent des caractéristiques très diverses, aussi bien d'un point de vue géographique que par rapport à l'intensité des activités urbaines dans leurs bassins versants.

Ce manuscrit s'articule en quatre grandes parties. Le **premier chapitre** est dédié à la présentation des principales caractéristiques du compartiment sédimentaire ainsi que des propriétés physico-chimiques et toxiques des contaminants organiques et métalliques étudiés. Nous nous attacherons également à présenter les principales sources naturelles et anthropiques de contamination ainsi que le devenir de ces substances au sein du milieu aquatique. Cette première partie se concluera par une présentation du cadre géographique et du contexte de cette étude, en soulignant l'importance du phénomène d'accumulation des contaminants dans les sédiments des cours d'eau transfrontaliers de la France et de la Belgique.

Dans le **deuxième chapitre**, la description détaillée des sites retenus pour cette étude sera suivie par une présentation des moyens mis en œuvre lors du prélèvement et du traitement des échantillons sédimentaires. Les techniques utilisées en vue de la caractérisation des sédiments et de l'analyse des contaminants métalliques et organiques seront présentées. L'accent sera mis sur les précautions prises lors de l'ensemble de la procédure analytique afin d'éviter une perturbation ou une contamination des échantillons.

Le **troisième chapitre** de ce manuscrit se focalisera sur la contamination des sédiments par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'étude des niveaux de contamination et aux contributions des sources pyrolytiques, pétrogéniques et biogéniques ainsi qu'à leur éventuelle évolution avec la profondeur dans les sédiments des carottes sédimentaires prélevées à proximité de la métropole lilloise. Les

résultats relatifs à ces carottes sédimentaires seront ensuite comparés à ceux obtenus dans les fleuves côtiers de la Canche et de l'Yser, qui se situent dans des zones moins urbanisées et moins industrialisées. Ce chapitre se concluera par une évaluation de la qualité chimique et de la toxicité potentielle des sédiments vis-à-vis de la contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques, ceci grâce à l'utilisation de différentes valeurs guides sédimentaires.

Dans le **quatrième chapitre**, nous aborderons les résultats relatifs à la contamination des carottes sédimentaires par les éléments traces métalliques. La spéciation de ces contaminants dans les eaux interstitielles a été évaluée grâce à un modèle d'équilibres thermodynamiques chimiques (Visual Minteq) intégrant les interactions métaux – matière organique. Ces résultats issus de la modélisation seront comparés à ceux obtenus grâce aux prélèvements des eaux interstitielles par les sondes DGT (Diffusive Gradients in Thin films). Ces calculs permettront également d'évaluer l'état de saturation des eaux interstielles vis-à-vis de certains minéraux carbonatés, phosphatés et sulfurés. Finalement, des informations complémentaires sur les principales phases porteuses des éléments traces métalliques dans les sédiments ont été apportées grâce à des extractions séquentielles et à des analyses par diffraction des rayons X et par microscopie électronique.

Chapitre 1. LES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE

Depuis le début de l'ère industrielle, les activités humaines, qu'elles soient industrielles, agricoles ou urbaines, sont responsables d'une introduction importante de contaminants dans l'environnement. Après leur rejet ponctuel ou diffus, ces contaminants minéraux et organiques (métaux, hydrocarbures, pesticides …) sont soumis à un ensemble de processus biotiques et abiotiques qui vont déterminer leur devenir dans l'environnement. Au sein du milieu aquatique, les contaminants, qui présentent généralement une forte affinité vis-à-vis du matériel particulaire et de la matière organique, sont ainsi susceptibles de s'accumuler dans les sédiments. Cependant, le risque existe d'un relargage de ces contaminants vers la colonne d'eau. Le sédiment peut alors représenter une menace pour les organismes aquatiques et contrarier les efforts menés actuellement en vue de l'amélioration de la qualité des eaux.

Dans ce premier chapitre, nous nous attacherons donc dans un premier temps à présenter les principales caractéristiques du compartiment sédimentaire ainsi que les équilibres biogéochimiques liés aux processus diagénétiques qui se déroulent à proximité de l'interface eau-sédiment. Nous nous focaliserons ensuite dans les deuxième et troisième parties de ce chapitre sur les principales propriétés physico-chimiques des contaminants métalliques et organiques étudiés. Nous verrons notamment en quoi certains facteurs environnementaux, tels que le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, l'oxygène dissous ou la matière organique sont susceptibles d'influencer le devenir de ces contaminants au sein de la matrice sédimentaire (dégradation, spéciation, mobilité …). Dans la quatrième partie de ce chapitre, nous présenterons le contexte et le cadre géographique de cette étude ainsi que les caractéristiques générales du District Hydrographique de l'Escaut. En particulier, nous verrons en quoi les rivières transfrontalières de la France et de la Belgique sont particulièrement touchées par les problématiques de qualité des eaux superficielles et d'accumulation dans les sédiments de rivière. Nous conclurons cette partie par une présentation des projets de recherche CPER (contrat plan Etat – Région) Estuaires et INTERREG III STARDUST dans le cadre desquels ce travail de recherche s'est déroulé.

1.1. Le milieu sédimentaire

1.1.1. Le sédiment, réceptacle des contaminants organiques et métalliques

Le milieu aquatique est un système complexe, lui même en interaction avec l'ensemble des autres compartiments du milieu naturel que sont l'atmosphère, le sol et le sédiment. Le milieu aquatique et les interfaces avec les systèmes voisins sont le siège de nombreux processus chimiques, physiques ou biologiques qui vont déterminer le devenir des différentes espèces chimiques qui le constituent.

Le sédiment est formé de matériaux de nature diverse, qui proviennent soit de la sédimentation de composés minéraux et organiques (débris de macrophytes, organismes planctoniques morts) d'origine autochtone, soit de l'érosion du bassin versant par l'eau et le vent (origine allochtone) (Ramade, 1998). Les principaux constituants du sédiment sont les éléments chimiques dits « majeurs » (Si, Al, K, Ca, Fe, S, Mg …) qui vont définir sa nature géochimique, et les nutriments (carbone organique, azote, phosphore) dont les apports sont fonction de la nature du milieu aquatique et des saisons (Power et Chapman, 1992). La matière organique sédimentaire, qui représente une faible proportion du sédiment (quelques % en masse de carbone organique), est un mélange complexe et hétérogène de macromolécules parmi lesquelles on peut identifier les polysaccharides, les acides humiques et fulviques, les lipides et les protéines (Gourlay, 2004). La phase inorganique est quant à elle formée de minéraux tels que les silicates, les carbonates, les oxydes ou les argiles.

A ces contributions naturelles s'ajoutent des apports anthropiques issus des activités industrielles, urbaines et agricoles. Depuis le début de l'ère industrielle, certaines zones sédimentaires ont reçu des apports importants en contaminants organiques (HAP, PCB, composés phytosanitaires…) et métalliques (Cd, Pb, Zn, Hg, Ni…). De par leurs propriétés chimiques, ces éléments ont tendance à s'accumuler dans la matrice sédimentaire. Ce rôle de piège n'est cependant pas définitif et irréversible. En effet, un relargage de ces contaminants vers la colonne d'eau peut s'observer à la suite de modifications même légères des caractéristiques du milieu, telles que le pH ou les teneurs en oxygène dans la colonne d'eau, ou d'une perturbation des sédiments, naturelle ou induite par les activités humaines. Par ailleurs, le sédiment est le siège de nombreuses réactions de transformation et de transfert, le plus souvent en lien avec l'activité biologique. Présents généralement à l'état de traces dans le sédiment, les contaminants peuvent néanmoins modifier profondément les équilibres de ce milieu. Nous verrons plus précisément par la suite comment les différents paramètres (pH, potentiel d'oxydo-réduction, teneurs en oxygène, en carbone organique et en sulfures) peuvent influencer la répartition des contaminants entre les phases solide et liquide (eaux interstitielles) du sédiment. L'interface eau-sédiment sépare deux milieux aux

propriétés radicalement différentes. Ce passage d'un milieu liquide à un milieu mi solide-mi liquide, qui limite les processus de diffusion, entraîne l'apparition de gradients de concentration importants qui sont liés à la production et à la consommation d'espèces chimiques de chaque côté de cette barrière (Clarisse, 2003).

1.1.2. La diagenèse précoce

Le terme de diagenèse regroupe l'ensemble des processus qui affectent le sédiment et le transforment progressivement en roche solide et cohérente. Cette transformation s'effectue principalement par l'intermédiaire de deux phénomènes physique et chimique qui sont respectivement la compaction et la cimentation. La compaction du sédiment, sous l'effet de la pression des sédiments sus-jacents, conduit au rejet des eaux interstitielles et à une diminution de la porosité. La cimentation se produit lorsque les minéraux, à l'état de sur-saturation dans les eaux interstitielles, précipitent dans les pores du sédiment et viennent souder les particules entre elles (Billon, 2001). En amont de ces deux phénomènes et dès leur dépôt à la surface du sédiment, les particules minérales et organiques subissent différents processus chimiques et biologiques qui sont regroupés sous le terme de diagenèse précoce et sont détaillés ci-après.

1.1.2.1. L'activité bactérienne

La dégradation par les micro-organismes de la matière organique enfouie au sein de la colonne sédimentaire est considérée comme le moteur principal de la diagenèse précoce (Berner, 1980). L'oxydation de la matière organique, dont le produit final est le dioxyde de carbone, fait intervenir une succession d'accepteurs d'électrons. L'ordre d'utilisation de ces différents oxydants est fonction de facteurs thermodynamiques et cinétiques, de la disponibilité des oxydants, qui vont s'épuiser au fur et à mesure de l'enfouissement, mais également de la présence de bactéries spécifiques. On parle de « séquence diagénétique » (figure 1.1). Plus en profondeur, lorsque tous les oxydants ont été consommés, la matière organique elle-même sert d'oxydant (fermentation).

L'oxygène – L'oxygène dissous est le premier oxydant à intervenir dans la dégradation de la matière organique, selon la réaction **1.1** (CH_2O symbolise la matière organique biodégradable).

$$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \textbf{1.1}$$

Dans les sédiments fluviaux, fins et riches en matière organique, la consommation rapide et la mauvaise diffusion de l'oxygène depuis la colonne d'eau entraîne sa disparition dans les eaux interstitielles dès les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiment (Billon, 2001).

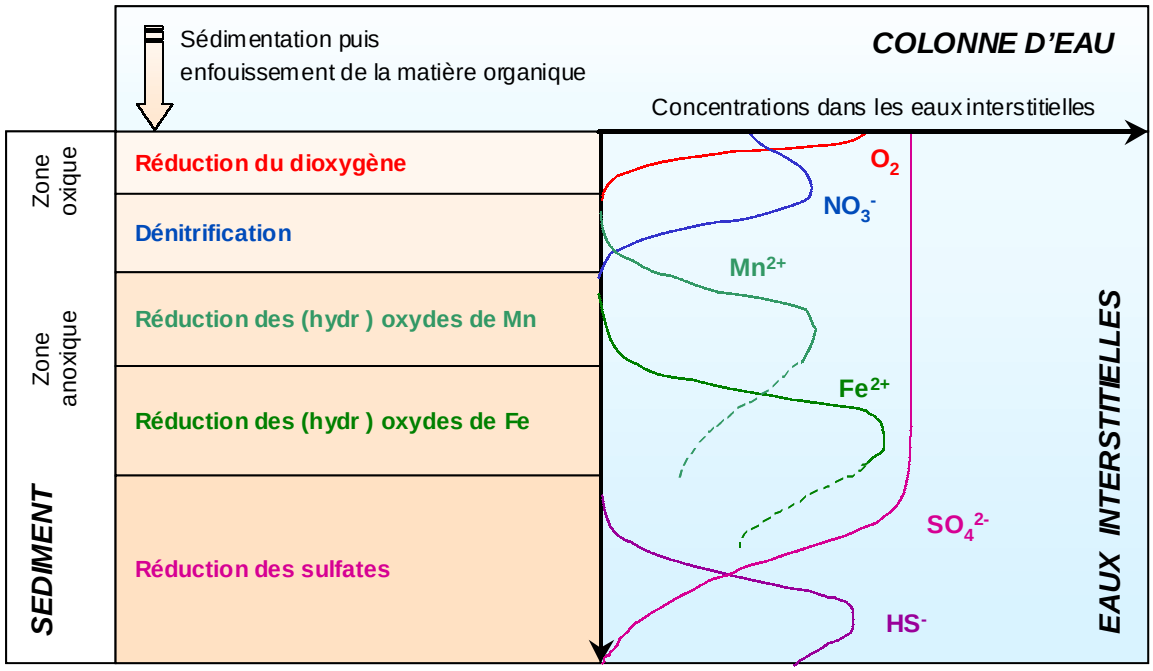

Figure 1.1. *Séquence des oxydants successifs utilisés au cours de la diagenèse précoce et conséquences sur les profils théoriques de concentrations dans les eaux interstitielles [d'après Gouzy (2004)].*

Les nitrates – L'azote apporté au sédiment par la matière organique conduit à la formation d'ammonium, qui est lui même oxydé en nitrites puis en nitrates (nitrification). Les nitrates produits sont alors utilisés pour oxyder la matière organique selon la réaction **1.2** (dénitrification).

$$5\ CH_2O + 4\ NO_3^- \rightarrow 2\ N_2 + 4\ HCO_3^- + CO_2 + 3\ H_2O \qquad \textbf{1.2}$$

Les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse – Dans les conditions induites par l'avancement de la dégradation de la matière organique, les oxydes de manganèse (III, IV) et de fer (III), initialement présents sous forme de minéraux plus ou moins bien cristallisés, deviennent instables. Ils sont réduits en ions Mn^{2+} et Fe^{2+} selon les réactions **1.3** et **1.4**.

$$CH_2O + 3\ CO_2 + H_2O + 2\ MnO_2 \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 4\ HCO_3^- \qquad \textbf{1.3}$$

$$CH_2O + 7\ CO_2 + 4\ Fe(OH)_3 \rightarrow 4\ Fe^{2+} + 8\ HCO_3^- + 3\ H_2O \qquad \textbf{1.4}$$

Les sulfates – La réduction des sulfates en sulfure d'hydrogène se fait uniquement par l'intermédiaire des bactéries sulfato-réductrices et en l'absence d'oxygène, selon la réaction **1.5**.

$$2\ CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2\ HCO_3^- + H^+ \qquad \textbf{1.5}$$

Cette réaction sera vue plus en détail dans la partie 1.2.2.1 car elle conditionne en partie la distribution de certains métaux dans la phase solide.

Il apparaît donc que l'oxydation de la matière organique au cours de la diagenèse précoce modifie les concentrations en ces différents éléments dans les eaux interstitielles et la phase solide sédimentaire. Les profils de concentrations théoriques dans les eaux interstitielles (figure 1.1) sont à la fois le reflet des réactions diagénétiques qui se déroulent dans le sédiment et de la diffusion occasionnée par les gradients verticaux de concentration.

1.1.2.2. Les transformations chimiques des phases minérales

Les caractéristiques sédimentaires peuvent être modifiées par les réactions d'oxydo-réduction détaillées précédemment ainsi que par des processus chimiques complexes entre les particules solides et les eaux interstitielles. Ces réactions vont jouer un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces chimiques au sein du sédiment.

Les réactions de précipitation – Ce processus correspond à la cristallisation de solides à partir d'éléments dissous dans les eaux interstitielles. Il requiert un apport suffisant d'ions en solution ainsi que des réactions de surface (adsorption, nucléation) et induit l'incorporation d'éléments dans le réseau cristallin. Un grand nombre de minéraux sont concernés par les réactions de précipitation dans le sédiment. On peut ainsi citer les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux, les minéraux ferrifères (oxydes comme la sidérite et l'hématite, sulfures comme la pyrite).

Les réactions de recristallisation – Cette modification cristallographique d'un composé s'effectue sans changement dans la composition chimique et fait évoluer le minéral vers une structure plus stable. Il en est ainsi, par exemple, pour la recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (trigonale à réseau rhomboédrique).

Les réactions de dissolution – Ce processus participe à la modification de la composition minéralogique des sédiments et contribue à la cristallisation de nouvelles phases grâce au renouvellement des espèces en solution. Les phases carbonatées et sulfurées sont particulièrement concernées par ce phénomène de dissolution.

1.1.2.3. La bioturbation

La bioturbation englobe l'ensemble des perturbations des couches sédimentaires induites par l'activité des organismes vivant à la surface ou dans les sédiments (figure 1.2). Les actions de la faune benthique à l'origine de la bioturbation sont liées à leurs déplacements et à leurs besoins nutritifs et respiratoires : creusement de galeries et de terriers, fouissage et

ingestion de sédiment (Duport, 2006). La bioturbation s'ajoute aux autres phénomènes physiques de perturbation du sédiment, comme les tempêtes, les marées, la navigation ou les opérations de dragages.

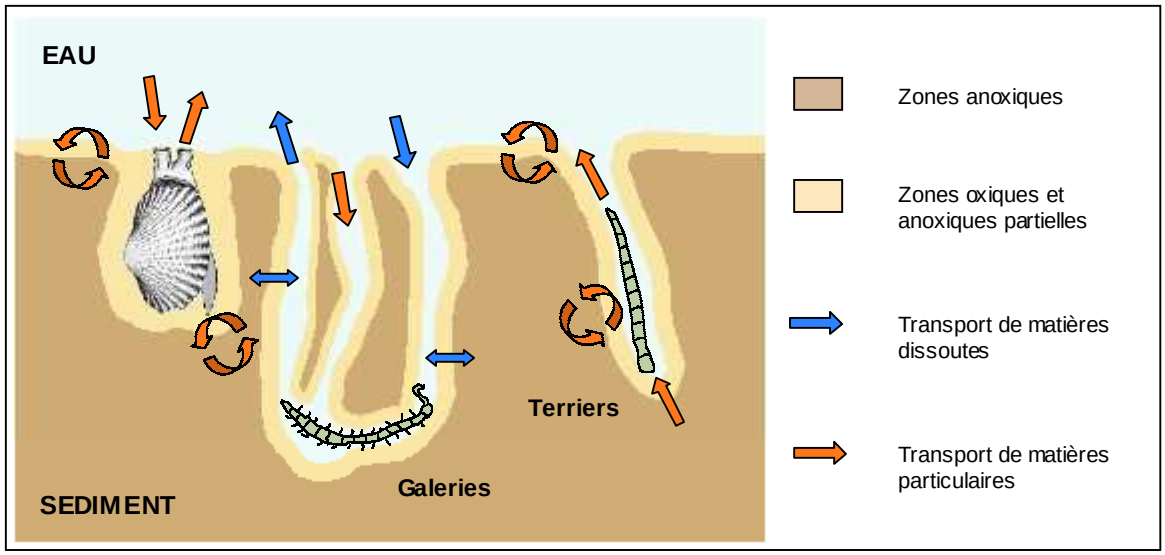

Figure 1.2. *Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment [d'après Duport (2006)].*

En modifiant la stratigraphie et la perméabilité du sédiment et en permettant à l'oxygène d'atteindre des zones plus profondes initialement anoxiques, la bioturbation influe notablement sur les propriétés chimiques du sédiment, telles que les flux en nutriments, le potentiel d'oxydo-réduction, la teneur en matière organique et le devenir de certains polluants (Eggleton et Thomas, 2004). Grossi *et al.* (2002) ont ainsi montré l'influence de l'activité des organismes benthiques sur le devenir des hydrocarbures aliphatiques après une contamination pétrolière. Peterson *et al.* (1996) ont de leur côté mis en évidence la remobilisation de certains métaux associés aux sédiments à la suite des processus de bioturbation.

1.2. Les éléments traces métalliques (ETM)

Le terme d'« éléments traces métalliques » (ETM) désigne les métaux et métalloïdes dont la teneur est inférieure à 1 $mg.g^{-1}$ dans le sédiment et sera préféré à celui, inapproprié, de « métaux lourds » (Duffus, 2002). Après une description des principales caractéristiques et sources de ces contaminants métalliques, nous aborderons plus en détail leur devenir au sein du milieu aquatique : association avec les différentes phases minérales et organiques et facteurs influençant leur mobilité et leur spéciation.

1.2.1. Sources et caractéristiques physico-chimiques

Les ETM sont présents à l'état naturel dans les roches et minerais de la croûte terrestre, généralement sous la forme d'oxydes, de carbonates, de silicates ou de sulfures. Une partie des métaux présents dans les sédiments provient donc de l'altération de ces roches et de l'érosion du bassin versant. Ils constituent le « fond géochimique », c'est à dire la teneur naturelle en ETM dans le sédiment. D'autres phénomènes, tels que le volcanisme, les feux de biomasse et les sources thermales, contribuent au rejet de métaux dans l'environnement (Novotny, 1995 ; Rocher, 2003). A ces apports naturels se sont ajoutés les métaux émis à la suite des activités anthropiques : exploitation des gisements et utilisation des métaux dans de nombreux secteurs d'activité (tableau 1.1).

Tableau 1.1. *Sources principales des contaminants métalliques étudiés [d'après Adriano (2001), Boucheseiche et al. (2002) et Meybeck et al. (2007)].*

ELEMENT METALLIQUE	ORIGINES ANTHROPIQUES
Arsenic (As)	Métallurgie, tannerie, coloration des verres et céramiques, pesticides, protection du bois, combustibles fossiles
Cadmium (Cd)	Métallurgie, traitement de surface, céramique, colorants, usure des pneumatiques, incinération des déchets, engrais phosphatés
Cuivre (Cu)	Métallurgie, électricité, photographie, traitement de surface, pigments, industrie textile, fongicide
Chrome (Cr)	Fabrication de l'acier, traitement de surface, industrie textile, céramique, verrerie, photographie, cimenterie
Cobalt (Co)	Métallurgie, batteries, peinture, catalyseurs
Mercure (Hg)	Piles, batteries, tubes fluorescents, industrie chimique du chlore, combustibles fossiles, incinération des déchets
Nickel (Ni)	Fabrication d'acier et d'alliages, dépôts chimiques et électrolytiques
Plomb (Pb)	Batteries, pigments, imprimerie, métallurgie, canalisations, raffinage
Zinc (Zn)	Galvanisation, imprimerie, teintures et pigments, insecticides, usure des pneumatiques, bâtiments et toitures

Les principales sources anthropiques sont la métallurgie et la fonderie, l'incinération des déchets, la combustion des matériaux fossiles et des carburants et l'épandage de produits phytosanitaires et de fertilisants en agriculture (Quantin, 2001). Les contributions de ces différentes sources sont variables au cours du temps. En France, Meybeck *et al.* (2007) précisent ainsi que les batteries représentent à l'heure actuelle le principal usage du plomb tandis que l'utilisation des pigments d'oxydes de plomb est désormais restreinte à certaines applications (cristallerie, écrans d'ordinateur et de télévision). La contamination du milieu aquatique par les ETM survient à la suite de rejets ponctuels (industries, stations d'épuration, sites miniers …) ou diffus (lessivage des sols et voiries contaminés, retombées des polluants émis initialement dans l'atmosphère …) (Novotny, 1995). Une fois rejetés dans l'environnement, les ETM se caractérisent par leur non-biodégradabilité, qui induit un pouvoir d'accumulation important dans la biosphère, ainsi que par leur faible volatilité (à l'exception de l'arsenic et du mercure).

Ces éléments métalliques sont classés selon leur caractère essentiel ou non. Les éléments essentiels sont nécessaires au bon fonctionnement des organismes, sous une forme et dans une gamme de concentration optimale. Des concentrations trop faibles (carence) ou trop élevées ont un effet physiologique négatif ou toxique et entraînent l'apparition de symptômes. A l'inverse, les métaux non essentiels perturbent le cours normal des processus biologiques et ont un effet toxique, y compris à de très faibles concentrations (Rand *et al.*, 1995 ; Geffard, 2001). Mason et Jenkins (1995) distinguent ainsi :

- les métaux essentiels présents en grande quantité dans les organismes (supérieur à 1 $mmol.kg^{-1}$ de poids frais) tels que Na, K, Ca et Mg ;

- les métaux essentiels présents à l'état de traces (entre 0,001 et 1 $mmol.kg^{-1}$) comme As, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V et Zn ;

- les métaux non essentiels tels que Hg, Ag, Cd et Pb.

La présence d'ETM dans les eaux et les sédiments peut se traduire chez les organismes aquatiques par l'apparition de formes anormales (nécrose, ulcération, atrophie), par l'altération des membranes cellulaires, par des perturbations du métabolisme, de la photosynthèse et de la réparation de l'ADN (Calow, 1994). L'arsenic, le cobalt, le cadmium, le chrome et le nickel présentent également des propriétés mutagènes ou cancérigènes (Hartwig, 1998 ; Chen et White, 2004). Certains composés organo-métalliques, comme le tributylétain, sont considérés comme des perturbateurs endocriniens et entraînent un risque d'intersexualisation, d'anomalies du développement et de baisse du pouvoir fécondant chez de nombreuses espèces (Alzieu *et al.*, 1986 ; Sumpter, 2005 ; Jenkins *et al.*, 2007). Yamaguchi *et al.* (2007) ont également montré dans leur étude les effets négatifs du plomb,

de l'arsenic, du molybdène et du rubidium sur la spermatogenèse du poisson. Des modifications comportementales peuvent également apparaître chez certaines espèces de poissons (Scott et Sloman, 2004). Les espèces aquatiques étant plus ou moins tolérantes à la contamination métallique, la biodiversité du milieu peut être affectée dans certains cas (Warwick, 2001).

Les contaminants métalliques sont disponibles pour les organismes aquatiques via l'ingestion de nourriture (accumulation le long de la chaîne alimentaire et fraction associée aux matières en suspension et aux sédiments), via la respiration et via le transport à travers les membranes biologiques (Eggleton et Thomas, 2004). Les mécanismes par lesquels les métaux exercent une action toxique sont divers et fonction de la manière dont ils sont absorbés, de l'organisme considéré (espèce, sexe, âge et stade de développement) et de la concentration dans un organe déterminé (Calow, 1994 ; Rand *et al.*, 1995 ; Amiard-Triquet et Rainbow, 2009).

1.2.2. Comportement et devenir des contaminants métalliques dans l'environnement aquatique

1.2.2.1. Phases porteuses des ETM

En plus des facteurs biologiques énoncés précédemment, les effets toxiques des ETM ainsi que leur comportement au sein du milieu aquatique (mobilité, biodisponibilité) vont dépendre en grande partie de leur spéciation (Newman et McIntosh, 1991 ; Ure et Davidson, 2002 ; Du Laing *et al.*, sous presse). La spéciation a été définie par Ure et Davison (2002) comme la « description des différentes espèces, formes ou phases sous lesquelles un élément est présent ». Le terme « biodisponible » se réfère à la « fraction de produit chimique présent dans le milieu environnemental qui est disponible pour être accumulée par les organismes. L'environnement peut inclure l'eau, les sédiments, les particules en suspension et la nourriture » (Rand *et al.*, 1995 ; Gourlay, 2004).

Les formes dissoutes libres et ioniques des ETM sont généralement considérées comme les formes les plus facilement disponibles pour les organismes vivants (Garnier, 2004). Les formes particulaires deviennent biodisponibles principalement via l'ingestion du sédiment (Förstner, 1989). Eggleton et Thomas (2004) précisent également que la toxicité est davantage en relation avec les concentrations en contaminants dans les eaux interstitielles qu'avec les concentrations sédimentaires.

Les éléments traces métalliques se rencontrent dans le milieu aquatique sous différentes formes chimiques (Gambrell, 1994). Ils sont présents dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles, sous forme d'ions libres, de complexes inorganiques et organiques dissous ou

sont liés aux matières particulaires en suspension (figure 1.3). Dans les sédiments, les ETM peuvent être inclus dans le réseau ou adsorbés à la surface de différentes phases organiques ou minérales qui sont qualifiées de « porteuses » (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007). Les principales phases porteuses des ETM sont les silicates, les argiles, les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse, les phosphates, les carbonates, les sulfures et la matière organique (figure 1.3). Des études ont montré que les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que la matière organique sont les phases porteuses prédominantes en milieu oxique (Saulnier et Mucci, 2000 ; Zoumis *et al.*, 2001), tandis que la formation des sulfures prédomine dans les sédiments anoxiques (DiToro *et al.*, 1990 ; Caetano *et al.*, 2003).

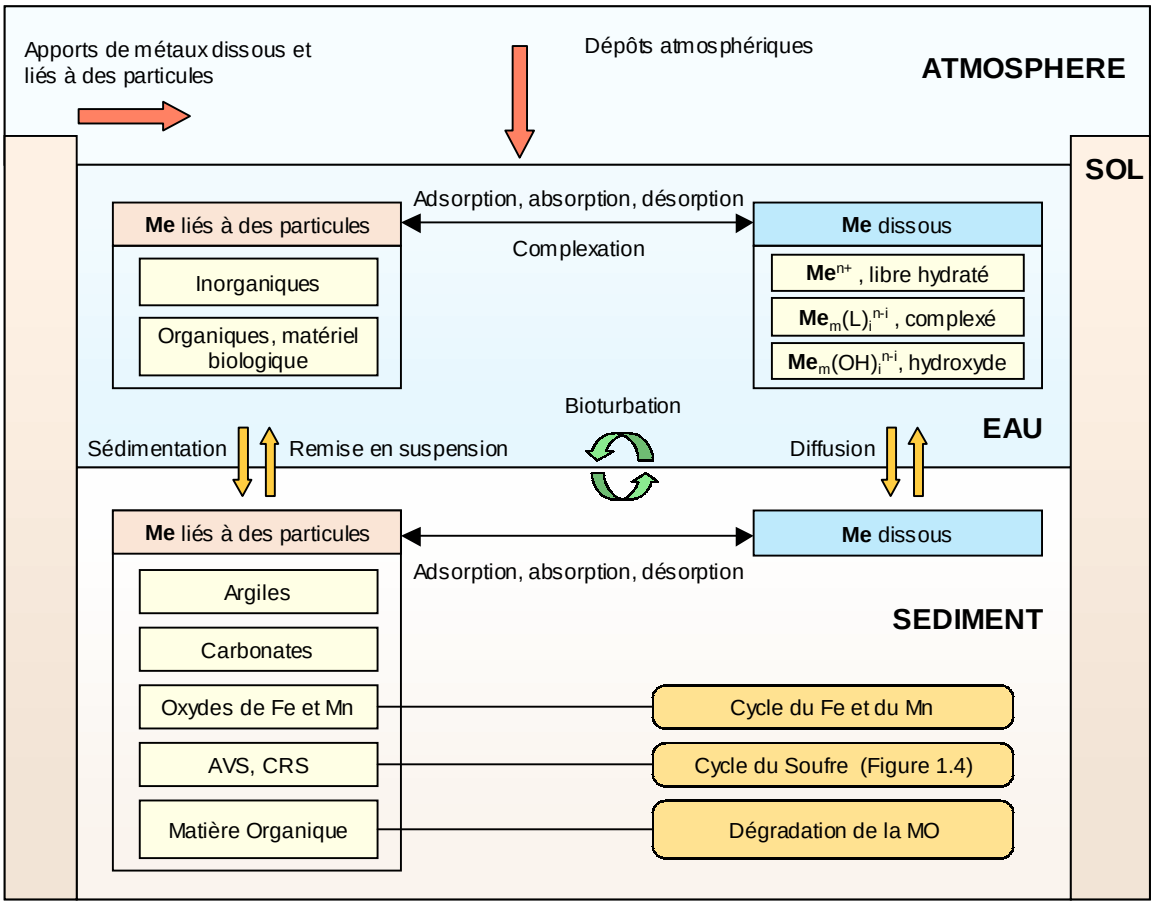

Figure 1.3. *Mécanismes principaux affectant le devenir des éléments traces métalliques (Me) dans le milieu aquatique (L : ligand) [d'après Garnier (2004) et Sigg (1992)].*

Les argiles – Les argiles correspondent en sédimentologie à l'ensemble des particules de taille inférieure à 2 µm. Les minéraux argileux sont principalement des silicates d'aluminium hydratés. Ils présentent une structure en forme de feuillets (phyllosilicates) qui, conjointement à la petite taille des particules, confèrent aux minéraux argileux une charge superficielle négative et de très grandes surfaces spécifiques (5 à 800 $m^2.g^{-1}$). Les éléments

traces métalliques présentent une grande affinité pour les minéraux argileux (Farrah *et al.*, 1980).

Les carbonates – De nombreux métaux, comme Zn, Pb, Cd, Ca, Ba et Cu, présentent une affinité pour les carbonates et peuvent précipiter et / ou co-précipiter sous cette forme (Quantin, 2001).

Les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse - Les oxydes de fer et de manganèse se présentent aussi bien sous forme de composés amorphes que de solides cristallisés tels que la goethite FeOOH, la magnétite Fe_3O_4 ou la manganite MnOOH (Cornell et Schwertmann, 1996). Au sein de ces structures cristallines, le fer peut être substitué par différents cations métalliques comme Al, Ni, Mn, Co, Cr, Cu et Zn (Billon *et al.*, 2002b). L'accumulation de métaux traces sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse se produit également par adsorption et / ou co-précipitation (Miller et Orbock Miller, 2007). La surface spécifique de ces oxydes est en effet importante : généralement supérieure à 100 $m^2.g^{-1}$ pour les oxydes de fer et comprises entre 30 et 300 $m^2.g^{-1}$ pour les oxydes de manganèse (Quantin, 2001).

Les sulfures – Le soufre existe dans l'environnement à divers degrés d'oxydation, compris entre –II et +VI, selon les conditions oxydo-réductrices du milieu. La réduction des sulfates par les bactéries sulfato-réductrices lors de la diagenèse précoce (voir paragraphe 1.1.2.1) conduit à la formation de sulfures (HS^- et H_2S). Dans les eaux interstitielles, les sulfures dissous sont susceptibles de précipiter avec de nombreux métaux traces et plus particulièrement avec le fer. La figure 1.4 reprend les principaux mécanismes du cycle du soufre.

Les sulfures sont fortement impliqués dans le piégeage des métaux divalents (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb, Hg). En présence de ces ions métalliques (symbolisés par Me^{2+}), le sulfure de fer réagit pour former du fer soluble et un nouveau sulfure métallique selon l'équation **1.6**.

$$Me^{2+} + FeS_{(insoluble)} \rightarrow Fe^{2+} + MeS_{(insoluble)} \qquad \textbf{1.6}$$

L'affinité des métaux traces pour les ions sulfures a été classée par DiToro *et al.* (1990) de la manière suivante : Hg > Cu > Pb > Cd > Zn > Ni. Les sulfures métalliques présents dans les sédiments sont généralement répartis en deux catégories selon la technique d'extraction utilisée pour les mettre en solution :

- les **AVS** (acid volatile sulphides) sont les sulfures peu stables et réactifs extraits à froid par une solution molaire à hexamolaire d'acide chlorhydrique. Ces sulfures sont principalement FeS amorphe, Fe_3S_4 , FeS_{1-x} mais également PbS, CdS, MnS ... (Cooper et Morse, 1998) ;

- les **CRS** (chromium reducible sulphur) sont extraits à chaud après ajout d'un réducteur (Cr^{2+}). Ces phases plus réfractaires sont la pyrite FeS_2 et le soufre élémentaire S° (Billon, 2001).

La mobilité et la disponibilité des ETM peut donc être réduite de manière significative par la formation de ces précipités de sulfures métalliques, notamment dans des conditions anoxiques (Lesven *et al.*, 2008 ; Du Laing *et al.*, sous presse).

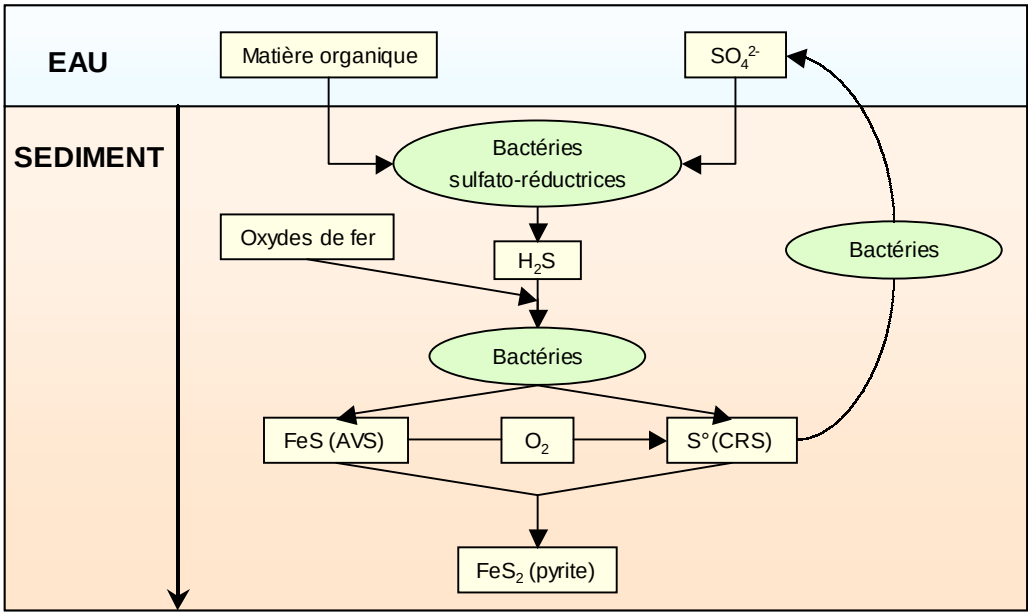

Figure 1.4. *Cycle du soufre [d'après Clarisse (2003) et Cornwell et Sampou (1995)].*

La matière organique - Ce terme englobe un ensemble de composés organiques, aliphatiques et aromatiques, très hétérogène de par leur masse moléculaire et la nature de leurs groupements fonctionnels. Ces molécules sont produites par les organismes aquatiques, proviennent de l'érosion et du lessivage du bassin versant ou sont rejetées à la suite des activités anthropiques (Gourlay, 2004). On estime que la structure d'au moins 80% de ces composés n'est pas identifiée à l'heure actuelle (Garnier, 2004). Parmi les composés identifiables, on relève principalement les acides aminés, les protéines, les sucres et les lipides. A l'opposé, les substances humiques (humines, acides fulviques et humiques) résultent de réactions de polymérisation et de condensation et sont difficilement caractérisables (MacCarthy, 1987). Ces substances humiques comportent de nombreux groupements fonctionnels parmi lesquels on compte principalement les carboxyles, les alcools, les phénols, les groupes aminés, les quinones, les carbonyles et les méthoxyles (Garnier, 2004). La matière organique se caractérise par une surface spécifique très importante (> 800 $m^2.g^{-1}$) ainsi que par la présence de charges généralement négatives à sa surface (MacCarthy, 1987 ; Quantin, 2001). La matière organique peut également être

présente sous forme de revêtement sur les argiles et les oxydes métalliques, modifiant ainsi les propriétés de leur surface (Merdy *et al.*, 2006).

De par sa capacité à complexer et à adsorber les métaux, la matière organique joue un rôle prépondérant dans le devenir des ETM (Kramer et Allen, 1988 ; Du Laing *et al.*, sous presse). Les acides fulviques, de relativement faible poids moléculaire, ont une solubilité plus importante que les acides humiques et peuvent donc favoriser la mobilité des métaux traces sous forme de complexes organiques dissous (MacCarthy, 1987 ; Miller et Orbock Miller, 2007). Comme nous le verrons plus précisément dans le Chapitre 4 de ce manuscrit, l'affinité des métaux vis à vis de la matière organique est variable, notamment du fait de l'hétérogénéité très importante de la matière organique, et varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (Förstner et Wittman, 1983 ; Lin et Chen, 1998 ; Miller et Orbock Miller, 2007).

Détermination de la spéciation des ETM dans le milieu aquatique – Différentes méthodologies peuvent être mises en œuvre afin d'évaluer, non pas les concentrations totales d'un élément, mais la répartition entre ses différentes espèces, phases ou formes physico-chimiques. La spéciation peut alors se définir soit de manière fonctionnelle, de manière opérationnelle ou par identification des composés chimiques ou des états d'oxydation spécifiques (Ure et Davidson, 2002). Les espèces chimiques définies fonctionnellement sont par exemple celles qui seraient disponibles pour un organisme particulier. Dans le cas des espèces définies opérationnellement, une procédure de fractionnement chimique ou physique (par exemple par la taille) est préalablement appliquée à l'échantillon et permet d'isoler une fraction en vue de l'analyse. Cette procédure peut être appliquée dans la phase solide grâce à des attaques successives du sédiment, aussi appelées extractions séquentielles. Une de ces méthodes, développée initialement par le BCR (Bureau Communautaire européen de Référence) et revue par Rauret *et al.* (2000), permet de différencier les fractions échangeable, réductible, oxydable et résiduelle qu'on attribue respectivement aux métaux associés (i) aux carbonates, (ii) aux hydroxydes de fer et de manganèse, (iii) aux sulfures et à la matière organique et (iv) aux argiles et aux silicates. Dans les échantillons aqueux, une filtration à 0,45 µm est généralement appliquée afin de distinguer, de manière arbitraire, les espèces dites solubles et insolubles. On peut également citer d'autres procédures de séparation comme la centrifugation, l'ultra-filtration, les séparations sur colonne (Abbasse *et al.*, 2003) ainsi que les techniques plus récentes de diffusion sur gel par DET et DGT (Davison et Zhang, 1994 ; Unsworth *et al.*, 2006).

L'identification d'une espèce particulière est plus délicate mais peut être menée à bien par diffraction des rayons X ou grâce à l'utilisation de techniques spectroscopiques spécifiques (résonance magnétique nucléaire, Mössbauer, infrarouge à transformée de Fourier, Raman)

(Ure et Davidson, 2002). Dans la phase aqueuse, certaines techniques expérimentales comme l'électrochimie ou la chromatographie peuvent être appliquées à certains éléments afin de distinguer leurs différents états d'oxydation (Kramer et Allen, 1988). A la vue des difficultés engendrées par la sensibilité et la spécificité de certaines procédures analytiques ainsi que par l'éventuelle perturbation de l'échantillon, des modèles d'équilibres thermodynamiques chimiques ont été développés afin d'accéder aux concentrations des différentes espèces chimiques à l'équilibre en solution (USEPA, 1998). C'est cette dernière approche qui a été mise en œuvre dans notre cas et qui est détaillée dans le Chapitre 4 de ce manuscrit. Comme nous le verrons alors, cette méthodologie présente ses propres avantages et limitations par rapport aux autres procédures de détermination de la spéciation.

1.2.2.2. Facteurs influençant la mobilité et la spéciation des ETM

Le devenir des ETM dans les milieux aquatique et sédimentaire est gouverné par de nombreux processus comme la sorption / désorption, la précipitation / dissolution, la complexation / décomplexation (Du Laing *et al.*, sous presse) (figure 1.3, page 13). Ces échanges entre les formes dissoutes, ioniques et particulaires vont influencer de manière notable la biodisponibilité des ETM vis-à-vis des organismes aquatiques. De nombreux facteurs environnementaux, biotiques ou abiotiques, d'origine naturelle ou anthropique, vont conditionner la mobilité des éléments traces métalliques (Eggleton et Thomas, 2004) et sont détaillés par la suite.

Variations du pH – Dans les sédiments, le pH est contrôlé à la fois par les activités biologiques et par la capacité tampon du système (équilibre CO_3^{2-} / HCO_3^-) (Bonnet, 2000). L'acidification de la phase aqueuse se produit naturellement par la dissolution du CO_2, l'oxydation de l'ammonium en nitrate, des sulfures en sulfates et la production d'acides organiques (Quantin, 2001). Lors de la diagenèse précoce, les réactions de dégradation de la matière organique (paragraphe 1.1.2.1) ainsi que certaines réactions secondaires (tableau 1.2) peuvent également entraîner des variations de pH.

Les facteurs anthropiques entraînant des modifications du pH sont notamment les apports en fertilisants, les pluies acides, à proximité des zones industrielles, et le drainage des sites miniers (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007).

L'augmentation de l'activité des ions H^+ diminue les charges négatives à la surface de la matière organique, des particules d'argile et des oxydes de fer et de manganèse et augmente la solubilité des précipités tels que les sulfures (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007 ; Du Laing *et al.*, sous presse). Des processus de désorption ou de dissolution auront tendance à entraîner le relargage des cations métalliques depuis le sédiment vers la phase dissoute, lorsque le pH diminue. Inversement, une augmentation du pH conduit à la

sorption des cations et à la désorption des anions et des métaux de transition et métalloïdes présents sous forme d'oxyanions (Bourg et Loch, 1995 ; Bonnet, 2000 ; Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007). Quantin (2001) note cependant que la dissolution de ces phases conduit à la consommation et à la neutralisation des protons. L'augmentation des concentrations en solution est alors favorable à la précipitation de nouvelles phases minérales sur lesquelles vont pouvoir s'adsorber les métaux traces.

Tableau 1.2. *Exemples de réactions impliquant les principaux produits des réactions de minéralisation de la matière organique et influence sur les valeurs de pH et d'alcalinité [Metzger (2004)].*

	pH	Alcalinité
$2\ Mn^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\ MnO_{2\ (s)} + 4\ H^+$	↘	↘
$4\ Fe^{2+} + O_2 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ FeOOH_{\ (s)} + 8\ H^+$	↘	↘
$2\ NH_4^+ + 3\ O_2 \rightarrow 2\ NO_2^- + 2\ H_2O + 4\ H^+$	↘	↘
$2\ NO_2^- + O_2 \rightarrow 2\ NO_3^-$	constant	constante
$HS^- + 2\ O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	↘	↘
$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$	↘	≈ constante
$3\ Fe(OH)_{3\ (s)} + NH_4^+ + 5\ H^+ \rightarrow 3\ Fe^{2+} + ½\ N_2 + 9\ H_2O$	↗	↗
$4\ MnO_2 + NH_4^+ + 6H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + NO_3^- + 5H_2O$	↗	↗
$2\ Fe(OH)_{3\ (s)} + H_2S + 4\ CO_2 \rightarrow 2\ Fe^{2+} + S° + 4\ HCO_3^- + 2\ H_2O$	↗	↗
$MnO_{2\ (s)} + H_2S + 2\ CO_2 \rightarrow Mn^{2+} + S° + 2\ HCO_3^-$	↗	↗
$MnO_{2\ (s)} + 2\ Fe^{2+} + 4\ H_20 \rightarrow Mn^{2+} + 2\ Fe(OH)_{3\ (s)} + 2\ H^+$	↘	↘
$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS_{\ (s)} + 2\ H^+$	↘	↘

Variations du potentiel d'oxydo-réduction Eh – Le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel rédox (Eh, exprimé généralement en millivolts) mesure l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction d'une solution et permet de déterminer les possibilités de mise en solution ou de précipitation de divers composés minéraux présents dans les sédiments (Ramade, 1998 ; Du Laing *et al.*, sous presse). Un apport important en nutriment, associé à un phénomène d'eutrophisation, peut entraîner des changements de potentiel. Sur des périodes de temps plus courtes, la remise en suspension du sédiment peut faire passer les particules d'un milieu sédimentaire (réduit) à la colonne d'eau (oxygénée) (Miller et Orbock Miller, 2007). La dégradation de la matière organique par les bactéries lors de la diagenèse précoce entraîne une diminution du potentiel d'oxydo-réduction.

Les effets d'un changement des conditions redox sur la mobilité d'un élément trace métallique sont complexes. Certains métaux comme le chrome ou le cuivre sont directement affectés par des changements de potentiel et voient leur degré d'oxydation évoluer (par exemple Cr^{VI} / Cr^{III} ou Cu^{II} / Cu^{I}) tandis que d'autres métaux ne le sont pas dans la gamme de potentiel redox observée communément dans le milieu naturel. Le devenir des ETM est cependant influencé de manière indirecte par la solubilisation des phases porteuses. Ainsi, des conditions réductrices favorisent la solubilisation des oxydes de fer et de manganèse

(Fe^{III} / Fe^{II} et de Mn^{IV} / Mn^{II}) et donc des métaux qui leur sont associés. A l'inverse, une augmentation du potentiel rédox entraîne une oxydation des sulfures (AVS) et la libération des métaux associés vers la phase dissoute (Chapman *et al.*, 1998 ; Geffard, 2001). La capacité des métaux à se lier aux substances humiques peut également être affectée par des changements des conditions oxydo-réductrices (Du Laing *et al.*, sous presse).

Influence des agents complexants et de la salinité – Les agents complexants peuvent être organiques (acides humiques et fulviques, NTA, EDTA, oxalate …) ou inorganiques (Cl^-, SO_4^{2-}, OH^- …), et provenir de sources naturelles ou anthropiques. Ces ligands ont la capacité de former des complexes plus ou moins stables avec les métaux traces. Lorsque ces ligands sont solubles dans l'eau, ils peuvent favoriser le passage ainsi que le maintien des métaux en solution (Quantin, 2001 ; Ouddane *et al.*, 2004).

Des variations de salinité importantes sont rencontrées dans les sédiments soumis à l'influence marine ou en cas d'apports anthropiques. Une augmentation de la salinité est associée à une augmentation des concentrations en solution des anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- ...) et des cations majeurs (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) qui entrent ainsi en compétition avec les ETM pour les sites d'adsorption (Förstner et Wittman, 1983). Les ETM libérés peuvent former des chloro-complexes solubles qui sont plus (par exemple Cu) ou moins (cas de Cd) biodisponibles que les formes libres (Förstner, 1989 ; Geffard, 2001 ; Abbasse *et al.*, 2003).

Granulomètrie – L'aire et la composition de la surface des particules sédimentaires sont des facteurs très importants dans le contrôle de l'accumulation des ETM (Miller et Orbock Miller, 2007). Les grains fins possèdent, par unité de masse, une aire plus importante où vont pouvoir se produire les réactions. La surface des particules sédimentaires peut cependant être modifiée partiellement ou complètement par le dépôt de substance réactive. Les particules de sable, composées principalement de quartz et de minéraux siliceux, peuvent ainsi être recouvertes par des carbonates, des oxydes de fer et de manganèse et par de la matière organique (Horowitz et Loch, 1988).

Les concentrations métalliques observées dans la fraction fine des sédiments sont généralement plus élevées que dans la fraction grossière et peuvent être dues : à une aire spécifique plus grande, aux quantités plus importantes de substances actives (matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) pour les particules argileuse ou limoneuse ainsi qu'à l'influence de la composition minéralogique des grains. A l'opposé des grains fins, la composition des particules sableuses est dominée par des minéraux moins réactifs comme le quartz, le feldspath ou d'autres silicates. Au cours des études, les particules sédimentaires sont le plus souvent caractérisées par rapport à leur distribution granulomètrique plutôt que par rapport à leur aire spécifique (Miller et Orbock Miller, 2007).

Facteurs biotiques de remobilisation des ETM – L'activité des organismes aquatiques (micro-organismes, végétaux, invertébrés) a une influence notable sur les différents paramètres physico-chimiques décrit précédemment (pH, potentiel rédox ..) et va donc avoir un impact direct ou indirect sur la spéciation des éléments traces métalliques.

Cas des sédiments remis en suspension - Les épisodes de remise en suspension du sédiment, induits aussi bien par des facteurs naturels (bioturbation, crues, courants, marées, tempêtes) qu'anthropiques (navigation, activités de pêche, dragage et dépôt du sédiment) peuvent conduire à des modifications importantes des propriétés chimiques du sédiment (Eggleton et Thomas, 2004). De nombreuses études, menées le plus souvent en laboratoire (Bonnet *et al.*, 2000 ; Saulnier et Mucci, 2000 ; van den Berg *et al.*, 2001 ; Cantwell *et al.*, 2002 ; Caetano *et al.*, 2003), ont porté sur l'impact de cette remise en suspension sur les équilibres physico-chimiques du sédiment et la mobilité des ETM.

Dans les conditions où le pH et le potentiel rédox (Eh) n'évoluent pas dans des proportions importantes, c'est à dire dans le cas des sédiments oxiques régulièrement remis en suspension lors des marées, le relargage des métaux apparaît comme négligeable (Saulnier et Mucci, 2000 ; Eggleton et Thomas, 2004). A l'inverse, les sédiments qui étaient initialement dans des conditions anoxiques et réductrices peuvent être ré-oxydés. L'oxydation de ces sédiments conduit à une augmentation de l'activité microbienne et à une diminution du pH sédimentaire, principalement à la suite de l'oxydation des sulfures (Förstner, 1989 ; Petersen *et al.*, 1997). Les ETM qui étaient co-précipités ou adsorbés sur les sulfures tels que FeS et MnS peuvent être relargués du fait de leur relative solubilité dans des conditions oxiques (Hg, Pb et Cu plus rapidement que Zn). A l'inverse, les métaux liés à des phases soufrées plus stables (notamment la pyrite) ne sont pas en mesure d'être oxydés du fait de leurs cinétiques d'oxydation plus lentes. Van den Berg *et al*. (2001) n'ont cependant pas observé d'augmentation des concentrations dissoutes en contaminants, l'augmentation de la teneur totale dans la colonne d'eau étant due à l'augmentation de la turbidité. En effet, le fer et le manganèse peuvent re-précipiter rapidement sous forme d'oxydes et d'hydroxydes et former de nouveaux sites d'adsorption pour les ETM (Saulnier et Mucci, 2000 ; Geffard, 2001).

1.3. Les contaminants organiques

Les contaminants organiques présentent une très grande diversité (hydrocarbures, dioxines, polychlorobiphényles, pesticides…) et sont désormais omniprésents dans l'environnement. De par leur persistance et leurs propriétés toxiques, nombre de ces composés chimiques ont suscité l'intérêt des scientifiques et des pouvoirs publics. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur deux classes de contaminants organiques : les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Après un descriptif de leurs caractéristiques physico-chimiques et des sources de contamination, nous nous intéresserons au devenir de ces contaminants dans le milieu aquatique.

1.3.1. Principales caractéristiques physico-chimiques et toxicité des contaminants organiques étudiés

1.3.1.1. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des molécules carbonées formées par la condensation linéaire ou angulaire de cycles benzéniques (figure 1.5). Il existe plusieurs dizaines de HAP, qui diffèrent par le nombre et la position des cycles aromatiques. Les HAP se rencontrent dans l'environnement sous forme non substituée (composés parents) ou substitués par des radicaux alkylés.

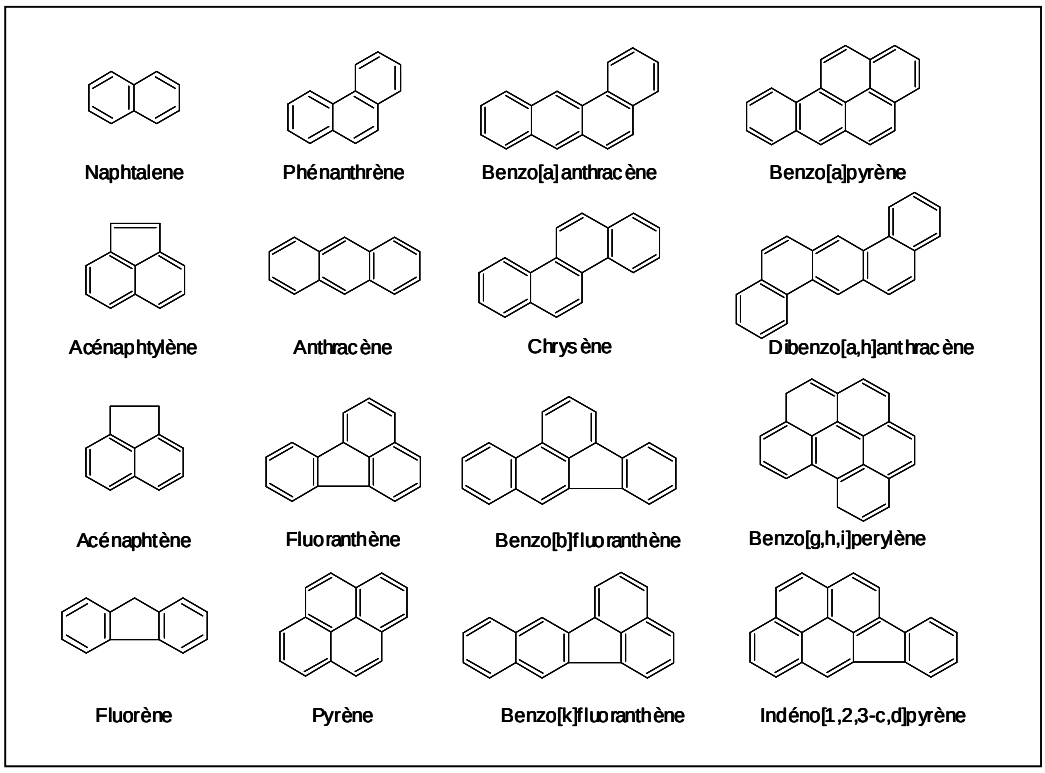

Figure 1.5. *Structures moléculaires des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) étudiés.*

La masse molaire des HAP est comprise entre 128 g.mole^{-1} (naphtalène) et 300 g.mole^{-1} (coronène). Les HAP, qui se caractérisent notamment par leur persistance dans l'environnement (Neff, 1979 ; Douben, 2003) ainsi que par leur toxicité reconnue vis-à-vis de nombreux organismes vivants, ont été inclus dans les listes de polluants prioritaires de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) (USEPA, 1993) et de l'Union Européenne (DCE, 2000). Les seize HAP considérés dans cette étude font partie de ces listes de polluants prioritaires. Leur structure moléculaire est décrite figure 1.5 et certaines de leur propriétés chimiques sont rassemblées dans le tableau 1.3.

La solubilité et la pression de vapeur saturante sont des facteurs physico-chimiques contrôlant de manière importante la distribution des HAP entre les différents compartiments de l'environnement (atmosphère, hydrosphère, biosphère) (Latimer et Zheng, 2003). La solubilité des HAP a tendance à diminuer avec le nombre de cycles aromatiques, avec des valeurs comprises entre 31 mg.L^{-1} pour le naphtalène (légèrement soluble) et 0,26 µg.L^{-1} pour le benzo[ghi]pérylène (très insoluble). La volatilité des HAP diminue également lorsque la masse molaire augmente, les valeurs de pression de vapeur saturante étant comprises entre 10,4 Pa pour le naphtalène (très volatil) et 3,7 10^{-10} Pa pour le dibenzo[ah]anthracène (peu volatil). Les HAP présentent par ailleurs une forte affinité vis-à-vis de la matière organique. Le coefficient de partage octanol-eau [Kow = (concentration dans l'octanol) / (concentration dans l'eau)] permet d'illustrer cette hydrophobicité, qui augmente du naphtalène (log Kow = 3,37) au dibenzo[ah]anthracène (log Kow = 6,75).

Les HAP constituent une classe de contaminants dangereux à la fois pour l'homme et pour les organismes aquatiques. Les HAP peuvent présenter une toxicité aiguë même si des concentrations relativement élevées doivent alors être rencontrées dans le milieu aquatique (Gourlay, 2004). En se liant avec les sites hydrophobes des membranes cellulaires, les HAP peuvent interférer avec certains processus physiologiques et biochimiques (Rand *et al.*, 1995). L'exposition prolongée à des doses plus faibles de contamination peut également engendrer des effets chroniques et affecter de manière importante les organismes aquatiques en inhibant ou stimulant leur croissance et en perturbant la division cellulaire (Rand *et al.*, 1995). Certains HAP ainsi que leurs dérivés métabolitiques sont également considérés comme des perturbateurs endocriniens (Lintelmann *et al.*, 2003). Il a été reconnu que l'exposition chronique à certains HAP peut induire mutations et cancers chez de nombreuses espèces. Les HAP ne deviennent cancérogènes qu'après avoir subi une oxydation enzymatique par le cytochrome P-450. Cette métabolisation conduit à la formation de diol époxydes hautement réactifs et capables de détruire l'ADN cellulaire (Shimada et Fujii-Kuriyama, 2004). Les HAP possédant quatre, cinq et six cycles aromatiques semblent être les plus cancérogènes (Rand *et al.*, 1995), même si les effets synergiques ou antagonistes d'un mélange complexe de HAP restent difficiles à évaluer (White, 2002).

Tableau 1.3. *Principales caractéristiques physico-chimiques des 16 HAP étudiés [d'après Latimer (2003)].*

Nom et symbole	Nombre de cycles aromatiques	Masse molaire en $g.mol^{-1}$	Solubilité dans l'eau à 25°C en $mg.L^{-1}$	Pression de vapeur saturante à 25°C en Pa	Log (Kow)	Log (Koc)
Naphtalène (N)	2	128	31,0	10,4	3,37	3,11
Acénaphtylène (Acy)	3	152	16,1	0,9	4,00	3,64
Acénaphtène (Ace)	3	154	3,8	0,3	3,92	4,02
Fluorène (F)	3	166	1,9	0,09	4,18	4,35
Phénanthrène (P)	3	178	1,1	0,02	4,57	4,31
Anthracène (A)	3	178	0,045	0,001	4,54	4,39
Fluoranthène (Fl)	4	202	0,26	0,00123	5,22	5,04
Pyrène (Pyr)	4	202	0,132	0,0006	5,18	4,86
Benzo[a]anthracène (BaA)	4	228	0,011	$2,80\ 10^{-5}$	5,91	5,33
Chrysène (Chrys)	4	228		$5,70\ 10^{-7}$	5,86	5,14
Benzo[b]fluoranthène (BbF)	5	252	0,0015		5,80	5,72
Benzo[k]fluoranthène (BkF)	5	252	0,0008	$5,20\ 10^{-8}$	6,00	5,73
Benzo[a]pyrène (BaP)	5	252	0,0038	$7,00\ 10^{-7}$	6,04	6,24
Indéno[1,2,3-cd]pyrène (IdP)	6	276	0,062			
Dibenzo[ah]anthracène (DaA)	5	278	0,0006	$3,70\ 10^{-10}$	6,75	5,96
Benzo[ghi]pérylène (BPer)	6	276	0,00026		6,50	6,23

Kow : coefficient de partition octanol-eau, Koc : coefficient de partition eau-carbone organique particulaire

1.3.1.2. Les hydrocarbures aliphatiques

Ces hydrocarbures sont formés de chaînes linéaires d'atomes de carbone, qui peuvent être saturées (cas des *n*-alcanes de formule brute C_nH_{2n+2}) ou posséder une ou plusieurs insaturations. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés aux hydrocarbures aliphatiques saturés possédant entre 12 et 34 atomes de carbone. Deux hydrocarbures saturés ramifiés, le pristane (2,6,10,14-tetramethyl pentadecane) et le phytane (2,6,10,14-tetramethyl hexadecane) ont également été identifiés dans les fractions aliphatiques (figure 1.6). Ces deux composés isoprénoïques sont produits par l'altération géologique de la chaîne phytyle de la chlorophylle *a* (Saliot, 1994 ; Peters *et al.*, 2004).

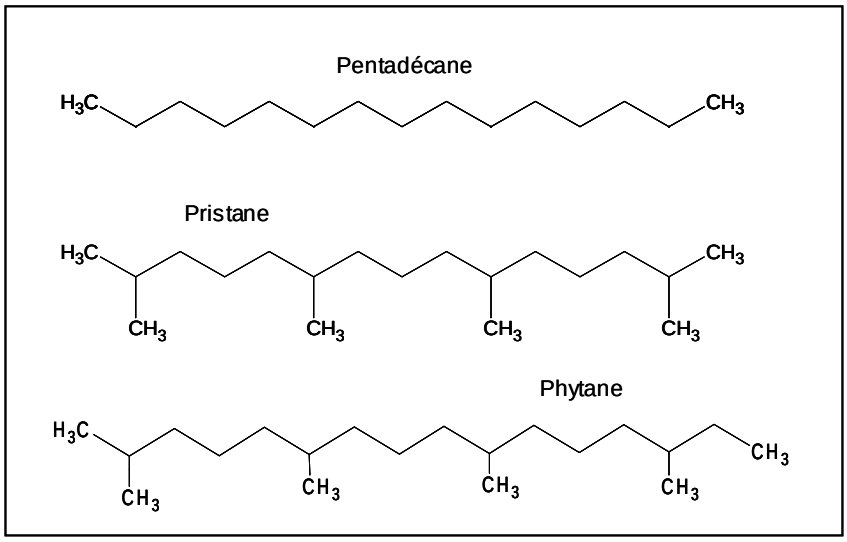

Figure 1.6. *Structures du n-alcane pentadécane et des composés isoprénoïques pristane et phytane.*

De la même manière que pour les hydrocarbures aromatiques, la solubilité des *n*-alcanes diminue avec l'augmentation de leur masse moléculaire (Vandecasteele, 2005).

Les données disponibles concernant la toxicité des *n*-alcanes sont plus limitées. Payne *et al.* (1995) précisent cependant que la toxicité des hydrocarbures aliphatiques est plus faible que celle des hydrocarbures aromatiques. Pettigrove et Hoffmann (2005) ont étudié l'impact d'une contamination par des hydrocarbures aliphatiques de haut poids moléculaire dans les sédiments d'un cours d'eau urbain et ont mis en évidence une diminution du nombre total de taxons et de leur abondance pour des concentrations totales en hydrocarbures pétroliers comprises entre 1858 et 14266 $mg.kg^{-1}$. Scarlett *et al.* (2007) ont porté leur intérêt sur le mélange complexe non résolu d'hydrocarbures (UCM, unresolved complex mixture, voir la partie 1.3.2.3 pour plus de détails) qui est rencontré de manière commune dans les sédiments contaminés. Alors que les études précédentes avaient mis en évidence une toxicité pour la seule fraction aromatique de l'UCM, ces auteurs ont remarqué que la fraction

aliphatique de l'UCM contribue également à la toxicité globale et a une incidence sur la croissance et la reproduction d'un amphipode vivant dans le sédiment (*Corophium volutator*). Les hydrocarbures aliphatiques ayant une faible solubilité dans l'eau peuvent devenir disponibles pour ces organismes aquatiques via le dépôt de nourriture à la surface du sédiment. Par ailleurs, les *n*-alcanes peuvent représenter un risque pour l'environnement en formant des films huileux à la surface de l'eau qui limitent la capacité de réoxygénation de l'eau (Rocher, 2003).

1.3.2. Sources des contaminants organiques étudiés et outils d'identification

1.3.2.1. Principales sources naturelles et anthropiques

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont rejetés dans l'environnement à la suite de processus naturels ou anthropiques. Au voisinage de zones fortement industrialisées et urbanisées, les hydrocarbures d'origine anthropique semblent prédominer sur ceux d'origine naturelle (Colombo *et al.*, 1989).

Les **HAP** sont principalement formés à la suite de la combustion incomplète de matière organique (origine pyrolytique) ou à la suite de la lente maturation de la matière organique lors de la catagenèse (origine pétrogénique) (Baumard, 1997). Les sources naturelles de HAP comprennent donc les feux de forêt et de prairies, l'activité volcanique ainsi que les fuites naturelles de réservoirs pétroliers. Les principales sources anthropiques de HAP sont le déversement de produits pétroliers (carburants, huiles lubrifiantes …) (Wang *et al.*, 1999) ainsi que la combustion de matière organique (biomasse ou combustibles fossiles) liée à la production d'énergie, à la circulation automobile et à certains processus industriels (Yunker *et al.*, 2002 ; Rocher, 2003). Les HAP sont également présents dans certains produits industriels tels que la créosote, qui est utilisée dans le traitement du bois (Hyötyläinen et Olkari, 1999), ou dans les enduits d'étanchéité appliqués sur les toits ou sur les parcs de stationnement. Cette dernière source a été identifiée par Mahler *et al.* (2007) comme étant à l'origine d'une contamination par les HAP importante, mais jusqu'ici négligée, en milieu urbain aux Etats-Unis. Une origine naturelle est également évoquée pour certains HAP comme le pérylène, qui dériverait de la dégradation de précurseurs biologiques après leur dépôt (source diagénétique) (Wakeham *et al.*, 1980 ; Budzinski *et al.*, 1997 ; Silliman *et al.*, 2000).

Les ***n*-alcanes** peuvent être d'origine pétrogénique ou produit par une variété importante d'organismes terrestres, comme les végétaux supérieurs, et aquatiques tels que les bactéries et le phytoplancton (Aboul-Kassim et Simoneit, 1996 ; Commendatore *et al.*, 2000).

1.3.2.2. Transport vers le milieu aquatique

Le transport atmosphérique des HAP d'origine pyrolytique, qui sont principalement adsorbés sur des particules de suie, peut se faire sur de longues distances, expliquant ainsi l'omniprésence de ces composés dans l'environnement (Halsall *et al.*, 2001). Ils parviennent au milieu aquatique à la suite du dépôt sec ou humide, directement sur les masses d'eau ou sur les sols du bassin versant où ils peuvent ensuite être lessivés. Le lessivage des sols et des voiries lors des intempéries constitue en effet une voie d'accès importante au milieu aquatique aussi bien pour les HAP d'origine pyrolytique et pétrogénique que pour les *n*-alcanes (Dickhut *et al.*, 2000 ; Gogou *et al.*, 2000 ; Douben, 2003). Le déversement de produits pétroliers ainsi que d'eaux résiduaires urbaines et industrielles contaminées peut également se produire directement dans le milieu aquatique (Warren *et al.*, 2003).

1.3.2.3. Outils d'identification des sources

Les diverses conditions de formation des *n*-alcanes et des HAP (température, type de combustible, maturation, processus biologiques mis en jeu…) génèrent des hydrocarbures ayant une empreinte caractéristique (Rocher, 2003). Ces différences ont permis le développement d'outils de diagnostic spécifiques afin de déterminer, dans une certaine mesure, les origines de la contamination sédimentaire. Ces indices seront également détaillés dans le Chapitre 3 au fur et à mesure de leur application à nos sédiments de rivière.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques – Les profils des HAP d'origines pyrolytique et pétrogénique se distinguent notamment par l'abondance relative des composés méthylés par rapport aux composés parents ainsi que par la prédominance des HAP de faible ou de haut poids moléculaire. Les HAP provenant de processus pyrolytiques à haute température (1500 – 2000°C) présentent ainsi des profils très complexes caractérisés par une prédominance des composés parents et des HAP de haut poids moléculaire (4, 5 et 6 cycles aromatiques) (Baumard, 1997). A l'opposé, les températures relativement basses (< 150°C) atteintes lors de la formation des combustibles fossiles favorisent un degré d'alkylation plus important et la préservation des HAP de faible poids moléculaire (2 et 3 cycles aromatiques) (Neff, 1979 ; Vandecasteele, 2005). Le rapport entre les HAP légers et les HAP lourds (Low Molecular Weight / High Molecular Weight : LMW / HMW) est couramment utilisé afin de distinguer les origines pétrolière (rapport élevé) et pyrolytique (rapport faible) de la contamination (Rocher, 2003 ; De Luca *et al.*, 2005).

Ces considérations sur la stabilité thermique des HAP ont également été appliquées à certaines paires d'isomères comme le phénanthrène et l'anthracène, le pyrène et le fluoranthène, le benzo[a]anthracène et le chrysène. L'utilisation de ces indices repose sur le fait que les isomères possèdent des propriétés physico-chimiques similaires et, qu'après leur

émission, ils vont subir la dégradation et la dilution dans un même ordre de grandeur (Zhang *et al.*, 2005). Par ailleurs, ces rapports caractéristiques sont le plus souvent étudiés simultanément afin d'éviter les erreurs d'interprétations (Budzinski *et al.*, 1997 ; Yunker *et al.*, 2002). Ces rapports caractéristiques ont été mis en pratique dans de nombreuses études [(Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999 ; De Luca *et al.*, 2005 ; Jeanneau *et al.*, 2006) et références précédentes].

Les hydrocarbures aliphatiques – La figure 1.7 illustre les intervalles de distribution ainsi que les composés majoritaires relevés pour les principales sources de *n*-alcanes. Les *n*-alcanes synthétisés par le phytoplancton ou présents dans les cires cuticulaires des végétaux supérieurs terrestres dérivent de réactions de décarboxylation des acides gras et sont donc caractérisés par une prédominance des *n*-alcanes à nombre impair de carbone (*n*-C27, *n*-C29, *n*-C31, *n*-C33, *n*-C35 dans le cas des végétaux supérieurs et *n*-C15, *n*-C17, *n*-C19 pour les algues phytoplanctoniques). Les bactéries sont à l'inverse capables de synthétiser des *n*-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone ou de dégrader préférentiellement les *n*-alcanes à nombre impair de carbones (Peters et Moldowan, 1993 ; Saliot, 1994).

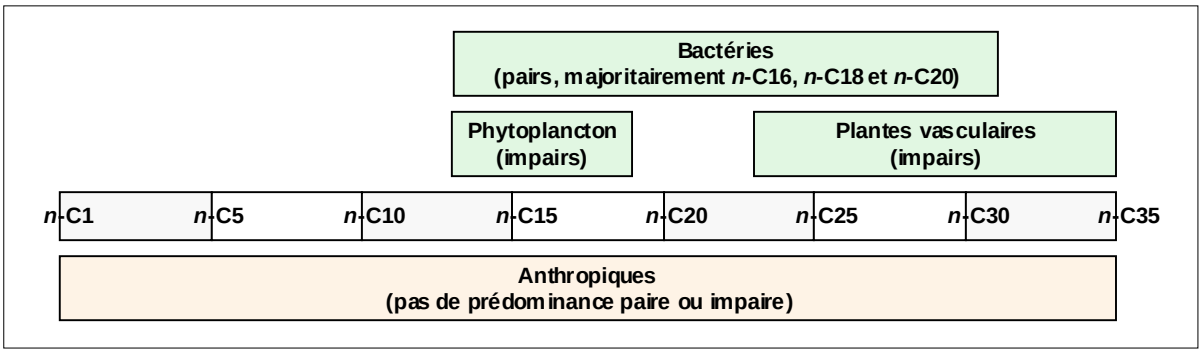

Figure 1.7. *Schéma général de la distribution des n-alcanes en fonction de la source [d'après Rocher (2003) et Saliot (1994)].*

Dans le cas des sources anthropiques, la distribution des *n*-alcanes est variable mais ne présente généralement pas de prédominance des *n*-alcanes pairs ou impairs. Les *n*-alcanes majoritaires sont le plus souvent légers (Commendatore *et al.*, 2000 ; Gao et Chen, 2008) même si certaines sources anthropiques peuvent émettre des *n*-alcanes lourds (Simoneit, 1985 ; Cass, 1998 ; Mitra *et al.*, 2002). Ces auteurs estiment ainsi que les moteurs diesel ou essence émettent des *n*-alcanes dans une gamme *n*-C15 à *n*-C27 (maximum au niveau du *n*-C20 ou du *n*-C21). La distribution est similaire pour les huiles lubrifiantes avec un maximum au niveau du *n*-C19. Le spectre de distribution du carburant diesel s'étend jusqu'au *n*-C33 avec une prédominance des *n*-alcanes légers.

Le Carbon Preference Index (CPI) est un indicateur aliphatique couramment utilisé afin de distinguer les sources anthropiques et biogéniques. Cet indice est défini comme le rapport des *n*-alcanes à nombre impair de carbones sur les *n*-alcanes à nombre pair de carbones. Il présente des valeurs proches de l'unité dans le cas des hydrocarbures d'origine pétrolière et supérieures à 1 dans le cas d'une origine majoritairement biogénique. Le calcul du CPI peut s'effectuer sur différents intervalles suivant les auteurs (Rocher, 2003). Aboul-Kassim et Simoneit (1995) calculent le CPI sur une gamme basse (*n*-C12 à *n*-C19) et une gamme haute (*n*-C20 à *n*-C37) afin de distinguer respectivement les *n*-alcanes provenant de sources microbiennes et algales ou de produits pétroliers légers et les *n*-alcanes dérivant des végétaux terrestres ou des produits pétroliers dans les zones urbaines.

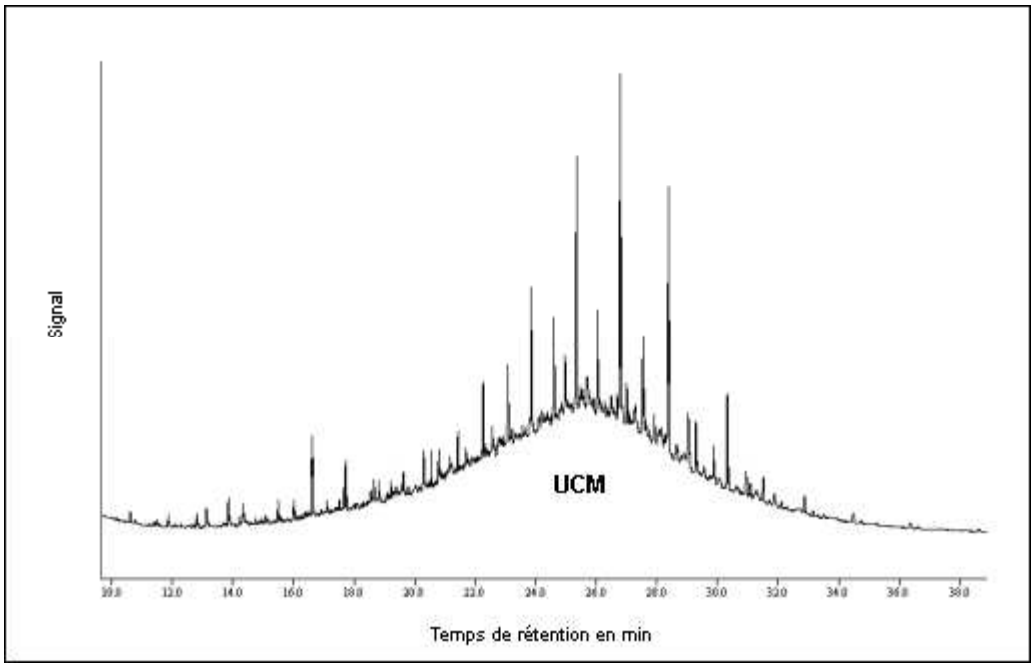

Figure 1.8. *Déviation caractéristique de la ligne de base correspondant à l'UCM (Unresolved Complex Mixture) (exemple de la fraction aliphatique extraite du sédiment superficiel du site de Wervik).*

La présence d'un massif dénommé UCM (Unresolved Complex Mixture) et composée d'un mélange d'hydrocarbures cycliques ou ramifiés non résolus par chromatographie en phase gazeuse, est un indicateur révélant une contamination anthropique des sédiments (Colombo *et al.*, 1989). Ces hydrocarbures forment un massif dont l'aire est délimitée par la ligne de base des hydrocarbures résolus et par le bleeding de la colonne chromatographique (Gough et Rowland, 1990) (figure 1.8). L'indice UCM/R, correspondant au rapport des hydrocarbures non résolus sur les hydrocarbures résolus, est faible dans le cas des sédiments non contaminés ou des hydrocarbures d'origine biologique (Colombo *et al.*, 1989) mais présente des valeurs élevées pour les échantillons d'origine pétrolière (essences, huiles lubrifiantes, fioul, pétrole brut, bitume routier…) (Wang *et al.*, 1999 ; Jeanneau, 2007).

1.3.3. Comportement et devenir des contaminants organiques étudiés dans l'environnement aquatique

Après leur rejet et leur transport jusqu'au milieu aquatique, les contaminants organiques vont se distribuer entre les différentes formes dissoutes, complexées par la matière organique ou associées au matériel particulaire (figure 1.9). Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'association des contaminants organiques avec les particules et la matière organique, qui jouent un rôle prépondérant dans leur mobilité et leur biodisponibilité. Nous verrons ensuite quels sont les principaux mécanismes intervenant dans la mobilisation et la dégradation de ces contaminants.

1.3.3.1. Association des contaminants organiques avec la matière organique et les particules sédimentaires

Du fait de leur hydrophobicité, les contaminants organiques s'associent rapidement aux matières en suspension. Ces composés accompagnent les particules en suspension lors de leur sédimentation et ont tendance à s'accumuler dans les sédiments (Chiou *et al.*, 1998).

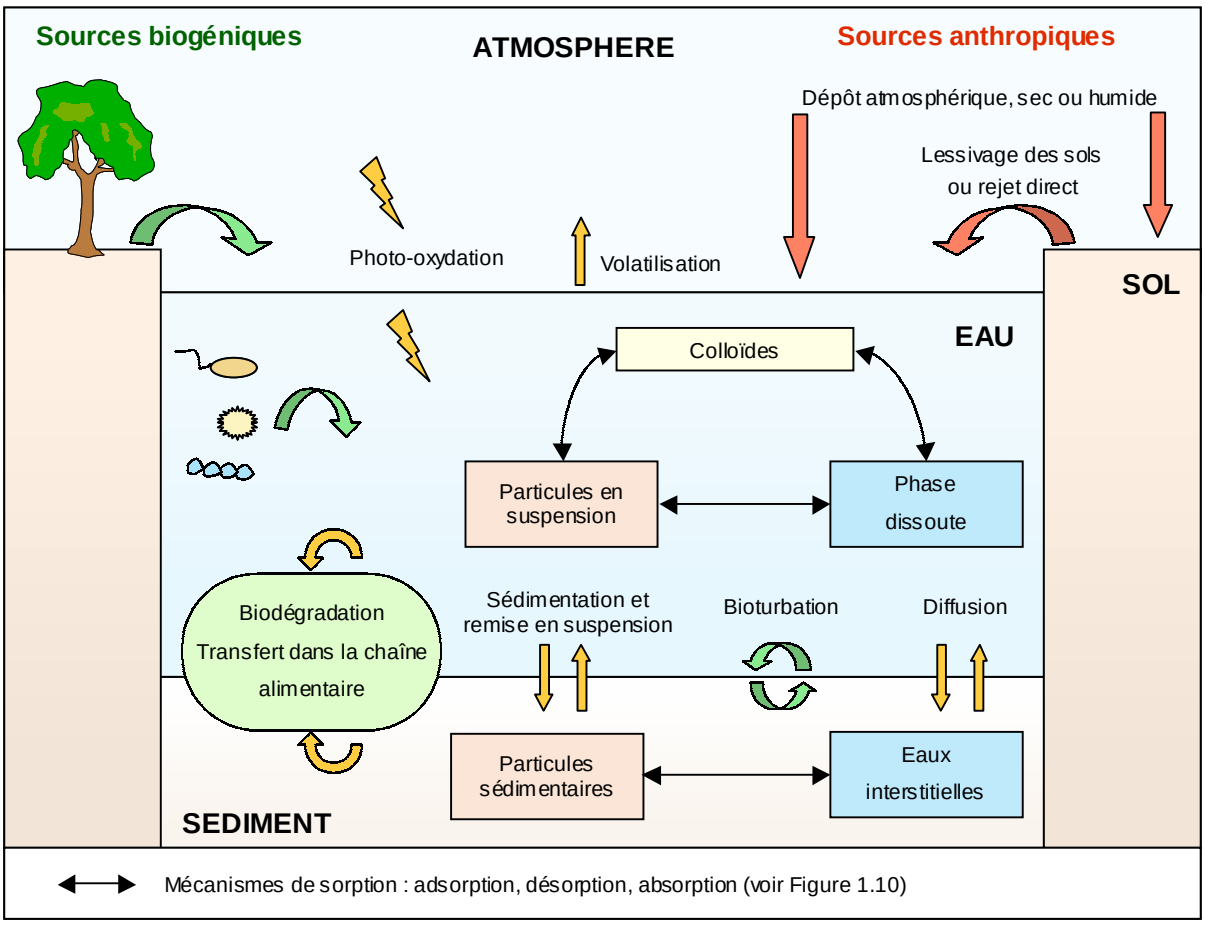

Figure 1.9. *Cycle biogéochimique des contaminants organiques [d'après Baumard (1997)].*

Les processus de sorption et de désorption qui affectent ces contaminants à l'interface eau-sédiment tendent à établir un équilibre thermodynamique entre les concentrations dans les phases dissoutes et particulaires. Dans le cas des hydrocarbures, ces processus sont principalement régis par la matière organique associée aux particules (Tronczynski *et al.*, 2006). La sorption des contaminants organiques s'effectue suivant deux processus distincts : l'adsorption à la surface des particules organiques et minérales et l'absorption à l'intérieur de la matière organique (Warren *et al.*, 2003) (figure 1.10). L'efficacité de la sorption dépend alors respectivement de la surface du sorbant et du volume de matière organique (Tronczynski *et al.*, 2006). L'affinité des contaminants vis-à-vis de la matière organique est illustrée par le Koc, coefficient de partition eau-carbone organique particulaire, qui augmente généralement avec le nombre de cycles aromatiques dans le cas des HAP (tableau 1.2, page23). Comme pour les éléments traces métalliques, une proportion plus élevée de contaminants organiques est généralement relevée dans la fraction fine et riche en matière organique du sédiment (Karickhoff *et al.*, 1979).

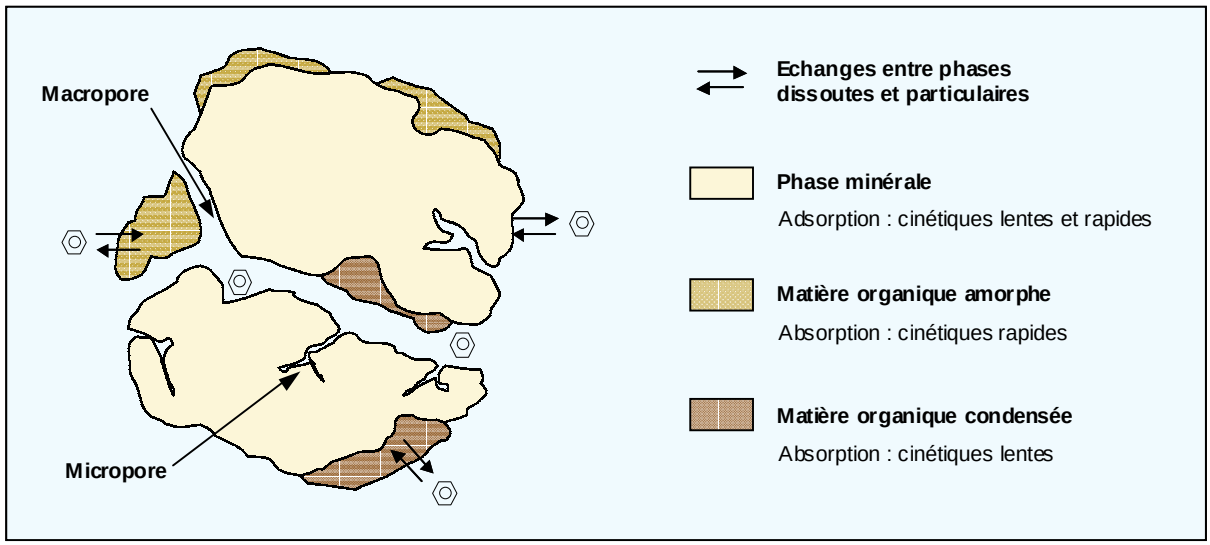

Figure 1.10. *Mécanismes de sorption intervenant à l'interface eau – matière particulaire [d'après Tronczynski et al. (2006) et Pignatello et Xing. (1996)].*

Il est cependant important de noter l'influence des conditions environnementales (pH, température, force ionique) et de l'hétérogénéité du matériel particulaire (composition, structure) sur les cinétiques d'adsorption (Huang *et al.*, 2003 ; Warren *et al.*, 2003). Des cinétiques lentes et parfois même très lentes peuvent être observées dans le cas de la matière organique condensée ou des particules de suie auxquelles les HAP d'origine pyrolytique sont associés (McGroddy et Farrington, 1995 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Ghosh *et al.*, 2001). Cette rétention des contaminants, qui augmente par ailleurs avec le temps de contact, entraîne une diminution de la biodisponibilité (Reid *et al.*, 2000).

La diffusion des contaminants organiques vers la colonne d'eau ou les eaux interstitielles est généralement lente du fait du caractère hydrophobe de ces composés et des phénomènes de sorption détaillés précédemment. La matière organique dissoute et les colloïdes présents dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles peuvent donc favoriser le passage des contaminants apolaires vers la phase liquide (Warren *et al.*, 2003).

1.3.3.2. Mécanismes biotiques et abiotiques de mobilisation et de dégradation des hydrocarbures

Outre les mécanismes de sorption évoqués précédemment, différents processus biotiques et abiotiques vont influencer le devenir des hydrocarbures dans le milieu aquatique. La nature et l'ampleur de ces processus vont dépendre des conditions du milieu, de l'hydrocarbure considéré (HAP ou *n*-alcane) et de sa structure moléculaire (léger ou lourd, substitué ou non) (Cerniglia, 1992 ; Quantin, 2001 ; Vandecasteele, 2005).

Processus abiotiques - La photo-oxydation est l'un des principaux processus de dégradation abiotique pour les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (Nicodem *et al.*, 1997). Ce processus intervient durant leur transport jusqu'au milieu aquatique et son ampleur diminue ensuite rapidement dans la colonne d'eau et le sédiment (Hinga, 2003). Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques les plus légers peuvent également subir une volatilisation (Quantin, 2001 ; Rocher, 2003).

Biodégradation et bioaccumulation - Les HAP peuvent être dégradés et minéralisés par une variété de micro-organismes et être utilisés comme source de carbone par certaines bactéries (Cerniglia, 1992). La dégradation des HAP passe généralement par une ouverture des cycles aromatiques et la simplification moléculaire, noyau après noyau (Quantin, 2001). D'une manière générale, le taux de dégradation est influencé par le nombre de cycles aromatiques et le degré de substitution, les composés parents et les HAP les plus légers se dégradant plus rapidement (Cerniglia, 1992 ; Rocher, 2003). Ceci n'est valable que pour les HAP étudiés individuellement car la biodégradabilité de mélanges complexes de HAP reste difficile à évaluer (McNally *et al.*, 1999). Les micro-organismes capables de dégrader les *n*-alcanes sont abondamment présents dans l'environnement. Cette biodégradation s'opère plus facilement pour les *n*-alcanes comprenant moins de 25 atomes de carbone (Grossi *et al.*, 2002 ; Vandecasteele, 2005).

La dégradation microbienne est fortement influencée par certaines caractéristiques du milieu comme la température, le pH, l'oxygénation, l'apport en nutriment et la biodisponibilité des contaminants, qui sont présents sous forme dissoute ou particulaire (Cerniglia, 1992). De plus, même si on a longtemps considéré que la dégradation des hydrocarbures n'était possible qu'en milieu oxique, de nombreuses études montrent désormais que la

biodégradation se déroule également dans des conditions anoxiques (Coates *et al.*, 1997 ; McNally *et al.*, 1999 ; Salminen *et al.*, 2004 ; Quantin *et al.*, 2005).

Suivant les organismes aquatiques, les hydrocarbures sont disponibles via l'ingestion directe, la diffusion à travers les membranes ou le réseau trophique (Rand *et al.*, 1995). S'ils ne sont pas capables de métaboliser les hydrocarbures, les organismes aquatiques vont les excréter ou les accumuler, en particulier dans les tissus adipeux (Gourlay, 2004). La biodisponibilité des HAP peut également dépendre de l'origine de la contamination. Ainsi, les HAP d'origine pyrolytique sont fortement adsorbés sur des particules de suie et sont moins biodisponibles que les HAP d'origine pétrogènique (McGroddy et Farrington, 1995 ; Koelmans *et al.*, 2006).

Cas des sédiments remis en suspension – D'une manière générale, la remobilisation des contaminants lors de la remise en suspension des sédiments est d'autant plus faible que leur hydrophobicité et leur affinité vis-à-vis des particules sont grandes (Warren *et al.*, 2003). Certaines études, menées en laboratoire ou sur le terrain, ont cependant montré que la remise en suspension du sédiment entraîne un relargage des contaminants organiques vers la colonne d'eau et une augmentation de leur biodisponibilité (Latimer *et al.*, 1999 ; Yang *et al.*, 2008). La partition des contaminants organiques entre les phases liquides et solides peut également être affectée de manière indirecte par un changement dans la distribution et la composition des particules minérales et organiques. Par ailleurs, la biodégradation des contaminants organiques se trouve généralement accélérée par l'augmentation locale de la concentration en oxygène dissous (Grossi *et al.*, 2002 ; Warren *et al.*, 2003 ; LeBlanc *et al.*, 2006).

1.4. Contexte et cadre géographique de l'étude

La zone d'étude de ce travail de recherche se situe dans le District Hydrographique International de l'Escaut (DHI Escaut). Ce territoire, situé au carrefour de la France, de la Belgique et des Pays-Bas, connait une activité industrielle et commerciale très importante depuis le début de l'ère industrielle. Après un descriptif succinct du district hydrographique, l'impact de cette activité humaine sur la qualité du milieu aquatique sera présenté. La description des projets de recherche dans lesquels ce travail de thèse a été mené viendra clôturer ce chapitre.

1.4.1. Caractéristiques générales du DHI Escaut

Le DHI Escaut a été constitué en 2002 avec la signature de l'Accord de Gand par les pays riverains de l'Escaut (France, Belgique et Pays-Bas). Le concept de « district hydrographique » est défini par l'article 2 de la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne et vise à faciliter la gestion transfrontalière des cours d'eau qui est prévue par cette directive (DCE, 2000). Ce district regroupe principalement les bassins versants de l'Escaut, de la Somme, de l'Aa, de l'Yser, de la Canche et de l'Authie. Il comprend, en France, une grande partie du bassin Artois-Picardie (voir limites du DHI Escaut, figure 1.11).

D'une superficie d'environ 36 000 km², le DHI Escaut se caractérise d'un point de vue hydrographique par un réseau très dense de cours d'eau canalisés et navigables et par un relief de plaine, donnant à ces rivières des débits peu élevés. Le DHI Escaut compte parmi les districts hydrographiques les plus industrialisés et urbanisés d'Europe, avec une population totale de 12,8 millions d'habitants. La densité moyenne de la population est ainsi de 352 habitants / km², ce qui est trois fois supérieur à la moyenne européenne. L'occupation des sols du district hydrographique se répartit de la manière suivante : 13 % de surfaces urbanisées, 61 % de surfaces agricoles et moins de 7 % de superficies boisées, le reste étant très morcelé et soumis à une pression anthropique importante (figure 1.11).

Ce territoire, riche en gisements charbonniers, a connu un développement économique et urbain très important à partir du milieu du 19ème siècle. Cet essor industriel, centré sur les activités minières, textiles et sidérurgiques, a été accompagné d'un aménagement des cours d'eau pour la navigation. Les industries se sont en effet implantées en bordure des canaux pour faciliter l'approvisionnement en matières premières, l'exportation des produits manufacturés et l'alimentation en eau de leurs installations. Après un déclin dans les années soixante, les activités industrielles sont à l'heure actuelle principalement regroupées autour des secteurs de la métallurgie, des matériaux, de l'agroalimentaire, de la chimie et du textile.

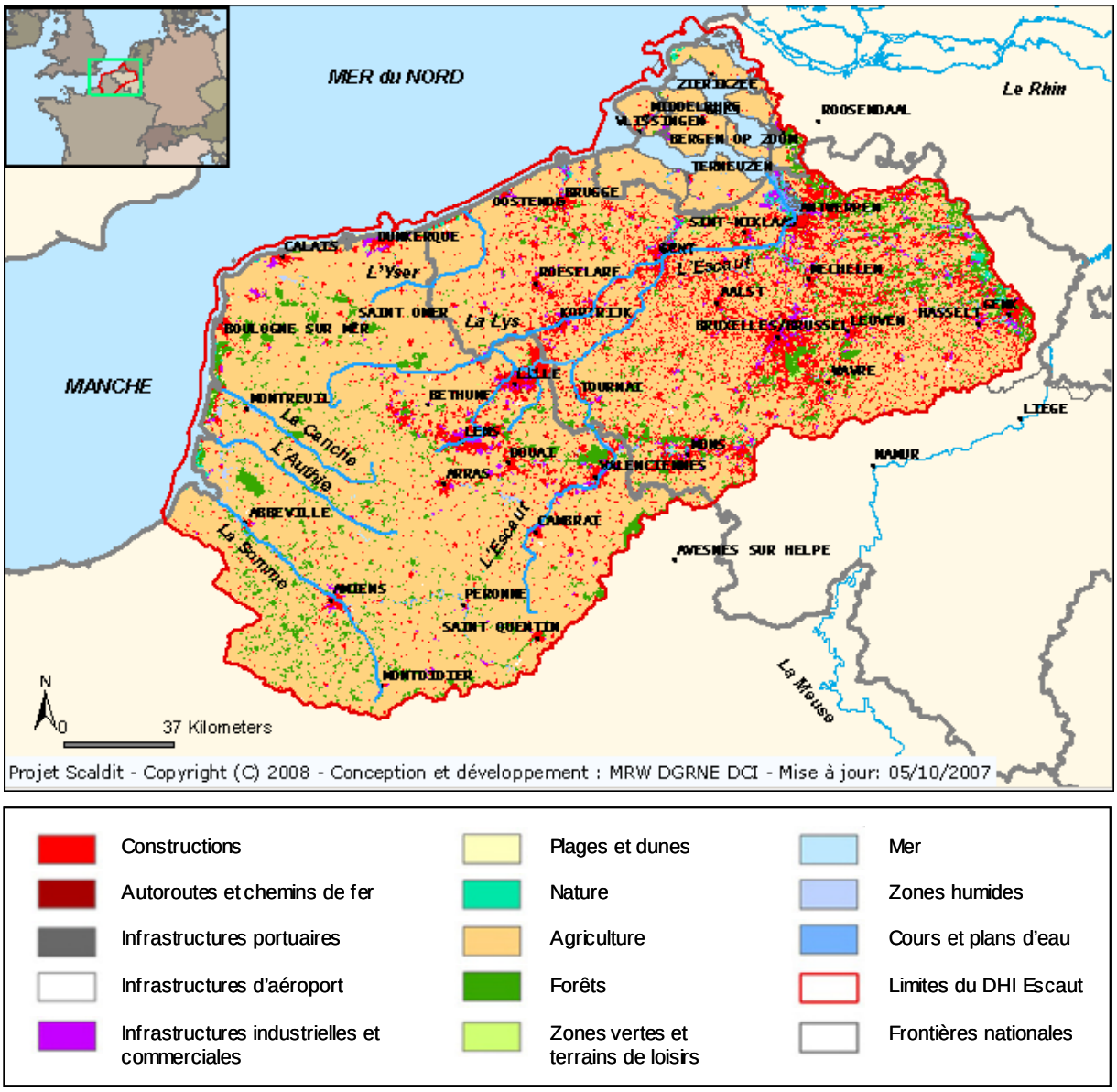

Figure 1.11. *Carte des cours d'eau étudiés et de l'occupation des sols dans le DHI Escaut (d'après le site Internet http://carto1.wallonie.be/webgis_escaut_public/viewer.htm).*

Les centres industriels les plus importants se situent à proximité des ports (Ostende, Zeebruge, Gand, Anvers, Calais, Dunkerque) et autour des agglomérations de Lille-Roubaix-Tourcoing, Bruxelles, Valenciennes ou Lens. De par sa situation centrale en Europe et son dynamisme urbain et industriel, le DHI Escaut dispose également d'un réseau de voies de communication, routières, ferrées et navigables, parmi les plus denses en Europe.

1.4.2. Qualité des eaux et problématique des sédiments contaminés dans le DHI Escaut

Les effets conjoints de la forte pression démographique, des pollutions industrielle et agricole, de l'érosion des sols et des faibles débits ont conduit à une mauvaise qualité des eaux de surface dans le bassin versant de l'Escaut. De plus, ces cours d'eau ont souvent

servi d'exutoire pour le rejet des eaux usées et l'activité industrielle passée a légué un nombre important de friches industrielles et de sites et sols pollués, dont certains représentent toujours une menace pour la ressource en eau.

En France dans le bassin Artois-Picardie, la qualité des eaux de surface est régulièrement évaluée au niveau des différents points du réseau d'observation grâce à un Système d'Evaluation de la Qualité (SEQ) comprenant les volets suivants :

- SEQ Eau : paramètres physico-chimiques évaluant la qualité de l'eau ;

- SEQ Physique : évaluation du degré d'artificialisation des lits des rivières ;

- SEQ Bio : indices basés sur les invertébrés, les diatomées et les poissons et estimant la qualité biologique.

Les mesures effectuées révèlent en France une amélioration de la qualité physico-chimique des eaux de surface sur le long terme (figure 1.12), tandis que la qualité biologique progresse plus lentement. Cette évolution favorable s'explique notamment par le déclin industriel qu'a connu la région ainsi que par les efforts des industriels et des collectivités locales en matière de traitement des eaux résiduaires. Certains cours d'eau situés en aval des agglomérations, et dont la qualité était si mauvaise qu'elle était jugée « inclassable », sont maintenant de qualité moyenne. Le nombre de cours d'eau classés en qualité médiocre est passé de 32 % en 1977 à 30 % en 2002 tandis que les cours d'eau de mauvaise ou très mauvaise qualité sont passés de 29 à 4 %.

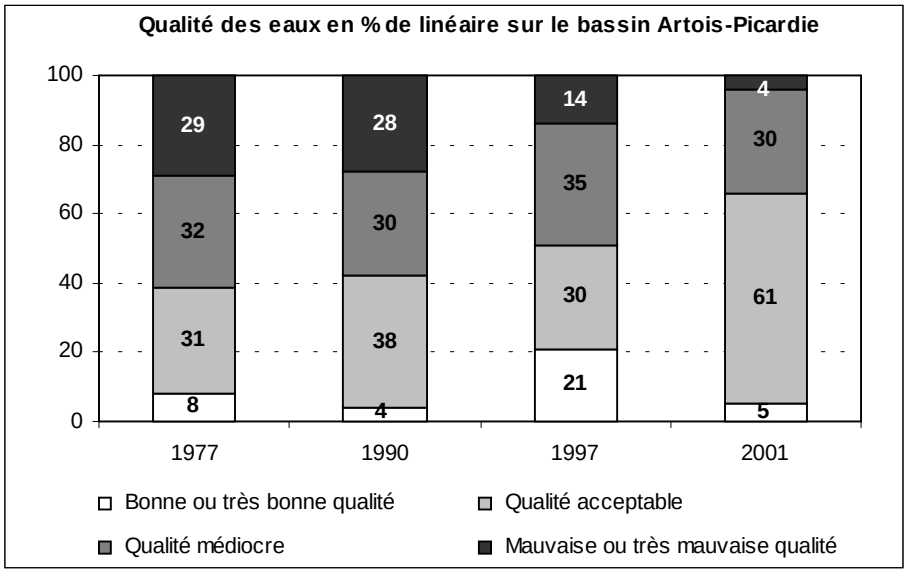

Figure 1.12. *Evolution de la qualité des cours d'eau dans le bassin Artois-Picardie entre 1977 et 2001. Les résultats sont exprimés en % de la longueur totale des cours d'eau (source : Agence de l'Eau Artois-Picardie).*

Pour le District Hydrographique International de l'Escaut, un réseau homogène de mesures (RHME) qui comprend 14 stations réparties entre la source et l'embouchure de l'Escaut est opérationnel depuis 1998. La qualité biologique et physico-chimique de l'eau est appréciée plusieurs fois par an en fonction d'une grille d'évaluation qui, à terme, sera commune aux différents états riverains. Les 37 paramètres mesurés dans la colonne d'eau regroupent :

- des substances dangereuses ou prioritaires au sens de la DCE ;

- des paramètres physico-chimiques (entre autres la température, le pH, la conductivité, l'oxygène dissous, les matières en suspension) ;

- des polluants spécifiques pour l'Escaut (cuivre et zinc).

Les données pour l'année 2005 montrent une situation plus favorable par rapport aux années précédentes pour la plupart des paramètres mesurés. Parmi les 15 substances prioritaires de la Directive Cadre, le nickel, l'anthracène, le lindane, la simazine, l'atrazine et l'isoproturon n'ont pas dépassé les normes européennes. En revanche, les concentrations dépassent les seuils pour le diuron, le cadmium, le plomb et pour six des HAPs (fluoranthène, benzo [b] et [k] fluoranthène, indéno[1,2,3-cd]pyrène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène). L'ensemble du rapport est disponible sur le site Internet de la Commission Internationale de l'Escaut (http://www.isc-cie.com).

La qualité des eaux dans le bassin de l'Escaut reste malgré tout le reflet de l'intense activité anthropique et une part importante des cours d'eau, notamment à proximité des agglomérations, risque de ne pas atteindre le bon état écologique prévu par la DCE en 2015. Par ailleurs, les contaminants organiques et métalliques rejetés par les activités anthropiques actuelles et surtout passées se sont accumulés dans les sédiments de rivière. Comme nous l'avons vu précédemment, ces polluants peuvent, sous certaines conditions, être relargués dans la colonne d'eau, où ils représentent une menace importante pour la faune et la flore aquatiques. Ces sédiments contaminés sont donc qualifiés de « bombes à retardement ». Ce terme se définit comme une suite d'événements ayant pour conséquence des effets nocifs dus à la mobilisation des composés retenus dans les sols et les sédiments, en réponse à des altérations lentes de l'environnement (Stigliani, 1991). Le « déclenchement » de ce phénomène peut survenir après la saturation des sites d'adsorption ou à cause d'un changement dans les caractéristiques du milieu qui entraînerait une réduction de la capacité du sédiment à accumuler les substances toxiques (Förstner, 1995 ; Miller et Orbock Miller, 2007). La gestion des sédiments contaminés s'avère particulièrement délicate. En effet, le curage des canaux et rivières est parfois nécessaire afin de faciliter la navigation ou de limiter les inondations mais ces perturbations du sédiment augmentent le risque de relargage des contaminants vers la colonne d'eau.

Bien que de nombreuses études aient montré les effets potentiels des sédiments contaminés sur la qualité de l'eau et que l'un des objectifs de la Directive Cadre sur l'eau soit justement l'atteinte d'un bon état qualitatif pour 2015, les textes réglementaires ne font que peu mention du compartiment sédimentaire. Pour l'instant, aucune norme n'est définie pour les substances prioritaires dans le sédiment. Cette problématique des sédiments contaminés risque cependant, à terme, d'aller à l'encontre des efforts menés en vue d'améliorer la qualité de l'eau. Dans le District Hydrographique de l'Escaut, les données concernant la colonne sédimentaire sont partielles et les études scientifiques se sont surtout focalisées sur l'estuaire de l'Escaut et bien moins sur sa partie amont et ses affluents (Van Zoest et Van Eck, 1993 ; Baeyens, 1998 ; Kaag *et al.*, 1998 ; Danis *et al.*, 2004 ; Covaci *et al.*, 2005). Cette lacune a été en partie comblée pour les contaminants métalliques grâce aux données recueillies au cours de la première phase du projet INTERREG - STARDUST (Gabelle, 2006 ; Gao *et al.*, 2006) tandis que les données sur les contaminants organiques restent limitées.

1.4.3. Projets de recherche et choix des sites d'étude

Cette étude s'est déroulée dans le cadre de deux projets de recherche : le Contrat Plan Etat Région (CPER) Estuaires ainsi que le projet européen INTERREG III STARDUST. Le choix des sites d'étude s'est donc fait en concertation avec les autres équipes partenaires de ces projets. Les cours d'eau concernés, l'Escaut, la Lys, le canal de l'Espierre, l'Yser et la Canche (figure 1.11), font partie du district hydrographique de l'Escaut.

1.4.3.1. Projet CPER Estuaires – Programme Ecosystèmes Perturbés du Littoral

Ce projet, qui s'est déroulé sur la période 2005 – 2008, avait pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement des estuaires du Nord-Pas-de-Calais d'un point de vue chimique, biologique et sédimentologique ainsi que l'influence des causes naturelles ou anthropiques sur ses évolutions passées et actuelles. Ce projet a rassemblé des équipes de recherche du Laboratoire Géosystèmes (UMR 8157, université de Lille 1) et du Laboratoire d'Océanologie et Géosciences (UMR 8187, universités de Lille 1 et du Littoral Côte d'Opale). L'étude réalisée au cours de cette thèse s'est focalisée sur un des estuaires picards : la Canche.

1.4.3.2. STARDUST

Le projet STARDUST (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies) vise à une meilleure compréhension des risques encourus lors d'une perturbation volontaire ou fortuite des sédiments contaminés dans les cours d'eau transfrontaliers de la France et de la Belgique. Financé par la région Nord-Pas-

de-Calais et la région flamande dans le cadre du programme INTERREG III, ce projet a permis la collaboration entre les laboratoires Géosystèmes de l'université de Lille 1, de chimie environnementale (ANCH) de l'Université de Bruxelles (VUB) et l'institut flamand pour la mer d'Ostende (VLIZ, VLaams Instituut voor der Zee). Les connaissances les plus importantes apportées par la première phase du projet STARDUST (2003 – 2005) concernent les métaux présents à l'état de traces dans la matrice sédimentaire. Les travaux accomplis ont également permis le développement et la mise au point de techniques adaptées à l'étude in situ des contaminants métalliques (méthodes DET et DGT de diffusion sur gel, techniques électrochimiques) ainsi que l'élaboration d'une base de données et d'un site web (http://www.vliz.be/projects/stardust/ puis http://www.vliz.be/projects/stardust2/). La deuxième phase du projet, qui s'est déroulée entre 2005 et 2007, a permis l'extension à l'étude des contaminants organiques (HAP, PCB, dioxines). Pour ces composés, le travail a tout d'abord consisté à établir un inventaire de ces contaminants dans les sédiments des rivières transfrontalières (Escaut, Lys, canal de l'Espierre, Yser). Les principales caractéristiques de ces sites d'étude (Canche, Yser, Escaut, Lys et canal de l'Espierre) ainsi que les critères qui ont guidés leur choix sont présentés de manière détaillée au début du Chapitre 2.

1.5. Conclusion

Les contaminants organiques et métalliques étudiés au cours de ce travail sont omniprésents dans l'environnement aquatique. De par l'activité urbaine et industrielle très intense dans cette région transfrontalière de la France et de la Belgique, les cours d'eau du bassin versant de l'Escaut ont été soumis à des apports particulièrement importants en contaminants depuis le début de l'ère industrielle. Même si la qualité des eaux superficielles s'est globalement améliorée ces dernières années, il est important de noter que nombre de ces cours d'eau risquent de ne pas atteindre le bon état écologique prévu par la Directive Cadre sur l'Eau en 2015. Par ailleurs, nous avons précisé au cours de ce chapitre le rôle prépondérant joué par le compartiment sédimentaire dans la séquestration des contaminants mais éventuellement dans le relargage de ces composés vers la colonne d'eau. Le sédiment, et particulièrement son interface avec la colonne d'eau, est en effet le siège de nombreuses réactions biogéochimiques qui vont influer sur le devenir des contaminants organiques et métalliques. Ainsi, au cours de la diagenèse précoce, la minéralisation de la matière organique par les bactéries entraîne la consommation des oxydants présents dans les eaux interstitielles : oxygène, nitrates, hydroxydes de fer et de manganèse et sulfates.

Les éléments traces métalliques voient ainsi leur spéciation influencée par l'évolution de certains paramètres, tels que le pH ou le potentiel d'oxydo-réduction, ainsi que par la dissolution ou la précipitation de certaines phases porteuses comme les (hydr)oxydes de fer et de manganèse et les sulfures. Cette spéciation des éléments traces métalliques, qui joue un rôle majeur dans la mobilité et la biodisponibilité de ces contaminants, sera étudiée plus en détail dans le **chapitre 4** de ce manuscrit.

Du fait de leur hydrophobicité, les contaminants organiques présentent une forte affinité vis-à-vis de la matière organique et particulaire et ont donc tendance à s'accumuler dans le compartiment sédimentaire. Au sein du milieu aquatique, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques peuvent également subir différents processus biotiques et abiotiques de dégradation qui ont été précisés dans ce premier chapitre. Emis à la suite de processus pyrolytiques, pétrogéniques ou biogèniques, ces hydrocarbures présentent une empreinte caractéristique qui sera étudiée dans le **chapitre 3** grâce à l'utilisation de certains critères qualitatifs et quantitatifs.

De nombreuses recherches se sont jusqu'ici focalisées sur l'étude de la contamination organique et métallique dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut, les données concernant la partie amont du bassin versant étant plus rares. Le **chapitre 2** de ce manuscrit sera consacré dans un premier temps à la présentation des sites d'étude, qui sont localisés sur les cours d'eau de l'Escaut, de l'Espierre, de la Lys, de la Canche et de l'Yser. Nous décrirons ensuite les moyens utilisés pour le prélèvement et l'échantillonnage du sédiment et détaillerons les différentes procédures et techniques mises en œuvre au cours de ce travail afin de caractériser les eaux interstitielles et la phase solide sédimentaire. Enfin, nous présenterons les techniques utilisées pour l'analyse des éléments traces métalliques et des contaminants organiques.

Chapitre 2. PRELEVEMENTS, MATERIELS ET METHODES ANALYTIQUES

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le sédiment et son interface avec la colonne d'eau sus-jacente constitue un milieu particulièrement complexe constitué de minéraux plus ou moins réactifs et de matière organique et qui sert d'habitat à de nombreux organismes vivants. Ce système peut donc évoluer au cours du temps à la suite de la modification de certains paramètres physico-chimiques ou biologiques tels que la compaction, la température, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, l'apport en nutriment ou l'activité bactérienne. Le prélèvement d'échantillons sédimentaires représentatifs du milieu naturel apparaît alors comme l'étape la plus critique de la procédure analytique.

Après avoir présenté succinctement les sites de prélèvements, nous nous attacherons à préciser les précautions prises au cours du prélèvement et de l'échantillonnage afin de limiter au maximum la perturbation des échantillons de sédiments et d'eaux interstitielles. Dans cette optique, les mesures dans les carottes sédimentaires de certains paramètres tels que le pH, le potentiel d'oxydoréduction et l'oxygène dissous ont été réalisées sur le terrain immédiatement après le prélèvement.

Nous décrirons ensuite les techniques utilisées afin de caractériser la phase solide sédimentaire, notamment les teneurs en carbone organique et la distribution granulométrique, qui jouent un rôle clé dans la répartition des contaminants organiques et métalliques. Les sédiments des carottes sédimentaires ont également été caractérisés d'un point de vue minéralogique par diffraction des rayons X et par spectrométrie à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage.

La présentation des procédures analytiques mises en œuvre pour l'étude des contaminants métalliques et organiques viendra clôturer ce chapitre.

2.1. Présentation des sites d'étude

Le choix des sites d'étude en vue de l'échantillonnage a été guidé par différents critères. En premier lieu, il est important d'éviter des zones d'intense navigation fluviale où le sédiment est régulièrement perturbé et remis en suspension. Un autre critère déterminant a été la présence de sédiments fins et vaseux ; critère qu'il a parfois été difficile de satisfaire dans les cours d'eau étudiés, qui sont le plus souvent canalisés et dont les berges sont aménagées. La localisation des points de prélèvement est présentée dans la figure 2.1 et leurs coordonnées géographiques sont précisées en annexes dans le tableau A1.

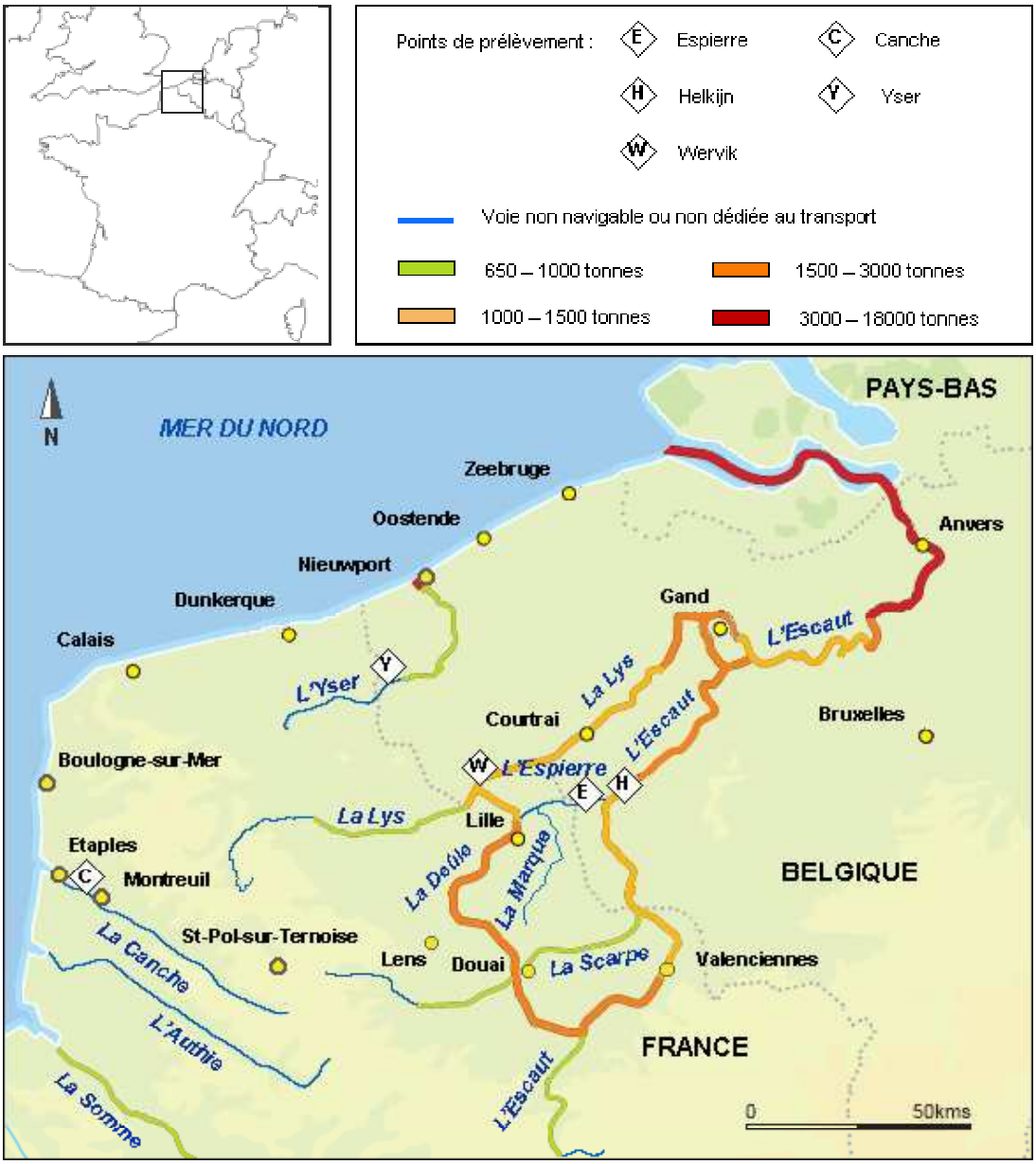

Figure 2.1. *Carte des principaux cours d'eau et de leur gabarit. Localisations des points de prélèvements de carottes sédimentaires (Espierre, Helkijn et Wervik, voir également les figures 2.2 et 2.3) et de sédiments superficiels (Canche et Yser, voir également les figures 2.4 et 2.5).*

2.1.1. Le canal de l'Espierre

Le canal de l'Espierre (8,4 km) correspond au prolongement, en Belgique, du canal de Roubaix (12,4 km) et d'une partie de la Marque canalisée (7,6 km). Le canal de l'Espierre a été construit au milieu du 19ème siècle afin de relier la Deûle, en France, à l'Escaut, en Belgique, et ainsi d'approvisionner en eau et en charbon les villes de Lille, Roubaix et Tourcoing, qui connaissaient à cette époque un développement industriel important. La qualité de l'eau dans le canal de l'Espierre a diminué rapidement en raison du rejet d'eaux usées urbaines et industrielles dans le canal et ses affluents. La concurrence du transport routier et le déclin économique local ont entraîné la fermeture du canal de l'Espierre à la navigation en 1985. A l'heure actuelle, son bassin versant de 5 600 hectares comprend environ 400 000 habitants, principalement dans les villes de Roubaix et Tourcoing.

L'analyse des données recueillies en 2005 par le Réseau Homogène de Mesures sur l'Escaut (décrit auparavant dans le paragraphe 1.4.2) a permis de mettre en évidence l'impact du canal de l'Espierre sur la qualité de l'eau dans l'Escaut, en termes de baisse de l'oxygénation et d'augmentation de la matière organique (CIE, 2005). Le programme européen de travaux Blue Links, qui comprend notamment le dragage d'environ 250 000 m^3 de sédiments, devrait permettre la réouverture du canal à la navigation de plaisance en 2009. Ce programme a également permis la mise en service en 2005 d'une station d'épuration et de bassins filtrants le long de l'Espierre (station de Wattrelos-Grimonpont). Les prélèvements ont été effectués le 1er décembre 2005 à environ 100 m de la confluence avec le canal de l'Escaut (figure 2.2). Il n'y avait pas de travaux de dragage en cours à la date du prélèvement.

2.1.2. L'Escaut

L'Escaut prend sa source en France sur le plateau de Saint-Quentin (Aisne) puis parcourt le Nord de la France, la Belgique et les Pays-Bas et débouche en mer du Nord dans un estuaire très artificialisé large d'environ 5 km. La majeure partie de son cours de 350 km, en particulier au niveau de l'embouchure, a été élargie et canalisée afin de permettre la navigation au gabarit européen. Plus de 250 écluses et barrages ont également été implantés sur l'Escaut et ses principaux affluents (parmi lesquels la Lys, la Scarpe et la Sensée). Le débit de l'Escaut est inférieur à celui des autres grands fleuves européens avec des moyennes de 50 $m^3.s^{-1}$ et de 160 $m^3.s^{-1}$ au niveau respectivement des frontières franco-belge et belgo-néerlandaise. Son bassin versant, qui s'étend sur une superficie d'environ 22 000 km², comprend plus de 10 millions d'habitants et la densité de population peut atteindre 2 000 habitants / km² prés des agglomérations de Lille et d'Anvers. Le bassin

versant de l'Escaut se caractérise dans son ensemble par un réseau dense de voies de communication et par une industrialisation élevée.

Figure 2.2. *Localisations et vues depuis les points de prélèvement sur le canal de l'Espierre et l'Escaut (à Helkijn).*

Le point de prélèvement se situe à Helkijn dans le Haut-Escaut, partie située en amont de la ville de Gand et qui n'est pas soumise à l'influence des marées. Plus précisément, les sédiments ont été prélevés le 24 novembre 2005 à proximité de l'écluse d'Helkijn dans une portion du canal qui n'est pas accessible aux péniches (figure 2.2).

2.1.3. La Lys

La Lys prend sa source en France dans les collines de l'Artois. Elle forme ensuite la frontière entre la France et la Belgique pendant environ 25 km avant de se jeter dans l'Escaut à Gand. Son cours, d'une longueur totale de 195 km, est majoritairement canalisé et est caractérisé par une faible pente de 0,11 ‰. Le débit moyen est de 23 $m^3.s^{-1}$ au niveau de la ville de Wervicq-sud (France). Son bassin versant de 3 900 km² comprend environ 2 millions

d'habitants. Son principal affluent, la Deûle, est un cours d'eau fortement anthropisé, qui traverse le bassin minier et la ville de Lille et contribue par la suite à la contamination de la Lys.

Figure 2.3. *Localisation du point de prélèvement sur la Lys à Wervik.*

La qualité de l'eau de la Lys est bonne dans la partie amont et non canalisée, qui est moins sujette aux pressions anthropiques. L'approche de l'agglomération lilloise ainsi que les apports de la Deûle font passer la qualité de l'eau en classe mauvaise voire très mauvaise (AEAP, 2005). Le point de prélèvement se situe à Wervik, en aval de la confluence avec la Deûle. Les prélèvements n'ont pas été réalisés dans le bras principal de la Lys. En effet, la navigation assez intense dans cette partie du canal risquait de perturber le sédiment et la présence de remblais sur les berges rendait difficile le prélèvement de carottes sédimentaires. Les carottages ont été effectués le 8 décembre 2005 dans un bras de la Lys qui marque la frontière entre la France et la Flandre Belge et qui n'est utilisé que pour la navigation de plaisance (figure 2.3).

2.1.4. La Canche

La Canche est un fleuve côtier long de 95 km qui draine un bassin versant de 1 274 km². Le débit moyen, relevé à Beutin est de 15,6 $m^3.s^{-1}$ et est davantage influencé par les apports souterrains que par le ruissellement. L'estuaire de la Canche est de type macrotidal et mélangé, c'est à dire qu'il ne présente pas de gradient vertical de salinité. Les marnages sont de 9,6 m, 8,3 m et 4,9 m respectivement lors des périodes de forte vive-eau, de vive-

eau et de morte-eau. L'influence de la marée se fait ressentir jusqu'à Montreuil (environ 4 km en amont de la ville de Beutin, figure 2.4). Cet estuaire picard typique se caractérise par la présence d'un poulier (zone d'accumulation) au nord de l'embouchure et d'un musoir (zone érodée par l'action des courants et des vagues) sur la rive opposée. L'embouchure de la Canche constitue un atout important dans le développement de la région et a donc subi de nombreux aménagements pour satisfaire des enjeux aussi bien économiques (port de pêche d'Etaples) que touristiques (port de plaisance du Touquet). Le bassin versant de la Canche comprend environ 100 000 personnes. Les exploitations agricoles couvrent 80% de la surface du bassin versant. Les industries, qui appartiennent principalement au secteur agro-alimentaire, se situent majoritairement en amont de notre zone d'étude, à proximité des villes de Montreuil et de Saint-Pol sur Ternoise (figure 2.1). La Canche présente également un intérêt écologique indéniable. Les principaux cours d'eau de son bassin versant sont classés en première catégorie piscicole et son embouchure accueille une réserve ornithologique ainsi qu'une zone Natura 2000.

Figure 2.4. *Vue satellite, photographie de l'estuaire de la Canche et localisations des points de prélèvements dans la Canche (ronds violets) et sur les rives droite (triangles orange) et gauche (carrés verts) de l'estuaire.*

D'après les données de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, la qualité de l'eau est acceptable pour la moitié supérieure de son cours et bonne pour la partie aval, reflétant ainsi la moindre densité de population (80 habitants / km²) par rapport au reste du district hydrographique. Notre zone d'étude se situe entre l'embouchure de la Canche et la commune de Beutin,

située environ 10 km en amont (figure 2.4). 22 échantillons de sédiments superficiels ont été prélevés manuellement le 15 juin 2005 dans la Canche et sur les rives droite et gauche de l'estuaire.

2.1.5. L'Yser

L'Yser est un fleuve côtier de 78 km de long. Il prend sa source en France près de Saint-Omer et rejoint la mer du Nord à Nieuwport, en Belgique, dans un estuaire très artificialisé. Le débit est de 1,7 $m^3.s^{-1}$ à Escquelbecq et de 3 $m^3.s^{-1}$ à Nieuwport. L'Yser est utilisé pour l'approvisionnement en eau potable d'une partie de la Flandre occidentale. Son bassin versant, d'une superficie de 1 100 km², est occupé à plus de 80 % par des surfaces agricoles, à comparer avec la moyenne de 68 % dans la région Nord-Pas-de-Calais.

Une radiale de 10 points de prélèvement de sédiments superficiels a été réalisée les 8 et 9 novembre 2005 conjointement avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'Agence Flamande pour l'Environnement (VMM, Vlaamse Milieumaatschappij) entre les communes de Esquelbecq en France et de Nieuwport en Belgique (figure 2.5).

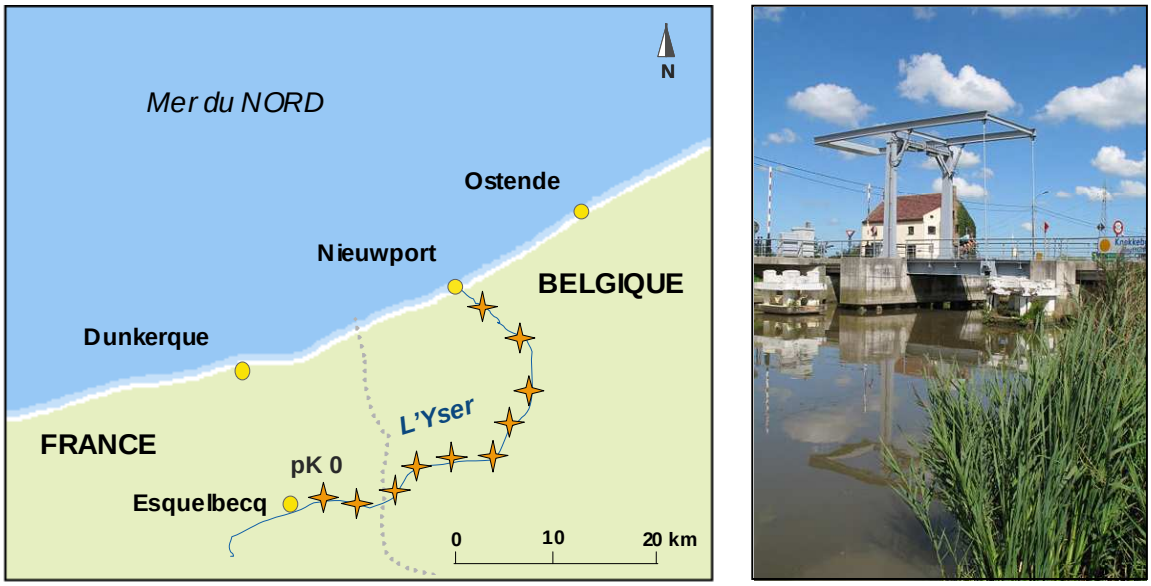

Figure 2.5. *Localisation des points de prélèvements sur le canal de l'Yser et photographie au niveau du point 4 (Knokkebrug, image de Marc Ryckaert).*

Les cours d'eau étudiés ont été choisis de par leurs caractéristiques très diverses, qui sont résumées dans le tableau 2.1. Les sites se distinguent notamment par la taille du bassin versant et par les pressions anthropiques sur ces territoires : majoritairement agricoles pour la Canche, l'Yser et la partie amont de la Lys et, à l'inverse, urbaines et industrielles pour l'Escaut, le canal de l'Espierre et la partie aval de la Lys. Cette occupation des sols se reflète globalement dans l'évaluation de la qualité des eaux. D'après les données de l'Agence de

l'Eau Artois-Picardie, l'Yser présente une eau de mauvaise et très mauvaise qualité notamment du fait des fortes concentrations en phosphore, nitrates, ammonium et nitrites liées aux activités agricoles. Les cours d'eau de l'Espierre et de l'Escaut, ainsi que la Lys dans sa partie aval, présentent une qualité mauvaise à très mauvaise.

Tableau 2.1. *Tableau récapitulatif des principales caractéristiques des cours d'eau étudiés (AEAP : Agence de l'Eau Artois-Picardie).*

	Espierre	**Escaut**	**Lys**	**Yser**	**Canche**
Longueur (km)	8,4	350	195	78	95
Débit ($m^3.s^{-1}$)	1 (Wattrelos)	50 (Fr / Bel) 160 (Bel / Nl)	23 (Wervicq-sud)	3 (Nieuwport)	6 (Beutin)
Exutoire	Escaut	Mer du Nord	Escaut	Mer du Nord	Manche
Bassin versant (km^2)	56	22 000	3 900	1 100	1 274
Population (hab)	400 000	10 000 000	2 000 000	-	100 000
Principales agglomérations	Lille, Roubaix, Tourcoing	Valenciennes, Tournai, Gand, Anvers	Armentières, Courtrai, Gand	Esquelbelcq, Nieuwport	Montreuil, Etaples, Le Touquet
Principales activités anthropiques	Urbaines et industrielles	Urbaines et industrielles	Urbaines et industrielles	Agricole (> 80 %)	Agricole (> 80 %)
Milieu physique (source AEAP)	Artificiel	Significativement perturbé	Qualité moyenne	-	Globalement bon
Qualité des cours d'eau (source AEAP)	Très mauvaise	Passable à très mauvaise	Bonne (en amont) à très mauvaise	Mauvaise à très mauvaise	Bonne à passable

Les sites choisis sont également très divers par les aménagements subis en vue de faciliter les activités fluviales. L'Espierre est un canal artificiel qui n'était plus, au moment des prélèvements, ouvert à la navigation. L'Escaut (à Helkijn) est accessible aux embarcations jusqu'à un gabarit de 1500 tonnes. La navigation dans le bras de la Lys à Wervik, où les échantillons sédimentaires ont été prélevés, est limitée à des activités de plaisance. Pour les canaux de l'Escaut et de la Lys (partie aval), de nombreux aménagements (ouvrages, rectification du cours, curage, artificialisation des berges) ont été réalisés, conduisant à une dégradation parfois importante de la qualité physique du milieu. Dans l'embouchure de la Canche, des digues et des épis ont été implantés dans le but de réguler son cours. Des opérations de dragages sont régulièrement effectuées afin de faciliter la navigation dans le chenal, ceci de manière temporaire car l'envasement de l'estuaire se répète chaque fois un peu plus rapidement. En dehors des aménagements cités précédemment, les berges de la Canche sont dans l'ensemble faiblement perturbées. Le parcours de l'Yser dans la plaine des polders est totalement endigué afin de limiter les inondations tandis que, dans son estuaire, des écluses régulent l'évacuation des eaux vers la mer du Nord.

2.2. Prélèvements

2.2.1. Carottages sédimentaires dans les canaux

Les carottages sédimentaires effectués sur les sites d'Helkijn, de l'Espierre et de Wervik dans le cadre du programme INTERREG III - STARDUST ont été réalisés le 24 novembre, le 1er décembre et le 8 décembre de l'année 2005, respectivement. Pour chacun de ces sites, cinq carottes sédimentaires d'environ 30 cm de longueur et 10 cm de diamètre ont été prélevées par plongée (figure 2.6). Il a en effet semblé préférable d'effectuer les prélèvements par plongée plutôt qu'avec un carottier depuis la berge, afin d'éviter au maximum la perturbation du sédiment. Les carottages ont été réalisés sur une zone la plus restreinte possible afin de s'affranchir au maximum de l'hétérogénéité sédimentaire.

Trois carottes sédimentaires sont découpées en tranches sur le site et immédiatement après leur prélèvement, toujours dans le but de minimiser la perturbation des échantillons et notamment afin d'éviter le tassement des sédiments qui pourrait avoir lieu lors du transport. Ces carottes sont destinées à l'analyse des contaminants métalliques et organiques et à la mesure d'autres paramètres tels que le carbone organique et la distribution granulométrique dans la phase solide sédimentaire. Les deux autres carottes sédimentaires sont réservées aux mesures *in-situ* du potentiel, du pH et de l'oxygène dissous.

Figure 2.6. *Prélèvement des carottes sédimentaires par plongée (ici, site d'Helkijn) et photographie du carottier après prélèvement du sédiment.*

La figure 2.7 et le tableau 2.2 reprennent les différentes analyses effectuées sur les carottes sédimentaires, les modes opératoires étant détaillés par la suite. Les mesures de l'alcalinité et des concentrations en anions, en sulfures et éléments traces métalliques dans les eaux interstitielles ont été réalisées par Lesven (2008) dans le cadre du programme INTERREG III

- STARDUST. Les procédures analytiques seront donc rappelées brièvement dans les parties 2.3.1.2 et 2.4 de ce chapitre. Ces mesures constituent les données d'entrée de la modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques dont la méthodologie sera présentée dans le chapitre 4. Ce travail a été complété par une caractérisation de la phase solide sédimentaire : extractions séquentielles des éléments traces métalliques, détermination du carbone organique particulaire et de la distribution granulométrique et analyse minéralogique. L'analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques a été réalisée spécifiquement pour ce travail de thèse. Les procédures analytiques et notamment l'optimisation des conditions d'extraction de ces contaminants hydrophobes seront détaillées dans la partie 2.5 de ce chapitre.

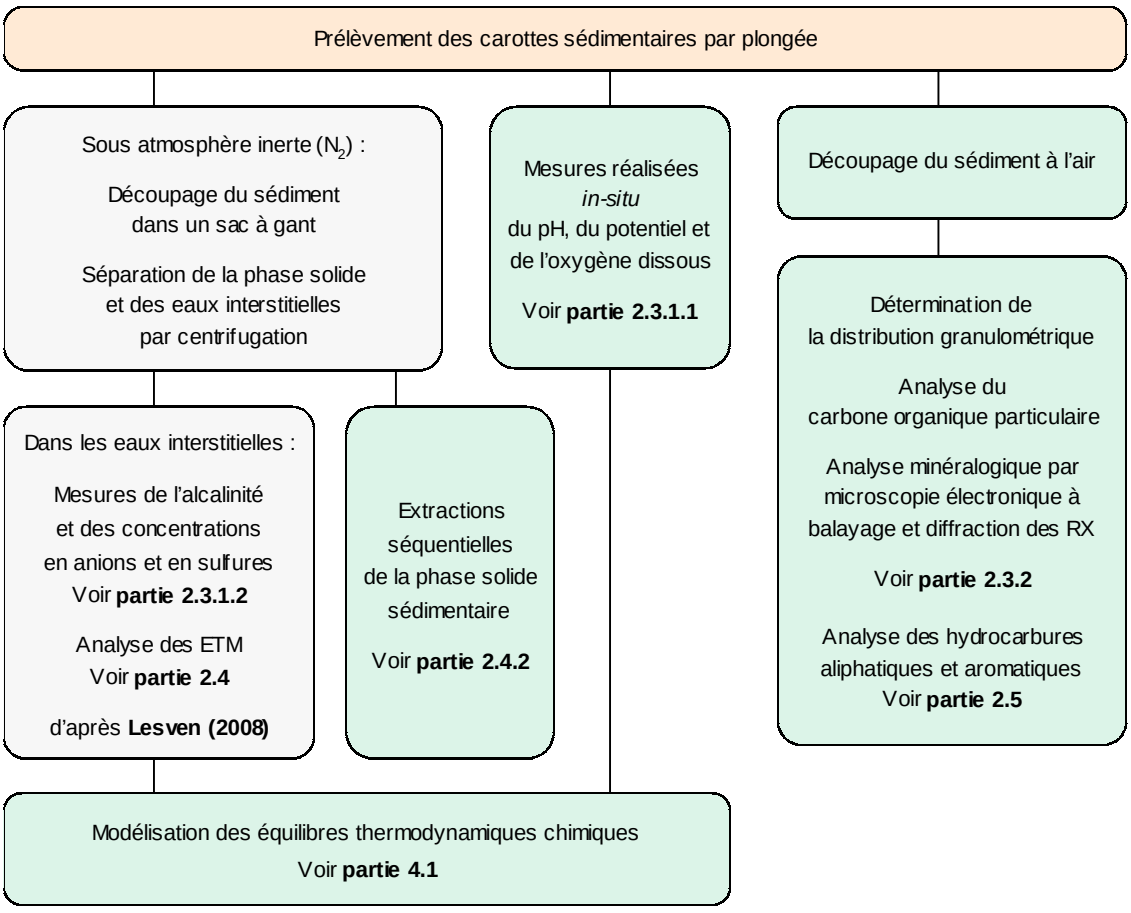

Figure 2.7. *Schéma général des analyses et mesures réalisées sur les carottes sédimentaires.*

2.2.2. Prélèvements des sédiments superficiels

Ces prélèvements ont été réalisés dans le cadre des programmes de recherche CPER Estuaires et INTERREG III - STARDUST. Les sédiments superficiels de la Canche ont été prélevés à marée basse le 15 juin 2005. Lors de cette campagne, 22 échantillons de sédiments de surface ont été prélevés, comprenant 4 échantillons en amont du fleuve et 9

échantillons sur chaque rive en remontant d'amont en aval. Ces échantillons correspondent aux cinq premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Les échantillons sédimentaires de l'Yser ont été prélevés les 8 et 9 novembre 2005 depuis une barge grâce à un système d'aspiration. Les 10 points de prélèvement correspondent à des stations de mesures de l'Agence de l'Eau Artois Picardie en France et de l'Agence Flamande de l'Environnement (VMM, Vlaamse Milieumaatschappij) en Belgique (Annexes, tableau A1). Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été analysés dans ces sédiments superficiels en vue d'établir une comparaison avec la contamination des sédiments prélevés à proximité de l'agglomération lilloise dans les cours d'eau de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys.

Tableau 2.2. *Tableau de synthèse des prélèvements et des analyses réalisées sur les différents sédiments (COD : carbone organique dissous, Corg : carbone organique particulaire, ETM : éléments traces métalliques).*

	Espierre	**Escaut**	**Lys**	**Yser**	**Canche**
Date	1/12/2005	24/11/2005	8/12/2005	8 et 9/11/2005	15/06/2005
Type de sédiment	Carottes sédimentaires			Sédiments superficiels	
Moyens de prélèvement	Par plongée			Aspiration	Manuel
Nombre d'échantillons	11	12	14	10	22
pH, potentiel rédox et O_2 mesurés in situ	X	X	X		
Anions, cations et COD dans les eaux interstitielles	X	X	X		
Corg et granulométrie de la phase solide sédimentaire	X	X	X	X	X
Analyse des HAP et des *n*-alcanes dans les sédiments	X	X	X	X	X
Analyse des ETM dans les eaux interstitielles et les sédiments	X	X	X		
Modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques	X	X	X		

2.3. Paramètres généraux

2.3.1. Paramètres mesurés dans les eaux interstitielles

2.3.1.1. Mesures in-situ du pH, du potentiel d'oxydo-réduction et de l'oxygène dissous

Sur le terrain, le pH et le potentiel rédox ont été mesurés directement dans le sédiment en insérant des électrodes spécifiques à travers des trous préalablement percés dans le tube de carottage (figure 2.8 a). Ces trous, situés à intervalle régulier tous les cm, sont recouverts d'une bande adhésive lors de la collecte du sédiment. Les mesures du potentiel rédox et du pH ont été réalisées en utilisant respectivement une électrode combinée de pH (Ingold) et une électrode combinée de platine (Mettler Toledo / Pt 4800), la référence étant dans les deux cas une électrode Ag/AgCl.

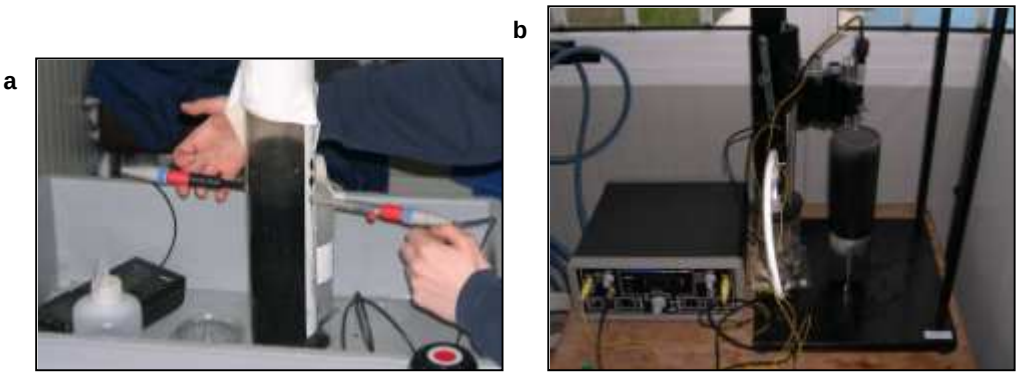

Figure 2.8. *Mesures du potentiel, du pH (a) et de l'oxygène dissous (b).*

L'oxygène dissous est mesuré à l'interface eau-sédiment à l'aide d'une microélectrode de type Clark (diamètre 500 µm, Unisense) connectée à un pico-ampéromètre de haute sensibilité (PA 2000, Unisense). Les profils sont réalisés à une échelle sub-millimétrique grâce à un micro-manipulateur (figure 2.8 b). Les profils du pH, du potentiel et de l'oxygène dissous sont présentés en annexes (figure A1).

2.3.1.2. Mesures réalisées au laboratoire dans les eaux interstitielles

Anions – L'analyse qualitative et quantitative des ions nitrates, phosphates, sulfates et chlorures est réalisée par chromatographie anionique grâce à un appareil Dionex muni d'une colonne Analytical ion pack AS18 (longueur 250 mm, diamètre interne 4 mm). La colonne est constituée d'une résine échangeuse d'ions chargée positivement. Les anions présents dans l'échantillon d'eau interstitielle sont entraînés à travers la colonne par une phase mobile (solution basique de KOH). Une fois séparés, les ions sont détectés par une cellule

conductimétrique. Les limites de quantification sont estimées à 10 µmol.L^{-1} pour les nitrates, les sulfates et les phosphates et à 5 µmol.L^{-1} pour les chlorures.

Alcalinité – L'alcalinité (ou réserve alcaline) se définit comme la quantité d'acide fort qu'il faut ajouter à un échantillon afin de neutraliser l'ensemble des bases présentes. L'alcalinité est mesurée dans les eaux interstitielles par dosage potentiométrique grâce à un titrateur automatique (736 GP Titrino, Metrohm) (Lesven, 2008). Dans les eaux douces concernées par notre étude, les hydrogénocarbonates sont très majoritaires devant d'autres bases telles que les silicates ou les phosphates. L'alcalinité sera donc considérée comme représentant la concentration en ions HCO_3^-.

Sulfures dissous – Les sulfures dissous ont été mesurés dans les eaux interstitielles par redissolution cathodique à l'aide d'un potentiostat µAutolab II et d'un stand de mesure Metrohm (IME 663). Les électrodes utilisées sont les suivantes : électrode de travail à goutte de mercure pendante, électrode de référence Ag/AgCl et électrode auxiliaire de platine (Lesven, 2008).

Carbone organique dissous – Les échantillons d'eaux interstitielles ont été obtenus après centrifugation du sédiment puis filtration sur filtre en fibre de verre préalablement calcinés (Whatman GF/F ; 0,8 µm). Ces deux étapes ont été réalisées en sac à gants sous atmosphère inerte de diazote. L'analyse du carbone organique dissous (COD) a été effectuée à l'INRA d'Arras à l'aide d'un appareil Formacs (Skalar). L'ajout d'acide phosphorique dilué sous fluide d'azote permet dans un premier temps d'éliminer le carbone inorganique (H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}). Dans un deuxième temps, le carbone organique est oxydé à 950°C sur un catalyseur à base d'oxyde de cobalt et le dioxyde de carbone formé est mesuré à l'aide d'un détecteur infrarouge. Les profils obtenus dans la colonne d'eau et les eaux interstitielles des carottes sédimentaires (Espierre, Escaut et Lys) sont présentés en annexes (figure A1).

2.3.2. Caractérisation de la phase solide sédimentaire

2.3.2.1. Carbone organique particulaire

Le carbone organique sédimentaire (Corg) est mesuré grâce à un analyseur élémentaire CHNS-932 (LECO) dont le principe repose sur une combustion complète de la matière carbonée à une température de 900°C et en présence de dioxygène pur. Le dioxyde de carbone formé est détecté par une cellule infrarouge à une longueur d'onde λ = 4,3 µm. Les échantillons de sédiment ont été séchés à température ambiante jusqu'à obtenir un poids constant, puis broyés et tamisés à 1 mm. Le carbone total a été mesuré sur la fraction inférieure à 1 mm après tamisage. Les échantillons de sédiment ont ensuite subi une

calcination à 450°C pendant 12 heures afin d'éliminer le carbone organique (Ouddane *et al.*, 2001). Le carbone organique particulaire est calculé par différence entre les mesures du carbone total et du carbone minéral. Les échantillons ont été analysés en triplicat et la calibration a été effectuée grâce à des quantités connues de cystéine ($C_3H_7O_2NS$). La limite de détection est établie à 0,01 mg de carbone par gramme de sédiment sec. Les taux de carbone organique seront par la suite exprimés en fraction de masse relative en %.

2.3.2.2. Granulométrie

La distribution granulométrique a été déterminée sur les sédiments humides grâce à un granulomètre laser Malvern Mastersizer 2000. Au cours de la mesure, les particules sédimentaires passent au travers du faisceau focalisé d'un laser hélium / néon. Ces particules provoquent une diffusion et une diffraction de la lumière sous un angle qui est fonction de leur diamètre. Une série de détecteurs photosensibles mesure l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle et permet ainsi de calculer la taille des particules, dans une gamme comprise entre 0,02 et 2000 µm.

2.3.2.3. Diffraction des rayons-X

L'analyse minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur la fraction totale de certains des échantillons sédimentaires. Ces analyses ont été effectuées grâce à un diffractomètre Philips Pw 1710 travaillant à une vitesse de scan de 1° toutes les deux minutes avec des pas de mesure de 0,02° et utilisant la r adiation Kα du cuivre (filtré avec le nickel). Les diffractogrammes obtenus permettent de mettre en évidence la présence des minéraux et formes cristallines prédominants dans les échantillons sédimentaires, tels que le quartz, les argiles, les feldspaths ou la calcite.

2.3.2.4. Microscopie électronique à balayage

Afin de compléter les analyses réalisées par diffraction des rayons X, d'autres observations ont été effectuées au service commun de Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (ESEM, environmental scanning electron microscope). L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage Quanta 200 (société FEI) qui permet de travailler en mode conventionnel (vide poussé de 10^{-4} Pa) mais également en mode environnemental, c'est à dire sous une pression de vide partiel (2600 Pa) en atmosphère gazeuse (vapeur d'eau).

Au préalable, une préparation de nos échantillons sédimentaires a été nécessaire afin d'éliminer les fractions carbonatées et argileuses qui constituent les phases prédominantes de nos sédiments. Ainsi, les sédiments ont été décarbonatés par l'action d'une solution

molaire d'acide chlorhydrique. Les particules les plus denses du sédiment ont ensuite été séparées par agitation puis décantation dans une solution de bromoforme (masse volumique = 2,89 $g.cm^{-3}$ à 25°C). Les grains de minéraux lourds ainsi isolés sont simplement déposés sur un support en aluminium. En mode environnemental, la vapeur d'eau présente dans la chambre évite en effet l'accumulation de charges électriques sur la surface non conductrice des particules sédimentaires et permet donc de s'affranchir d'une métallisation des échantillons. Des lames minces, polies et métallisées au carbone, ont également été réalisées à partir des fractions totales, décarbonatées et des minéraux lourds en vue de l'analyse en mode conventionnel d'une sélection d'échantillon.

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons générés par un filament de tungstène. L'interaction entre l'échantillon et ce faisceau incident entraîne l'émission de différentes particules et rayonnements qui, une fois recueillis par des détecteurs spécifiques, apportent différentes informations sur la matière constituant l'échantillon. Ainsi, la topographie de la surface de l'échantillon est reconstituée à partir des électrons secondaires arrachés à la surface par interaction avec les électrons incidents. Les électrons incidents peuvent également être rétrodiffusés par interaction élastique avec le noyau des atomes. L'intensité de la rétrodiffusion dépendant du numéro atomique, ces électrons permettent de recréer, par contraste, une image de composition de l'échantillon. Enfin, la désexcitation d'un atome ionisé entraîne l'émission de rayons X dont les raies caractéristiques permettent l'identification de la nature chimique de l'atome. Dans notre cas, le MEB ESEM est équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS Xflash 3001, QuanTax QX2 ROENTEC) qui permet la détection et l'analyse semi-quantitative des éléments compris entre le béryllium et l'americium. C'est à partir de l'ensemble de ces informations que peuvent être réalisées des cartographies élémentaires des échantillons sédimentaires. Le volume analysé est d'environ 1 μm^3.

2.4. Analyse des éléments traces métalliques

Afin d'éviter toute contamination, l'ensemble du matériel est préalablement nettoyé à l'acide nitrique dilué puis rincé plusieurs fois à l'eau Milli-Q. Les acides et produits chimiques utilisés sont compatibles avec l'analyse de trace.

2.4.1. Echantillonnage des eaux interstitielles par centrifugation et par sonde DGT

Il est important de souligner que les analyses réalisées dans les eaux interstitielles nécessitent de préserver l'anoxie instaurée dans les sédiments par l'activité bactérienne. Les manipulations (découpage, centrifugation) sont donc réalisées en présence d'un gaz inerte (diazote). La présence d'oxygène peut en effet entraîner une modification des équilibres et notamment l'oxydation des sulfures et la précipitation d'oxydes de fer et de manganèse et donc la dissolution ou la coprécipation des éléments traces métalliques qui leur sont associés.

Immédiatement après leur prélèvement, les carottes sédimentaires sont sectionnées en tranches de 2 cm d'épaisseur sous atmosphère inerte grâce à une table à découper surmontée d'un sac à gant rempli de diazote. Les sédiments sont placés dans des godets de centrifugation préalablement purgés à l'azote. De retour au laboratoire, les sédiments sont centrifugés à 3000 rotations par minutes pendant 20 minutes. L'eau interstitielle ainsi recueillie est acidifiée par ajout d'acide nitrique concentré et est conservée au congélateur à –18°C dans l'attente des analyses subséquentes (anions, alcalinité, sulfures dissous et éléments traces métalliques). Ces mesures, réalisées au laboratoire Géosystèmes de l'Université Lille 1 par Lesven (2008), ont été intégrées dans les calculs de modélisation des équilibres thermodynamiques (Chapitre 4).

En parallèle des prélèvements de carottes sédimentaires, des sondes DGT (diffusive gradients in thin films) ont été déployées dans le sédiment pendant 24 heures par L. Lesven (Laboratoire Géosystèmes, Lille) et Y. Gao (Laboratoire ANCH, Bruxelles). Cette technique, développée par Davison et Zhang (1994), repose sur le principe d'une diffusion dans un gel des espèces présentes dans les eaux interstitielles, suivie par leur complexation sur une résine Chelex. Après leur déploiement, les sondes DGT sont découpées tous les 5 mm puis éluées dans une solution d'acide nitrique molaire suprapur. Par rapport à la technique traditionnelle d'échantillonnage par centrifugation, les DGT permettent de déterminer à une échelle quasi-millimétrique les concentrations en espèces métalliques dites labiles (ions métalliques libres, complexes inorganiques et certains complexes organiques) dans les eaux interstitielles. Il faut cependant souligner que ceci n'est possible que si le relargage des métaux depuis les particules se fait suffisamment rapidement pour compenser la diminution

en ETM dissous à proximité de la sonde. Les concentrations métalliques déterminées à partir des prélèvements DGT ont été comparées dans le Chapitre 4 aux résultats obtenus par modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques.

2.4.2. Extractions séquentielles de la phase solide sédimentaire

Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 1, la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) sont fortement influencées par la nature des formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent. Il apparaît donc préférable de déterminer les concentrations de ces différentes espèces plutôt que les concentrations totales d'un élément métallique. Ceci semble cependant difficile voire même impossible, dans un milieu aussi complexe que le sédiment. Des protocoles d'extractions séquentielles ont donc été mis au point afin de déterminer non pas la spéciation précise des ETM mais leur appartenance à certaines fractions représentant une forme générale de liaison (Quevauvillier *et al.*, 1996).

Ainsi, le protocole d'extraction utilisé dans notre cas consiste en des attaques successives du matériel sédimentaire par des réactifs de plus en plus agressifs et permet d'évaluer les concentrations en métaux dans des fractions attribuées aux phases carbonate, oxyde, organique et résiduelle. La procédure utilisée a été établie par le BCR [Bureau Communautaire européen de Référence, Quevauvillier *et al.* (1996)] et affinée par la suite par Rauret *et al.* (2000). Les extractions séquentielles ont été réalisées sur sédiment humide, non tamisé et conservé sous azote au congélateur afin d'éviter l'oxydation d'une partie des sulfures et des oxydes de fer et de manganèse et donc une possible modification de la réactivité des éléments métalliques vis-à-vis des oxydants successifs (Billon, 2001). Dans le même but, les solutions utilisées pour les première et deuxième étapes ont été désoxygénées par bullage de diazote. Pour ces étapes, le traitement des échantillons (pesée, attaque et centrifugation) est donc également réalisé sous diazote. Les échantillons de sédiment (environ 1 g) sont placés dans des tubes à centrifugation en téflon et subissent la succession d'attaques présentée ci-dessous (Rauret *et al.*, 2000) :

Etape 1 : fraction échangeable / carbonates - L'attaque est réalisée pendant 16 heures à température ambiante à l'aide d'une solution d'acide acétique (0,11 mol.L^{-1}) et sous constante agitation. L'extrait est séparé de la fraction solide par centrifugation à 3000 rotations par minutes pendant 20 minutes. La partie surnageante est filtrée (0,45 µm, acétate de cellulose) et conservée à 4°C dans l'attente de l'ana lyse. Cette première fraction contient essentiellement les métaux associés aux carbonates.

Etape 2 : fraction oxyde - Le résidu de la première extraction est attaqué pendant 16 heures à température ambiante et sous agitation à l'aide d'une solution de chlorure d'hydroxylamine (0,5 mol.L^{-1}). Initialement définie comme la fraction correspondant aux oxydes de fer et de manganèse, cette fraction comprend également les sulfures fraîchement précipités de type AVS (Billon, 2001). La récupération de l'extrait s'effectue dans les mêmes conditions qu'au cours de la première étape.

Etape 3 : fraction organique et sulfure – L'attaque du résidu de la seconde étape s'effectue à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène stabilisée à pH 2-3 (8,8 mol.L^{-1}) pendant une heure à température ambiante puis pendant une heure à 85°C. Le volume de la solution est ensuite réduit jusqu'à environ 3 mL avant l'ajout d'un second volume de peroxyde d'hydrogène. L'attaque se poursuit pendant une heure à 85°C et le volume de la solution est réduit jusqu'à environ 1 mL. Une solution d'acétate d'ammonium (1,0 mol.L^{-1}, pH ajusté à 2 par ajout d'une solution d'acide nitrique concentré) est ensuite ajoutée au résidu qui est mis sous agitation pendant 16 heures à température ambiante. La récupération de l'extrait s'effectue dans les mêmes conditions que pour la première étape. Cette troisième étape permet d'extraire les métaux liés à la matière organique et aux sulfures plus réfractaires comme les CRS.

Etape 4 : fraction résiduelle – Cette quatrième fraction inclut principalement les métaux liés aux aluminosilicates (argiles) et aux silicates. L'attaque est effectuée à 140°C pendant 48 heures à l'aide de 10 mL d'acide fluorhydrique et de 5 mL d'acide nitrique. Après évaporation de l'acide, la minéralisation du résidu se poursuit à 120°C avec de l'eau régale (6 mL d'acide chlorhydrique et 2 mL d'acide nitrique concentrés). Les métaux appartenant à la fraction résiduelle sont ensuite récupérés et les parois du tube sont rincées à l'eau Milli-Q.

Les solutions récupérées lors de chaque étape sont ensuite analysées par ICP-AES et ICP-MS suivant les procédures présentées en partie 2.4.3. Les solutions de calibration sont préparées à partir des solutions correspondant à chacune des étapes afin de tenir compte d'éventuels effets de matrice. Pour valider la méthode d'extraction, le sédiment standard CRM 601 a été extrait en duplicat suivant la même procédure que nos échantillons de sédiment. Même si le sédiment standard CRM 601 est conditionné d'une manière différente de nos échantillons (c'est à dire sans tenir compte des problèmes d'oxydation en contact avec l'air), les résultats obtenus sont dans l'ensemble compris dans la plage de confiance présentée par Rauret *et al.* (2000) pour Cd, Cu, Ni, Pb et Zn (tableau 2.3) et montrent une bonne reproductibilité des manipulations. Les blancs effectués au cours de ces expériences n'ont dans l'ensemble pas montré de niveaux détectables en éléments traces métalliques.

Tableau 2.3. *Résultats obtenus pour les trois premières étapes de d'extraction séquentielle du sédiment certifié CRM 601 et comparaison avec les concentrations présentées par Rauret et al. (2000).*

Etape	Concentrations en $mg.kg^{-1}$	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1	Rauret *et al.* (2000)	4,45 ± 0,67	10,5 ± 0,8	7,82 ± 0,84	2,28 ± 1,17	261 ± 13
	Valeurs obtenues	4,19 ± 0,09	11,2 ± 0,1	6,58 ± 0,53	2,02 ± 0,03	243 ± 3
2	Rauret *et al.* (2000)	3,95 ± 0,53	72,8 ± 4,9	10,6 ± 1,3	205 ± 11	266 ± 17
	Valeurs obtenues	4,73 ± 0,22	74,9 ± 2,1	13,6 ± 0,5	198 ± 6	289 ± 9
3	Rauret *et al.* (2000)	1,91 ± 1,43	78,6 ± 8,9	6,04 ± 1,25	19,7 ± 5,8	106 ± 11
	Valeurs obtenues	2,58 ± 0,48	66,2 ± 29,7	6,06 ± 2,34	22,3 ± 9,0	110 ± 34

2.4.3. Analyse par spectroscopie d'émission atomique

Suivant la gamme de concentration, les eaux interstitielles échantillonnées par centrifugation du sédiment ou par sonde DGT ainsi que les solutions obtenues par l'attaque séquentielle de la phase solide sédimentaire sont analysées par ICP-AES ou ICP-MS.

ICP-AES – L'appareil utilisé est un spectromètre d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP) Vista Pro à visée axiale (Varian). Cette technique d'analyse repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge).

ICP-MS – Cet appareil (modèle Thermo Optek X7 series) présente des limites de détection inférieures d'un facteur 40 à 1000 suivant l'élément métallique par rapport à l'ICP-AES. Les ions formés dans le plasma d'argon sont ici séparés suivant leur rapport masse / charge grâce à un spectromètre de masse quadripôlaire puis détectés par un multiplicateur d'électrons à dynodes.

2.5. Analyse des contaminants organiques

2.5.1. Préparation du matériel et des échantillons

Immédiatement après le prélèvement et dans l'attente de l'analyse, les tranches de sédiments sont stockées au congélateur dans des barquettes en aluminium. Avant extraction, les sédiments sont séchés à température ambiante, broyés et tamisés à 1 mm. Le broyage permet d'homogénéiser l'échantillon mais également d'améliorer les rendements d'extraction en augmentant la surface de contact entre les particules et le solvant organique (Jeanneau, 2007). Seule la fraction inférieure à 1 mm est analysée. La figure 2.9 présente les différentes étapes de la procédure mise en œuvre pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans une matrice sédimentaire.

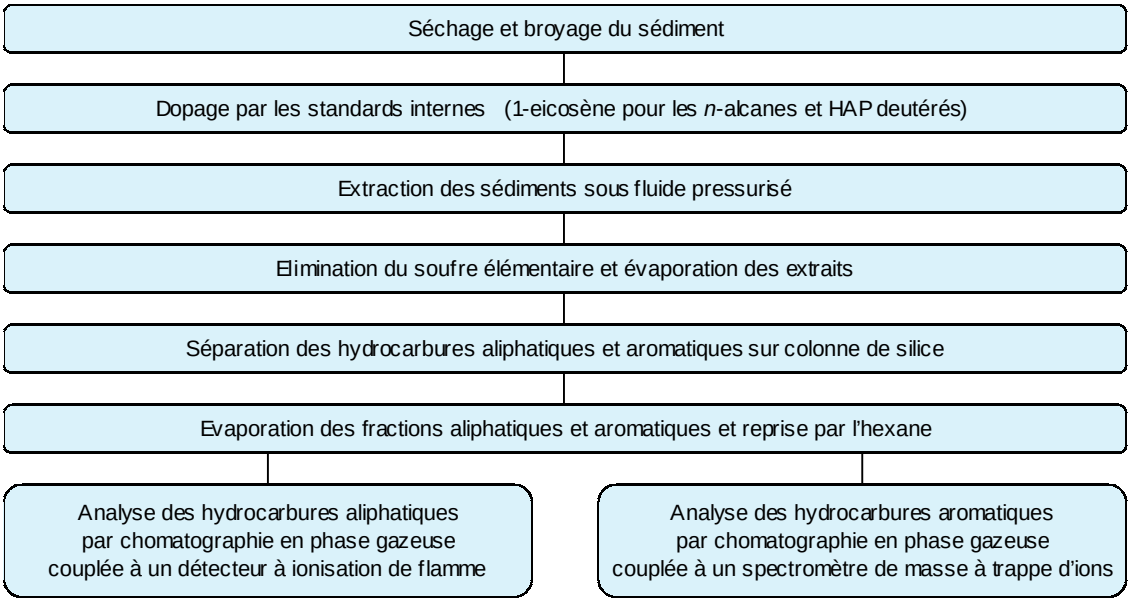

Figure 2.9. *Schéma général de la méthodologie employée pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.*

Une attention toute particulière doit être portée lors de l'ensemble de la procédure (échantillonnage, conditionnement, conservation et analyse) afin d'éviter une contamination des échantillons. Ainsi, le contact des échantillons avec des matériaux plastiques ou des graisses doit être absolument évité et le matériel utilisé est constitué de verre, de téflon, d'aluminium ou d'acier inoxydable. Les barquettes en aluminium servant au stockage sont préalablement calcinées au four à 450 °C pendant 16 heures. Avant utilisation, la verrerie est systématiquement nettoyée pendant 24 heures à l'aide d'un mélange oxydant préparé à partir d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potassium. La verrerie est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'eau de qualité Milli-Q puis à l'acétone. L'ensemble des

produits chimiques sont compatibles avec l'analyse de composés présents à l'état de trace et les solvants utilisés sont de classe HPLC.

2.5.2. Extraction des hydrocarbures : principe et optimisation des paramètres

L'extraction des contaminants organiques hydrophobes de la matrice sédimentaire s'effectue traditionnellement grâce aux ultrasons ou à l'aide d'un appareillage Soxhlet. Ces techniques présentent cependant les inconvénients d'une consommation importante de solvant et d'un temps d'extraction relativement long. Afin de remédier à ces désavantages et d'améliorer le rendement des extractions, d'autres techniques ont été développées, comme l'extraction assistée par micro-ondes et l'extraction sous fluide pressurisé. C'est cette dernière technique qui a été utilisée dans notre cas. Une étude préliminaire a donc été réalisée afin d'optimiser les paramètres de l'extraction sous fluide pressurisé et de comparer cette technique aux autres protocoles d'extraction utilisés précédemment au laboratoire.

2.5.2.1. Principe de fonctionnement de l'extraction sous fluide pressurisé

Cette procédure permet d'accélérer l'extraction des composés hydrophobes d'une matrice solide, telle que les sédiments, en utilisant un solvant ou un mélange de solvant porté à une température élevée (température ambiante jusqu'à 200°C). Une pression élevée (comprise entre 3,5 et 20,7 MPa) est appliquée à l'intérieur de la cellule métallique contenant l'échantillon afin de maintenir le solvant à l'état liquide. L'appareil utilisé dans notre cas est un extracteur Dionex ASE 200 (accelerated solvent extractor, figure 2.10).

Le protocole d'extraction correspond à une succession automatisée et programmable d'étapes. Dans un premier temps, la cellule d'extraction est chargée dans le four puis remplie avec le solvant ou le mélange de solvants choisi. La cellule est chauffée et mise sous pression pendant une durée permettant d'atteindre un équilibre thermique. La phase d'extraction proprement dite se déroule ensuite lors du cycle statique d'une durée de 5 minutes. A l'issue de ce cycle, la solution extraite est recueillie dans un flacon de collection (vial). Le flush, qui correspond au volume de solvant servant au rinçage de la cellule, est également recueilli dans le vial de collection. Ce volume de flush est exprimé par la suite en pourcent du volume total de la cellule. La cellule est ensuite déchargée et le système est remis à pression atmosphérique et rincé avant l'échantillon suivant.

Les cellules d'extraction sont remplies en suivant les recommandations du fournisseur et le protocole décrit par Tronczynski *et al.* (2005) (figure 2.10). Un filtre en fibre de verre est placé dans la partie inférieure de la cellule afin de protéger le fritté et d'éviter le passage de grains de sédiment qui pourraient colmater les tubulures. Une masse de sulfate de sodium anhydre d'environ 1 g est ajouté dans le fond de la cellule afin d'éliminer les traces

éventuelles d'eau. Le sédiment (environ 10 g) préalablement additionné des standards internes est ajouté et les cellules sont éventuellement complétées avec des billes de verre afin d'éviter un volume mort dans la partie supérieure de la cellule. Les filtres, le sulfate de sodium et les billes de verre sont précédemment passés au four à 450°C pendant 16 heures afin d'éviter toute contamination organique. Après extraction, les cellules sont démontées, rincées à l'eau milli-Q et nettoyées dans une cuve à ultrasons grâce à un mélange acétone / dichlorométhane (DCM) pendant environ 10 minutes. Avant utilisation, les cellules sont remontées et subissent un nettoyage grâce à l'extracteur en utilisant les paramètres suivants : solvant méthanol / DCM (1/1, v/v), 100°C, 1 0 MPa, cycle statique de 5 minutes, flush de 50% (Tronczynski *et al.*, 2005).

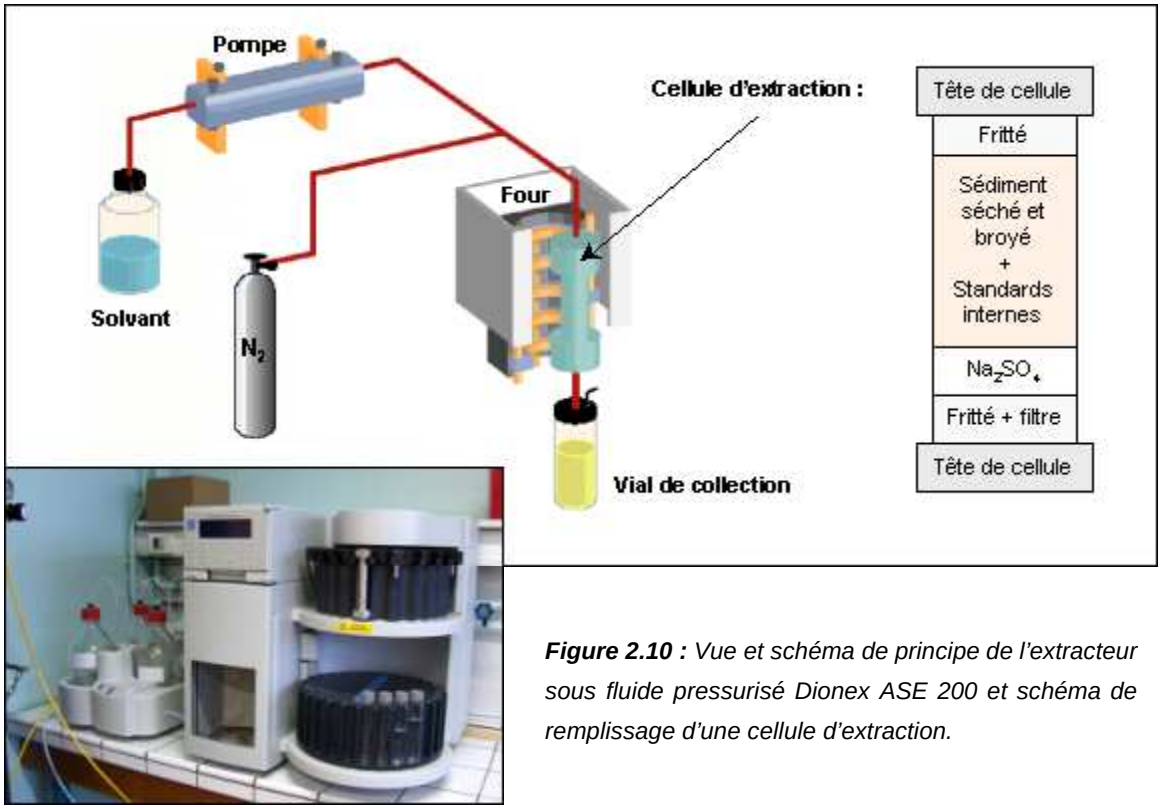

Figure 2.10 : *Vue et schéma de principe de l'extracteur sous fluide pressurisé Dionex ASE 200 et schéma de remplissage d'une cellule d'extraction.*

2.5.2.2. Optimisation des paramètres d'extraction

Un **plan d'expériences complet 2^k** a été utilisé afin d'optimiser les conditions d'extraction des HAP est des *n*-alcanes (Schimmerling *et al.*, 1998). L'optimisation a été réalisée à partir d'un sédiment superficiel prélevé dans La Lys à Warneton (5 km en amont de Wervik).

Choix des facteurs influents et construction de la matrice expérimentale - Une étude bibliographique a été menée au préalable afin de déterminer les conditions d'extraction les plus communément utilisées et d'évaluer les paramètres pouvant influencer le plus la qualité de l'extraction. Les quatre paramètres suivants, nommés **facteurs**, ont été sélectionnés pour l'optimisation : la température et la pression d'extraction, le pourcentage de flush et le type

de solvant. Un plan d'expérience complet 2^4 a été réalisé à partir des conditions rencontrées le plus souvent dans la littérature. Le temps d'extraction a été fixé à deux cycles statiques de 5 minutes. Les facteurs sélectionnés peuvent prendre deux valeurs aussi appelées **niveaux** –1 et +1 (tableau 2.4). Une matrice expérimentale comprenant 2^4, c'est à dire 16 méthodes d'extraction différentes a été construite (tableau 2.5). Après extraction, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été analysés en suivant le protocole présenté dans les parties 2.5.3 et 2.5.4.

Tableau 2.4. *Facteurs et niveaux utilisés pour l'optimisation des paramètres d'extraction.*

Facteur Xi	**X1** : Température	**X2** : Pression	**X3** : Flush	**X4** : Solvant
Niveau **-1**	100 ℃	10 MPa	60 %	A : hexane / acetone (1/1, v/v)
Niveau **+1**	150 ℃	14 Mpa	100 %	B : DCM / acetone (1/1, v/v)

Résultats obtenus pour l'efficacité globale de l'extraction – L'efficacité de l'extraction a tout d'abord été évaluée d'un point de vue purement quantitatif en examinant les concentrations totales en HAP et en *n*-alcanes extraites. Les méthodes 4 et 6 sont les plus efficaces pour extraire respectivement les HAP et les *n*-alcanes (tableau 2.5). Ces deux méthodes utilisent une température d'extraction de 150℃ et un mélange de solvants hexane / acétone (1/1, v/v) mais une pression et un pourcentage de flush différents.

Tableau 2.5. *Matrice expérimentale des 16 méthodes d'extraction et des résultats obtenus pour les concentrations totales en HAP et en n-alcanes, exprimées en % par rapport aux quantités extraites par les méthodes 4 et 6 respectivement.*

Méthode	Temperature en ℃	Pression en MPa	Flush en %	Solvant	ΣHAP en % vs méthode 4	Σalcanes en % vs méthode 6
1	100	10	60	A	58,5	74,5
2	150	10	60	A	73,3	75,3
3	100	14	60	A	66,0	63,9
4	150	14	60	A	**100,0**	66,3
5	100	10	100	A	54,3	69,2
6	150	10	100	A	66,8	**100,0**
7	100	14	100	A	69,2	68,7
8	150	14	100	A	63,7	66,0
9	100	10	60	B	35,9	67,9
10	150	10	60	B	67,4	97,6
11	100	14	60	B	70,3	70,0
12	150	14	60	B	82,6	29,4
13	100	10	100	B	62,7	62,6
14	150	10	100	B	68,5	19,6
15	100	14	100	B	69,4	36,3
16	150	14	100	B	70,0	69,2

D'un point de vue qualitatif, le protocole d'extraction doit permettre d'extraire l'ensemble des HAP ou des *n*-alcanes avec la même efficacité. Pour les HAP, les meilleurs rendements sont obtenus avec la méthode 4, quelle que soit la classe d'aromaticité.

Etude des effets et choix des conditions optimales d'extraction – Il est également important d'évaluer les effets d'interaction entre les facteurs. L'**effet** d'un facteur X sur le résultat de l'extraction correspond à la variation de ce résultat consécutive à un changement de niveau de X (Schimmerling *et al.*, 1998). Par définition, deux facteurs Xi et Xj sont en interaction si les effets de Xi et Xj sont couplés, c'est à dire si les effets de l'un dépendent du niveau de l'autre et inversement (Schimmerling *et al.*, 1998). Les effets principaux (**bi**) et les effets d'interaction entre facteurs (**bij**) ont été calculés pour les HAP et les *n*-alcanes à partir de l'équation 2.1 :

$$b = (X^t \cdot X)^{-1} \cdot X^t \cdot Y \qquad \textbf{2.1}$$

avec : - **b**, le vecteur colonne des effets,

- **X**, la matrice expérimentale comprenant les 16 expériences et les niveaux (-1 et +1) correspondant à chaque facteur,

- $\mathbf{X^t}$, la matrice transposée de X,

- **Y**, la matrice des résultats pour les HAP et pour les *n*-alcanes.

Une valeur positive ou négative de l'effet principal signifie que le facteur correspondant doit être fixé respectivement au niveau +1 ou au niveau –1 afin d'améliorer l'efficacité de l'extraction. Plus la valeur de l'effet est importante, plus son influence sur le rendement de l'extraction est élevée.

La température et la pression apparaissent comme les facteurs les plus influents pour l'extraction des HAP tandis que l'extraction des *n*-alcanes est davantage affectée par la pression, le type de solvant et le pourcentage de flush (figure 2.11). Dans le cas des HAP, l'étude des effets principaux et des effets d'interaction aboutit aux mêmes conclusions, c'est à dire que les facteurs doivent être fixés aux niveaux suivants : X1 = +1, X2 = +1, X3 = -1 et X4 = -1. Un compromis a donc du être trouvé entre les différentes conditions optimales propres à l'extraction de chaque famille de composés hydrophobes. Un pourcentage de flush de 60 % a été choisi afin de limiter les risques de débordement du vial de collection.

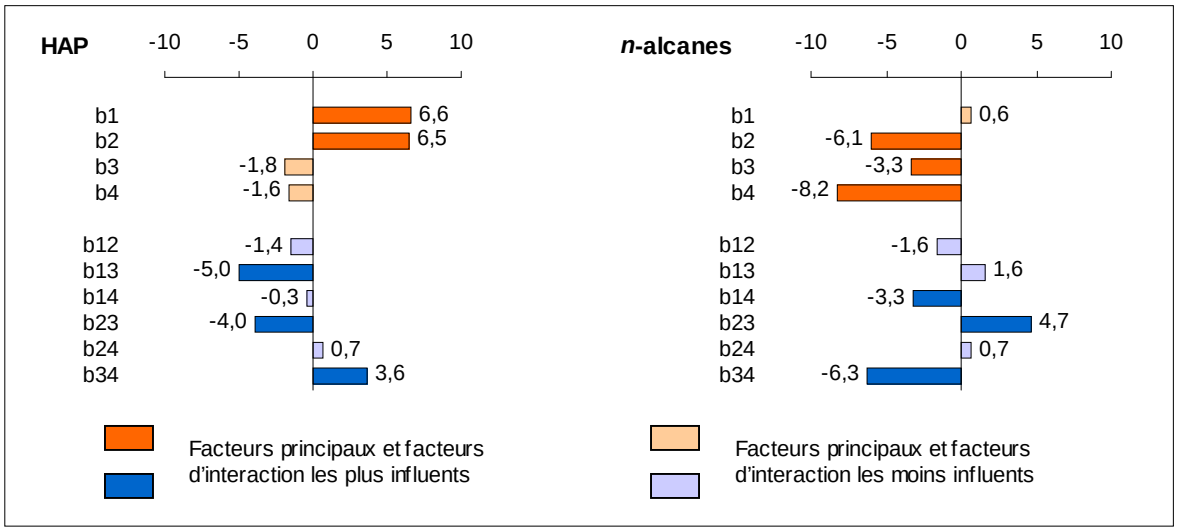

Figure 2.11. *Effets principaux (bi) et effets d'interaction entre les facteurs (bij) obtenus dans le cas des HAP et des n-alcanes.*

Les conditions d'extraction retenues pour l'extraction des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques sont rassemblées dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. *Conditions retenues pour l'extraction des HAP et des n-alcanes.*

Facteurs	Niveaux retenus
Température	150 °C
Pression	14 Mpa
Flush	60 %
Solvant	hexane / acetone (1/1, v/v)

2.5.2.3. Comparaison avec les autres techniques d'extraction

La procédure d'extraction sous fluide pressurisé précédemment optimisée a été comparée avec les autres procédures d'extraction utilisées auparavant au laboratoire : extraction assistée par micro-ondes (Soxwave, Prolabo), extraction Soxhlet et extraction par ultrasons. Les extractions, réalisées en triplicat sur une prise d'essai du sédiment, ont permis d'évaluer la reproductibilité de chaque procédure.

Résultats obtenus pour les HAP – L'extraction ASE permet d'obtenir le meilleur compromis entre rendement de l'extraction et reproductibilité, avec une concentration totale en HAP extraite de 5,7 ± 0,4 $mg.kg^{-1}$ (figure 2.12).

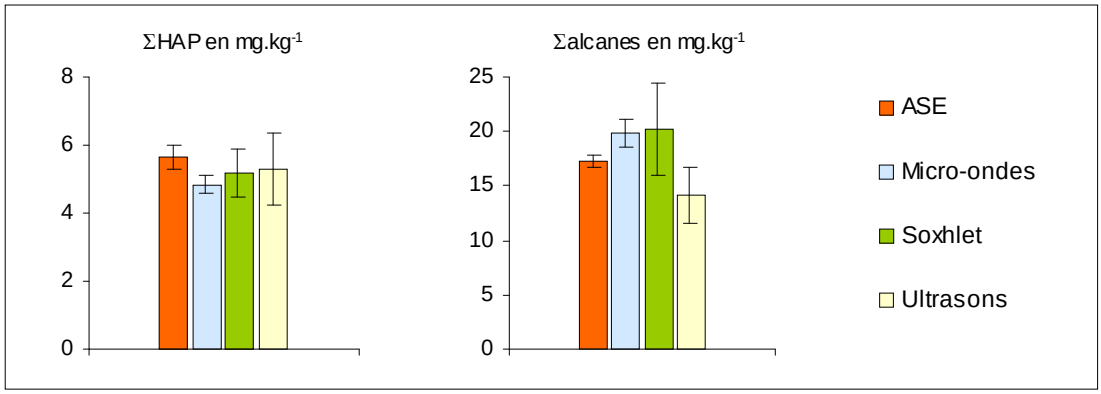

Figure 2.12. *Concentrations totales de HAP et de n-alcanes extraites exprimées en mg.kg^{-1} poids sec en fonction de la méthode d'extraction (n = 3).*

Les distributions relatives des HAP étudiés sont similaires pour les quatre méthodes d'extraction, à l'exception des ultrasons qui sont plus efficaces dans le cas de l'acenaphtène (Ace) et du fluorène (F) mais dont le rendement est plus faible pour l'ensemble des autres HAP (figure 2.13). Les extractions par Soxhlet (5,2 ± 0,7 mg.kg^{-1}) et par ultrasons (5,3 ± 1,1 mg.kg^{-1}) présentent par ailleurs une moins bonne reproductibilité que l'extraction assistée par micro-ondes (4,8 ± 0,3 mg.kg^{-1}) et l'extraction ASE.

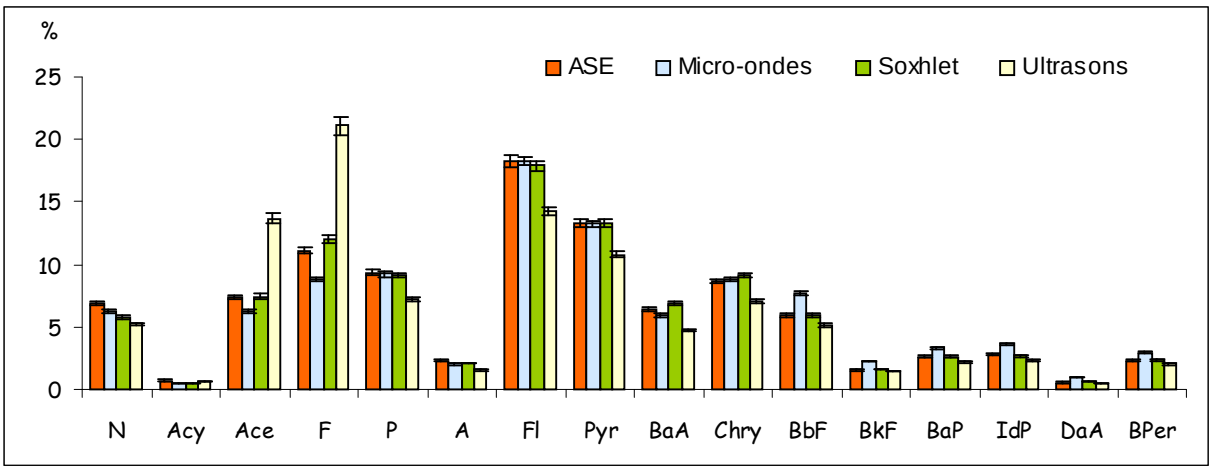

Figure 2.13. *Distributions relatives des 16 HAP en % en fonction de la méthode d'extraction (n = 3).*

Résultats obtenus pour les n-alcanes – Les méthodes d'extraction par Soxhlet et par micro-ondes permettent d'extraire une quantité supérieure de *n*-alcanes, respectivement 20,2 ± 4,2 mg.kg^{-1} et 19,9 ± 1,3 mg.kg^{-1}, mais sont moins reproductibles que la technique ASE qui permet d'extraire une concentration totale en *n*-alcanes de 17,3 ± 0,5 mg.kg^{-1} avec une meilleure reproductibilité (figure 2.12). Les distributions relatives n'apparaissent pas comme significativement différentes selon les méthodes d'extraction (figure 2.14). Le meilleur compromis entre efficacité et reproductibilité est donc obtenu avec la procédure ASE.

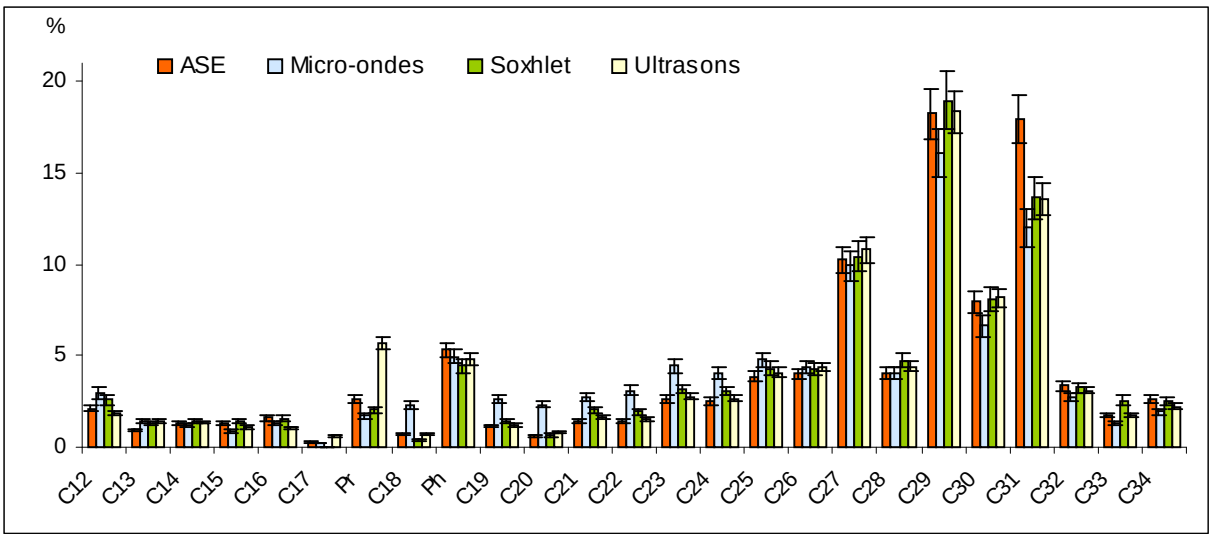

Figure 2.14. *Distributions relatives des hydrocarbures aliphatiques, du pristane et du phytane en % en fonction de la méthode d'extraction (n = 3).*

Bilan – En plus de l'efficacité et de la reproductibilité de l'extraction, la méthode ASE présente de nombreux avantages par rapport aux techniques utilisées précédemment. L'appareil permet ainsi d'extraire jusqu'à 24 échantillons de manière entièrement automatisée, y compris pour le mélange des solvants qui se fait grâce à un distributeur automatique. Hormis l'investissement initial assez élevé pour cet appareillage, le coût de l'extraction peut être diminué du fait d'une moindre consommation de solvant et d'un temps d'extraction plus court (tableau 2.7).

Tableau 2.7. *Bilan des conditions opératoires pour les différentes méthodes d'extraction.*

	ASE	Micro-ondes	Ultrasons	Soxhlet
Consommation de solvant	40 mL	60 mL	100 mL	150 mL
Température	150 °C	30 °C	30 °C	40 °C
Pression	14 MPa	atmosphérique	atmosphérique	atmosphérique
Temps par échantillon	15 min	30 min	60 min	24 heures
Automatisation	oui	partielle	non	non

2.5.3. Purification et séparation des extraits

L'extrait obtenu est un mélange complexe de composés organiques qui sont co-extraits avec les hydrocarbures mais qui peuvent interférer avec eux lors de l'analyse chromatographique, gêner leur quantification et également endommager les colonnes chromatographiques et les détecteurs. Une étape de purification et de fractionnement des extraits organiques est donc nécessaire.

Dans un premier temps, des copeaux de cuivre activé sont ajoutés aux extraits afin d'oxyder le soufre moléculaire S_8 sous la forme d'un précipité noir de CuS, d'après la réaction suivante : $8\ Cu + S_8 \rightarrow 8\ CuS$. Ces copeaux de cuivre sont préalablement activés à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée pendant environ 15 minutes. Les copeaux de cuivre sont ensuite rincés avec de l'eau Milli-Q jusqu'à obtenir un pH neutre de la solution de rinçage, puis à l'aide de solvants de polarité décroissante (éthanol, dichlorométhane, hexane). Ces copeaux de cuivre activé sont ajoutés à l'extrait organique jusqu'à ce qu'ils conservent leur couleur initiale orangée.

Les extraits organiques sont transférés dans des tubes en verre puis concentrés à l'aide d'un évaporateur rotatif (Büchi, Prolabo) et d'un léger flux d'azote. Les extraits contiennent un grand nombre de molécules organiques diverses de par leur poids moléculaire et la nature de leurs fonctions chimiques (alcool, aldéhyde, cétone, amine, acide carboxylique …) (Jeanneau, 2007). Afin de faciliter l'analyse qualitative et quantitative de nos composés d'intérêt (HAP et *n*-alcanes), une séparation des extraits en famille de composés est effectuée par chromatographie liquide dont le principe repose sur une séparation des molécules en fonction de leur affinité vis-à-vis d'une phase stationnaire et d'une phase mobile. L'extrait organique est déposé en tête d'une colonne remplie par la phase stationnaire puis élué avec une phase mobile. Les composés présentant un degré d'affinité plus important pour la phase mobile que pour la phase stationnaire sont entraînés et récupérés. Cette affinité dépend de la taille des molécules, de leur polarité ou de leur configuration électronique. La phase stationnaire utilisée dans notre cas est la silice qui permet une séparation des composés en fonction de leur polarité. Les composés sont élués par une phase mobile qui correspond à des solvants de polarité croissante.

Plus précisément, la colonne de silice est composée d'une burette en verre (dimensions : 1 cm de diamètre et 30 cm de long) remplie de 5 g de silice mélangée à 20 mL d'hexane. La silice est préalablement nettoyée sous agitation avec du dichlorométhane, pendant environ 12 heures. La silice est ensuite séchée et 3 % en masse d'eau milli-Q sont ajoutés afin de la désactiver. Le schéma d'élution suivant est appliqué aux échantillons :

- **fraction 1** : 20 mL d'hexane (récupération des composés aliphatiques),

- **fraction 2** : 15 mL d'hexane / DCM (3/1, v/v) puis 10 mL d'hexane / DCM (1/1, v/v) (récupération des composés aromatiques),

- **fraction 3** : 15 mL de DCM (récupération d'un mélange de composés polaires).

Chaque fraction est ensuite évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif et d'un léger flux de diazote avant l'analyse chromatographique.

2.5.4. Analyse par chromatographie en phase gazeuse

2.5.4.1. Principe de l'étalonnage par standard interne

La méthode de quantification par ajout de standards internes a été utilisée pour l'analyse des hydrocarbures aliphatiques et des HAP. Le standard interne est une molécule n'existant pas dans l'environnement mais présentant une structure et des propriétés physiques et chimiques similaires à nos composés d'intérêt. Ces standards internes, qui sont donc initialement absents des échantillons, sont ajoutés en quantité précise et connue avant l'étape d'extraction et vont se comporter d'une manière similaire aux HAP et aux *n*-alcanes durant la suite du protocole analytique. Cette méthode de quantification permet de s'affranchir de l'incertitude liée au volume injecté et également de certaines pertes (par volatilisation ou adsorption sur les parois) intervenant lors des différentes étapes du protocole (Baumard, 1997). Par ailleurs, la quantification par standards internes permet de tenir compte d'éventuels effets de matrice lors de l'analyse (Jeanneau, 2007).

Pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le choix s'est porté sur quatre HAP deutérés (N-d8, P-d10, Pyr-d10, Per-d12, commercialisés par LGC-Promochem) afin d'obtenir des résultats plus justes et plus précis en fonction des différentes classes d'aromaticité (Baumard, 1997). Le signal de ces standards est aisément différentiable de celui des HAP non-deutérés par spectrométrie de masse. Pour les hydrocarbures aliphatiques (compris entre le *n*-C12 et le *n*-C34), le 1-eicosène, qui élue à proximité de l'alcane *n*-C20, a été choisi (commercialisé par Dr Ehrenstorfer Gmbh, Allemagne).

La première étape consiste à déterminer les facteurs de réponse relatifs (F) de chaque composé par rapport à son standard interne. Les facteurs de réponse relatifs sont calculés lors de chaque série d'analyse grâce à l'injection de solutions de calibration contenant les composés d'intérêt ainsi que les standards internes. Une droite d'étalonnage est construite, exprimant le rapport (aire du composé A / aire du standard A_{SI}) en fonction du rapport (quantité de composé injectée Q / quantité de standard injectée Q_{SI}). Le facteur de réponse relatif correspond à l'inverse du coefficient directeur de cette droite d'étalonnage. Par la suite, la concentration C d'un composé dans un échantillon inconnu est calculée à partir du facteur de réponse relatif (F) déterminé précédemment, de l'aire du pic du composé (A) et de celle du standard interne correspondant (A_{SI}) (relation 2.2) :

$$C = \frac{F\, Q_{SI}}{M_{Sed}} \frac{A}{A_{SI}} \qquad \textbf{2.2}$$

avec C la concentration dans le sédiment sec (en $ng.g^{-1}$), Q_{SI} la quantité de standards internes ajoutée(en ng) et M_{Sed} la masse de sédiment sec extraite (en g).

2.5.4.2. Analyse des hydrocarbures aliphatiques

Les hydrocarbures aliphatiques ont été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Principe de fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme – Ce détecteur, spécifique des molécules hydrocarbonées, est constitué d'une électrode entourant la buse d'une flamme alimentée par un mélange dihydrogène / air. Les molécules organiques séparées par la colonne chromatographique sont décomposées et ionisées lors de leur passage à travers la flamme. Le courant électrique crée entre les électrodes est alors mesuré et amplifié.

Conditions analytiques – Le chromatographe en phase gazeuse a été équipé d'une pré-colonne (longueur 5m, diamètre interne 0,53 mm) et d'une colonne capillaire Rtx-5Sil MS (longueur 60m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 µm). La phase de la colonne capillaire est apolaire de type silarylène Crossbond (équivalente à une phase 5% diphényle / 95% diméthylpolysiloxane). Le gaz vecteur est l'hélium à un débit constant de 1 $mL.min^{-1}$. L'injection est effectuée à 290°C en mode splitless (sans division de flux) et la température du détecteur est maintenue à 330°C. La programmation de température du four est présentée dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8. *Programmations de la température du four chromatographique utilisées pour l'analyse des n-alcanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).*

***n*-alcanes**			**HAP**		
Température	Montée en température	Durée du pallier	Température	Montée en température	Durée du pallier
50 °C		1 min	70 °C		2 min
100 °C	30 °C.min^{-1}	1 min	150 °C	25 °C.min^{-1}	-
320 °C	10 °C.min^{-1}	20 min	280 °C	5 °C.min^{-1}	10 min

Quantification des n-alcanes - L'identification et la quantification des *n*-alcanes ont été effectuées après l'injection de solutions de calibration contenant les *n*-alcanes du *n*-C12 au *n*-C40 ainsi que le pristane et le phytane (DRH hydrocarbon mixture, AccuStandard) (figure 2.15). Le massif non résolu a été quantifié en se basant sur le facteur de réponse moyen des alcanes résolus. La limite de détection a été évaluée à 5.0 ng g^{-1} pour les hydrocarbures aliphatiques. Les *n*-alcanes comprenant plus de 34 atomes de carbone n'étaient généralement pas observés dans nos échantillons sédimentaires.

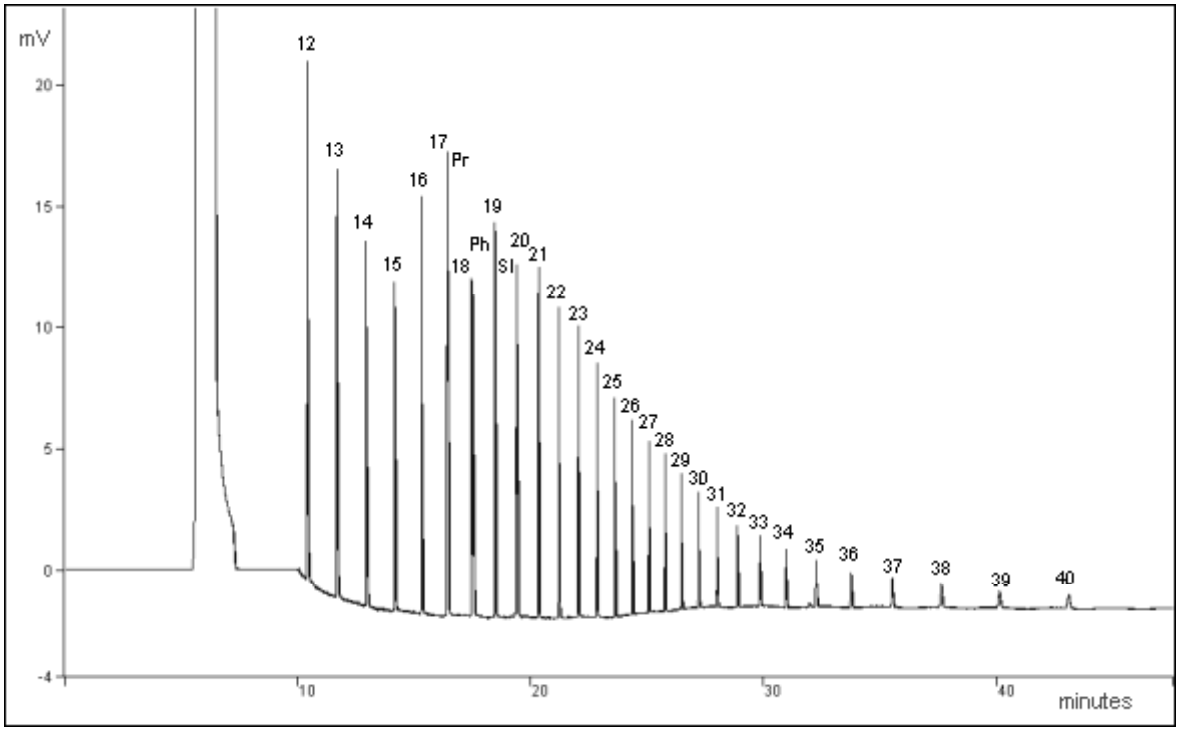

Figure 2.15. *Exemple de chromatogramme obtenu dans le cas de la solution de calibration contenant 10 ng.µL^{-1} de chaque composé [n-alcanes du n-C12 au n-C40, pristane (Pr), phytane (Ph) et 1-eicosène (SI)].*

2.5.4.3. Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été analysés grâce à un chromatographe en phase gazeuse Varian 3900 couplé à un spectromètre de masse à trappe d'ions Varian Saturn 2000.

Principe du spectromètre de masse à trappe d'ions - La trappe d'ions est constituée d'une électrode annulaire et de deux électrodes chapeaux de section hyperbolique (figure 2.16). L'ionisation et la fragmentation des molécules provenant de la colonne chromatographique s'effectuent directement dans la trappe par ionisation électrique à l'aide d'un filament de tungstène. Les électrodes définissent un volume (ou trappe) à l'intérieur duquel les ions sont confinés grâce à l'action d'un champ électrique radiofréquence. La trajectoire stable des ions à l'intérieur de la trappe peut être décrite par des courbes de Lissajous (figure 2.16, au centre de la trappe). La population d'ions dans la trappe est contrôlée par ajustement de l'amplitude de la tension HF appliquée sur l'électrode annulaire et par application d'une radiofréquence WF entre les deux électrodes chapeaux. Les ions sont progressivement expulsés de la trappe vers le détecteur en fonction de leurs masses, grâce à un balayage de l'amplitude de la radiofréquence. Le détecteur, ou multiplicateur d'électron, transforme les ions en électrons et amplifie le signal électronique.

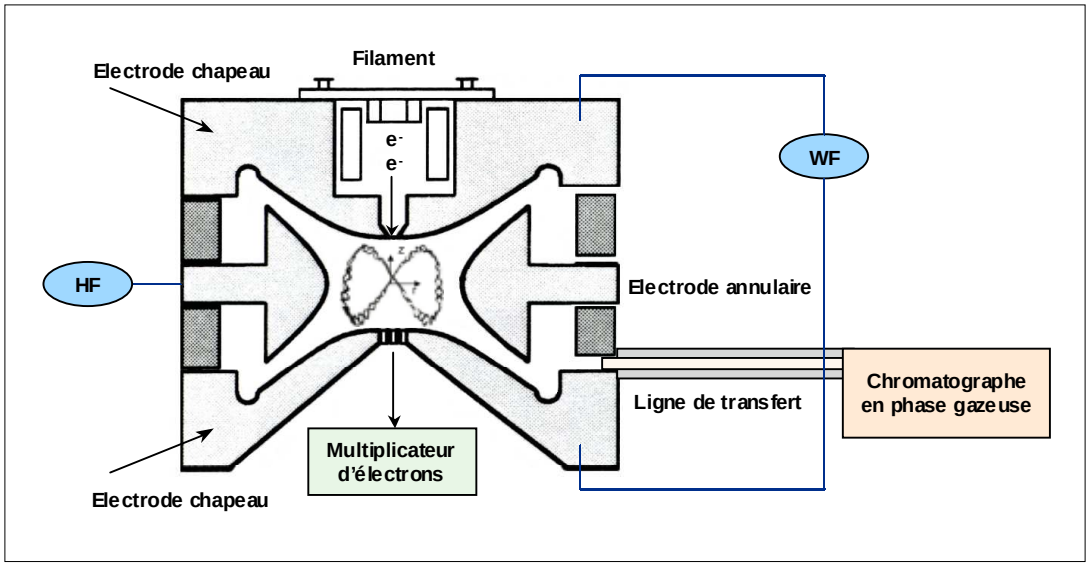

Figure 2.16. *Vue en coupe de la trappe d'ions et de la trajectoire stable des ions à l'intérieur de la trappe.*

Il existe deux modes principaux d'acquisition des spectres de masse : le mode SCAN et le mode SIS. En mode SCAN, l'obtention du signal se fait par un balayage continu et répété d'une gamme de masse spécifique. L'identification des pics chromatographiques peut alors se faire à l'aide d'une bibliothèque de spectres de masse ce qui permet une analyse qualitative de l'échantillon. Le mode SIS (Selected Ion Storage) permet de stocker dans la trappe ou d'éjecter un ion ou une gamme d'ions spécifiques. Les ions matriciels indésirables sont ainsi éliminés ce qui permet de réduire le bruit de fond et d'augmenter la sensibilité pour des échantillons complexes. Ce mode sélectif est plus adapté à l'analyse quantitative des HAP dans les extraits de sédiments.

Conditions analytiques – Le chromatographe en phase gazeuse a été équipé d'une pré-colonne (longueur 5m, diamètre interne 0,53 mm) et d'une colonne capillaire recouverte d'une phase VF-5ms (longueur 30m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 µm). La phase de la colonne capillaire est peu polaire et équivalente à une phase 5 % phényle / 95 % diméthylpolysiloxane. Le gaz vecteur est l'hélium à un flux constant de 1 $mL.min^{-1}$. Les échantillons sont injectés en mode splitless à 280°C et l'injecteur est purgé à l'hélium au bout de 1 min afin d'éliminer les vapeurs de solvant. La programmation de la température du four est présentée dans le tableau 2.8 (page 69). La température de la ligne de transfert, qui permet la connexion entre le chromatographe et le spectromètre de masse, a été fixée à 280°C. La température de la trappe d'ions est maintenue à 240°C.

Quantification des HAP - L'identification des HAP a été réalisée par comparaison avec les temps de rétention et les spectres de masse d'une solution de standards. La quantification est effectuée en mode SIS (Selected Ion Storage) en se basant sur l'ion le plus abondant (tableau 2.9).

Tableau 2.9. *Standards internes (SI) correspondant à chaque groupe de HAP et ions utilisés pour la quantification.*

Groupe 1	ion	**Groupe 2**	ion	**Groupe 3**	ion	**Groupe 4**	ion
N-d8 (SI)	136	P-d10 (SI)	188	Pyr-d10 (SI)	212	Per-d12 (SI)	264
N	128	P	178	Fl	202	BbF	252
Ace	152	A	178	Pyr	202	BkF	252
Acy	154			BaA	228	BaP	252
F	166			Chrys	228	IdP	276
						DaA	278
						BPer	276

Les facteurs de réponse sont déterminés par rapport aux standards deutérés correspondants à chaque groupe de HAP et par rapport aux solutions de calibration préparées à partir d'une solution commerciale contenant les 16 HAP (Calibration Mix SV 5, Restek) ainsi que les quatre standards deutérés (figure 2.17).

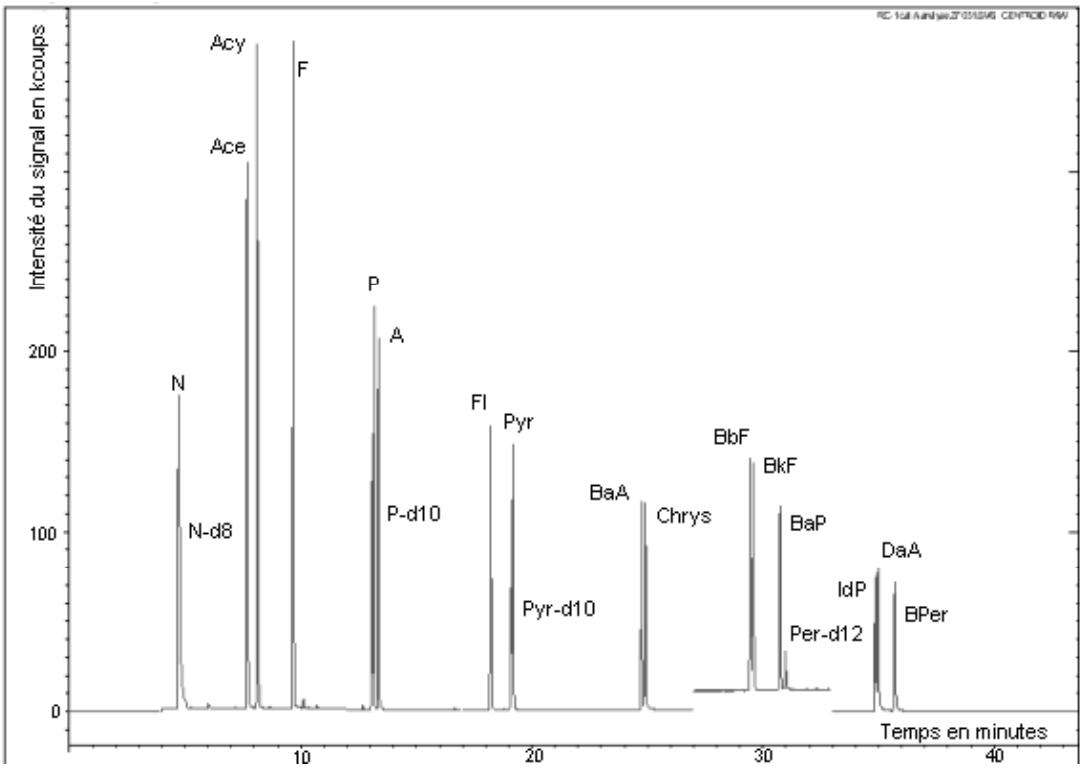

Figure 2.17. *Chromatogramme obtenu après injection d'une solution de calibration contenant 5ng.µL^{-1} de chaque composé.*

Les limites de détection ont été évaluées à 0,5 ng.g^{-1} et 1,5 ng.g^{-1} pour les HAP de faible poids moléculaire et de haut poids moléculaires, respectivement. Le sédiment certifié NIST SRM 1944 (commercialisé par LGC Promochem) a été utilisé pour vérifier l'exactitude de la procédure analytique (tableau 2.10).

Tableau 2.10. *Résultats obtenus pour l'extraction du sédiment certifié NIST SRM 1944 : pourcentages moyens de recouvrement et écarts-type (en %) pour les 16 HAP.*

	Recouvrement (en %)	Ecart-type (en %)		Recouvrement (en %)	Ecart-type (en %)
N	97,4	0,4	BaA	112,5	7,5
Ace	60,2	1,2	Chrys	127,2	7,1
Acy			BbF	78,0	6,6
F	66,1	4,2	BkF	77,0	4,6
P	78,1	4,6	BaP	82,0	3,2
A	79,3	3,1	IdP	80,9	5,2
Fl	86,5	4,7	DaA	125,8	3,8
Pyr	92,8	8,9	BPer	80,5	2,9

2.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les méthodologies mises en œuvre afin de caractériser les eaux interstitielles (mesures du pH, du potentiel d'oxydo-réduction, de l'oxygène dissous et concentrations en anions, en carbone organique dissous et en sulfures) ainsi que la phase solide sédimentaire (carbone organique particulaire, distribution granulométrique et analyse minéralogique). Ces données générales sont essentielles afin de mettre en évidence l'avancement des processus diagénétiques au fur et à mesure de l'enfouissement de la matière organique et donc de pouvoir interpréter au mieux les profils obtenus dans les carottes sédimentaires pour les contaminants étudiés.

Certaines de ces données, ainsi que les concentrations en éléments traces métalliques dans les eaux interstitielles, seront utilisées dans le **chapitre 4** relatif à la modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques. Concernant les éléments traces métalliques, nous avons détaillé les précautions prises au cours du prélèvement et de l'échantillonnage afin d'éviter la perturbation du sédiment et notamment afin de maintenir l'anoxie qui s'établit dans les eaux interstitielles à la suite de l'activité bactérienne. Les éléments traces métalliques ont été analysés par ICP-AES (spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif) et par ICP-MS (plasma à couplage inductif couplé à la spectrométrie de masse).

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée respectivement à un détecteur par ionisation de flamme (GC-FID) et à un spectromètre de masse à trappe d'ions (GC-ITMS). Un plan d'expériences a été mis en œuvre afin d'optimiser les conditions d'extraction sous fluide pressurisé. Les résultats obtenus pour les contaminants organiques hydrophobes, en termes de niveaux et de sources potentielles de contamination, sont présentés dans le **chapitre 3**. Les sites retenus pour cette étude sont des cours d'eau transfrontaliers de la France et de la Belgique ainsi que deux fleuves côtiers, tous situés dans le District Hydrographique International de l'Escaut. Les cours d'eau concernés par le prélèvement des carottes sédimentaires drainent des zones fortement industrialisées et urbanisées mais se différencient par l'intensité du trafic fluvial. Le canal de l'Escaut, à Helkijn, est soumis à une intense navigation fluviale tandis que le site de Wervik se situe dans un bras de la Lys utilisé pour la navigation de plaisance. Pour sa part, le canal de l'Espierre n'est plus navigable depuis 1985 mais des travaux sont en cours afin de restaurer la navigation de plaisance. Les sédiments superficiels prélevés dans deux fleuves côtiers : la Canche et l'Yser vont permettre d'établir une comparaison entre les cours d'eau soumis à une forte pression anthropique et des cours d'eau se situant dans des zones moins industrialisées du DHI de l'Escaut.

Chapitre 3. LES CONTAMINANTS ORGANIQUES : NIVEAUX ET SOURCES DE CONTAMINATION ET CRITERES DE QUALITE DU SEDIMENT

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une meilleure connaissance de la contamination des sédiments de rivière du District Hydrographique International de l'Escaut. La première phase (2003 – 2005) du programme européen INTERREG III – STARDUST a apporté de nombreuses informations sur le comportement des éléments traces métalliques à l'interface eau-sédiment dans la partie amont de l'Escaut et dans ses affluents (Gabelle, 2006 ; Gao *et al.*, 2006 ; Lesven, 2008), les études antérieures s'étant davantage focalisées sur la partie estuarienne de l'Escaut. La deuxième phase du projet STARDUST (2005-2007) a permis d'intégrer l'étude de quelques contaminants organiques, traités par l'équipe de l'Université de Bruxelles (PCB, dioxines) et par notre équipe (HAP et *n*-alcanes). Un état des lieux de la contamination des sédiments par les hydrocarbures aliphatiques (*n*-alcanes) et par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) est présenté selon deux axes complémentaires.

Nous nous intéresserons dans une première partie aux niveaux de contamination et à leur évolution avec la profondeur dans les sédiments des trois carottes prélevées dans les canaux de l'Espierre, de l'Escaut (à Helkijn) et de la Lys (à Wervik). Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'examen de la distribution générale des hydrocarbures ainsi que l'utilisation de certains critères qualitatifs et quantitatifs nous permettra d'évaluer les différentes contributions des sources pyrolytiques, pétrogéniques et biogéniques. Ces résultats ont fait l'objet d'un article intitulé : *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment* *. Dans une troisième partie, les niveaux et sources de la contamination sédimentaire observée à proximité de la métropole lilloise seront comparés à ceux relevés dans les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser, qui draînent des zones moins industrialisées et urbanisées. Nous conclurons ce chapitre par une évaluation de la toxicité potentielle de ces sédiments due aux HAP grâce à l'utilisation de différentes valeurs guides sédimentaires.

* Charriau *et al.* (2009), Journal of Environmental Monitoring

L'ensemble des abréviations utilisées dans ce chapitre sont rassemblées dans le glossaire en début de manuscrit, pages xiii et xiv.

3.1. Niveaux de contamination dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (Charriau *et al.*, 2009)

3.1.1. Les hydrocarbures aliphatiques

Les chromatogrammes de la fraction aliphatique sont caractérisés par une suite de *n*-alcanes résolus dont la longueur de chaîne est généralement comprise entre 12 et 34 atomes de carbone, par la présence de deux composés isoprénoïques, le pristane (2,6,10,14-tétramethyl pentadécane) et le phytane (2,6,10,14-tetramethyl hexadécane), et par une déformation de la ligne de base aussi appelée mélange non résolu. Ce mélange d'hydrocarbures non-résolus par la colonne chromatographique (UCM, unresolved complex mixture) ainsi que les composés isoprénoïques seront étudiés plus en détail dans la partie 3.2.1 de ce chapitre en raison des informations qu'ils peuvent apporter sur l'origine de la contamination.

Les profils sédimentaires des concentrations totales en *n*-alcanes résolus (Σ *n*-alc) sont présentés dans la figure 3.1. Ces concentrations sont exprimées en mg.kg^{-1} de sédiment (poids sec) mais également en mg.g^{-1} de carbone organique (Corg) en raison de l'affinité de ces contaminants hydrophobes vis-à-vis de la matière organique.

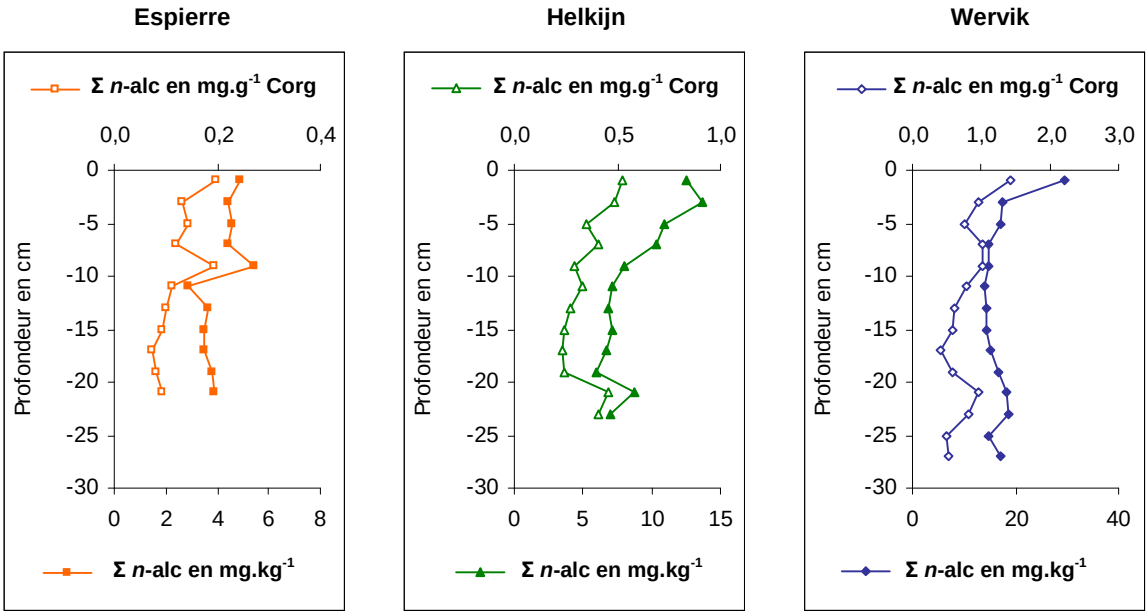

Figure 3.1. *Concentrations totales en n-alcanes exprimées en mg.kg^{-1} (poids sec, échelle inférieure) et en mg.g^{-1} de carbone organique (Corg, échelle supérieure), en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Les profils verticaux des concentrations totales en hydrocarbures aliphatiques totaux sont similaires, que les valeurs soient exprimées par rapport au poids sec de sédiment ou par rapport au carbone organique particulaire. Les concentrations les plus élevées sont observées pour le site de Wervik avec une valeur maximale de 29,4 $mg.kg^{-1}$ (poids sec) dans le premier cm et une valeur moyenne de 16,0 ± 1,7 $mg.kg^{-1}$ dans le reste de la carotte sédimentaire. Pour les sédiments de l'Espierre, les concentrations totales sont comprises entre 2,8 et 5,5 $mg.kg^{-1}$ (valeur moyenne de 4,1 $mg.kg^{-1}$), les valeurs maximales étant relevées entre la surface de la carotte et une profondeur de 9 cm. Les concentrations totales varient entre 6,0 $mg.kg^{-1}$ (19 cm de profondeur) et 13,7 $mg.kg^{-1}$ (3 cm de profondeur) pour le site d'Helkijn (valeur moyenne de 8,7 $mg.kg^{-1}$). Pour les trois sites étudiés, il apparaît donc que les concentrations totales en *n*-alcanes sont généralement plus élevées dans la partie supérieure de la carotte sédimentaire. Les explications possibles à cette observation peuvent être les processus de biodégradation intervenant avec l'enfouissement de la matière organique ou des différences dans les apports en contaminants. L'examen, dans la partie 3.2.1 de ce chapitre, des composés aliphatiques majoritaires et de certains rapports caractéristiques permettra éventuellement de statuer sur l'importance relative de ces deux phénomènes.

Les niveaux de contamination observés pour ces trois carottes sédimentaires sont proches de ceux relevés en France par Jeanneau *et al.* (2006) dans la Moselle (5,9 et 10,3 $mg.kg^{-1}$, poids sec) et un de ses affluents, la Fensch, (5,5 $mg.kg^{-1}$, poids sec) (tableau 3.1). Ces deux cours d'eau drainent également un bassin versant fortement urbanisé et industrialisé depuis le milieu du 20ème siècle.

Tableau 3.1. *Niveaux de la contamination par les n-alcanes dans les cours d'eau étudiés (Espierre, Escaut, Lys, Yser et Canche) et comparaison avec d'autres études en milieu fluvial (F), estuarien (E) et marin (M).*

Concentrations totales en $mg.kg^{-1}$	*n*-alcanes	milieu	
Espierre	4,4 – 4,9	F	Cette étude
Escaut (Helkijn)	10,9 – 13,7	F	''
Lys (Wervik)	17,2 – 29,4	F	''
Yser	2,9 – 16,2	F et E	Cette étude (voir partie 3.3.2)
Canche	2,7 – 12,0	F et E	''
Dee, Tamar et Mersey (UK)	1,8 ; 13 et 11	E	(Readman *et al.*, 1986)
Mer Noire	0,1 – 3,4	M	(Readman *et al.*, 2002)
Moselle (France)	5,9 – 10,3	F	(Jeanneau *et al.*, 2006)
Fensch (France)	5,5	F	(Jeanneau *et al.*, 2006)
Delta du Rhône (France)	10 - 27	E	(Lipiatou et Saliot, 1991)
Côte et estuaires (Pays-Bas)	<20 - 3600	E et M	(Stronkhorst et van Hattum, 2003)

Les niveaux de contamination de la Lys à Wervik sont proches de ceux relevés dans le delta du Rhône par Lipiatou et Saliot (1991) (10 – 27 mg.kg^{-1}). Les concentrations en *n*-alcanes observées dans les sédiments de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys sont inférieures à celles mesurées dans des sédiments provenant de zones portuaires des estuaires de l'Escaut et du Rhin et de la côte hollandaise (concentrations totales comprises entre 20 et 3600 mg.kg^{-1} et valeur médiane de 140 mg.kg^{-1}) (Stronkhorst et van Hattum, 2003).

3.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les profils sédimentaires des concentrations totales des 16 HAP étudiés (Σ HAP) sont présentés dans la figure 3.2. Les concentrations sont exprimées par rapport au poids sec de sédiment et par rapport au carbone organique.

Les concentrations totales en HAP sont du même ordre de grandeur pour les sédiments de Wervik et d'Helkijn (valeurs comprises entre 4,9 et 11,7 mg.kg^{-1}, poids sec) tandis que les sédiments de l'Espierre présentent des valeurs de concentration supérieures (comprises entre 39,7 et 95,8 mg.kg^{-1}, poids sec). Pour le site de Wervik, la somme des HAP diminue avec la profondeur dans les 9 premiers centimètres de la carotte (de 9,8 à 6,4 mg.kg^{-1}) et présente deux maxima (à des profondeurs de -15 et -23 cm). Dans la carotte sédimentaire d'Helkijn, la somme des HAP diminue dans les 7 premiers centimètres (de 8,3 à 5,1 mg.kg^{-1}) et présente trois maxima à -11, -15 et -21 cm de profondeur.

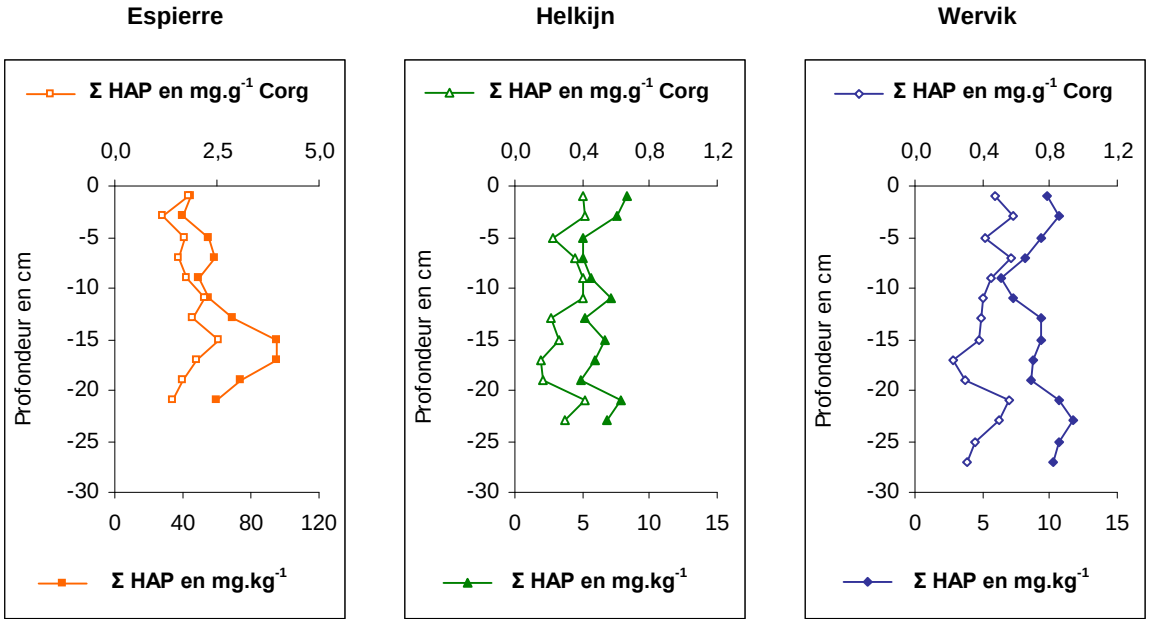

Figure 3.2. *Somme des concentrations des 16 HAP étudiés, exprimées en mg.kg^{-1} (poids sec, échelle inférieure) et en mg.g^{-1} de carbone organique (Corg, échelle supérieure), en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Le niveau de la contamination par les HAP est plus élevé dans les sédiments de l'Espierre avec une concentration maximale de 95,8 $mg.kg^{-1}$ à -15 cm et des concentrations totales d'environ 40 $mg.kg^{-1}$ dans les sédiments superficiels et de 60 $mg.kg^{-1}$ dans le fond de la carotte sédimentaire. Pour ce site de l'Espierre, les variations en fonction de la profondeur des concentrations totales en HAP semblent atténuées lorsqu'elles sont exprimées par rapport au carbone organique (Σ HAP = 1,8 ± 0,4 $mg.g^{-1}$ Corg), reflétant ainsi l'augmentation des teneurs en carbone organique entre -11 cm (2,5 %) et -17 cm (4,7 %).

Les sites de l'Espierre et d'Helkijn, qui se situent à moins d'un kilomètre de distance, se caractérisent par des niveaux de contamination par les HAP différents d'un facteur 10 en moyenne. Les concentrations plus importantes relevées pour le site de l'Espierre reflètent probablement les apports historiques très importants dus aux émissions industrielles et urbaines qu'a subies le canal de l'Espierre ainsi qu'aux faibles débits dans ce canal. Le bassin versant de l'Espierre comprend un nombre important de sites pollués et de sites industriels, anciens ou toujours en activité. L'occupation des sols apparaît également comme davantage urbanisée dans ce bassin versant qui comprend une partie de Lille et les villes de Roubaix et de Tourcoing.

Les profils sédimentaires des concentrations individuelles des 16 HAP étudiés (exprimées en $mg.kg^{-1}$ poids sec) sont présentés dans la figure 3.3 pour le site de l'Espierre. On remarque que les évolutions en fonction de la profondeur des concentrations de chaque HAP sont généralement similaires à l'évolution de la concentration totale. Les concentrations plus élevées qui sont observées à environ 15 cm de profondeur ne s'expliquent donc pas par une contamination plus importante par un HAP ou un groupe de HAP en particulier. La tendance observée pour l'ensemble des HAP dans les sédiments de l'Espierre correspond à une augmentation des concentrations dans les sédiments les plus profonds (entre –20 et –15 cm) suivie d'une diminution des concentrations entre – 15 cm et la surface sédimentaire. Cette tendance a été observée dans une carotte sédimentaire prélevée dans la Seine à Muids (environ 50 km en amont de Rouen) dans le cadre du programme Piren-Seine (Ayrault *et al.*, 2008). Les datations effectuées au cours de cette même étude ont permis de conclure à un maximum de contamination par les HAP dans les années 1960 et à un lien très probable entre les évolutions au cours du temps des concentrations en HAP et de la consommation de charbon en France.

Dans le cas des sédiments de l'Espierre, la diminution observée dans les sédiments les plus récents pourrait indiquer une amélioration de la qualité des eaux notamment depuis que l'activité industrielle a diminué dans cette zone. Pour confirmer cette hypothèse, il serait nécessaire d'effectuer une datation des carottes sédimentaires, ce qui n'a malheureusement pas pu être réalisé au cours de cette étude. Néanmoins, ces premières informations tendent

à conforter l'hypothèse du caractère réfractaire des HAP vis-à-vis des processus de dégradation (biotiques et abiotiques).

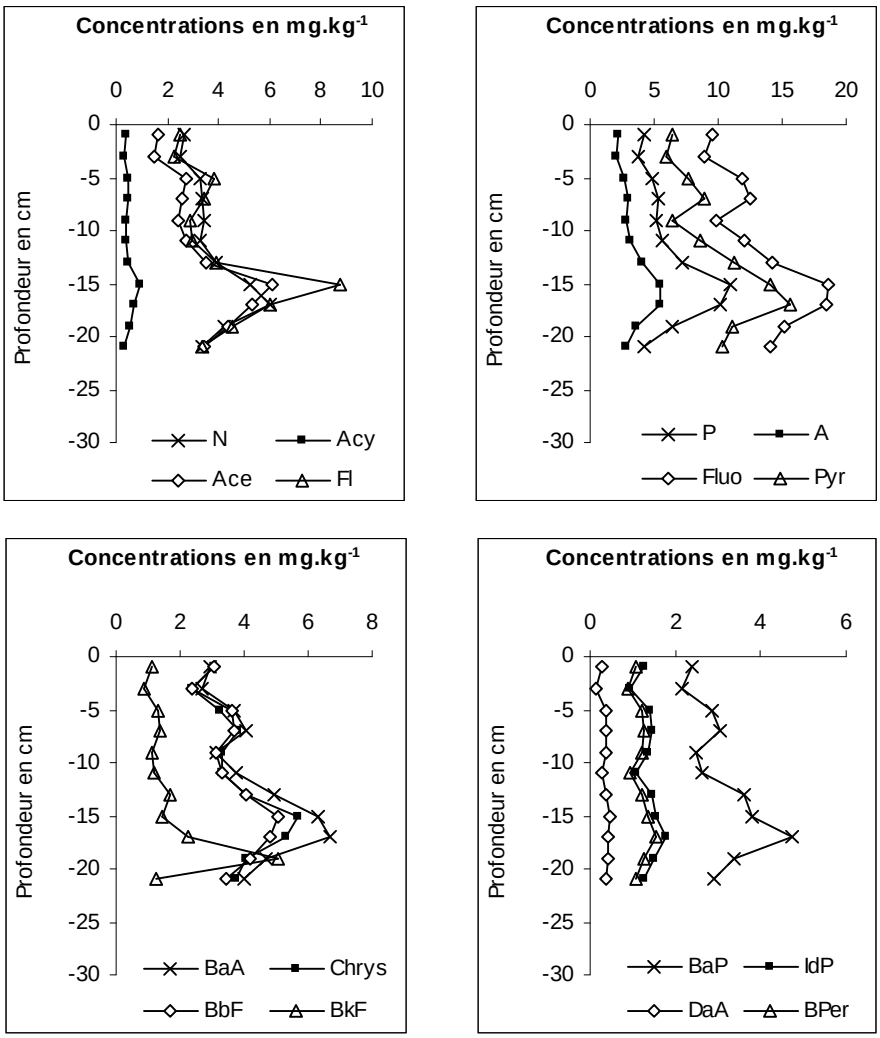

Figure 3.3. *Concentrations individuelles des 16 HAP étudiés (en mg.kg^{-1}, poids sec) en fonction de la profondeur pour le site de l'Espierre.*

Cette tendance (croissance, maximum puis décroissance des concentrations en HAP) n'est pas observée dans le cas des sédiments d'Helkijn et de Wervik, probablement du fait de taux de sédimentation plus élevés (les profondeurs concernées n'aurait pas été echantillonnées) ou à cause d'une perturbation des sédiments engendrée par la navigation. Comme pour les sédiments de l'Espierre, on observe des évolutions similaires entre les concentrations individuelles en HAP et la concentration totale en fonction de la profondeur (figure 3.4). Ces observations nous ont conduit à estimer la corrélation entre les concentrations individuelles de chaque HAP et la somme des quinze autres HAP (De Luca *et al.*, 2005). Les coefficients de corrélation (R) calculés pour chacun des sites sont présentés dans le tableau 3.2. Afin d'évaluer le degré de signification de ces corrélations, le test de Student a été appliqué aux série de données en utilisant le logiciel StatBox 6.6.

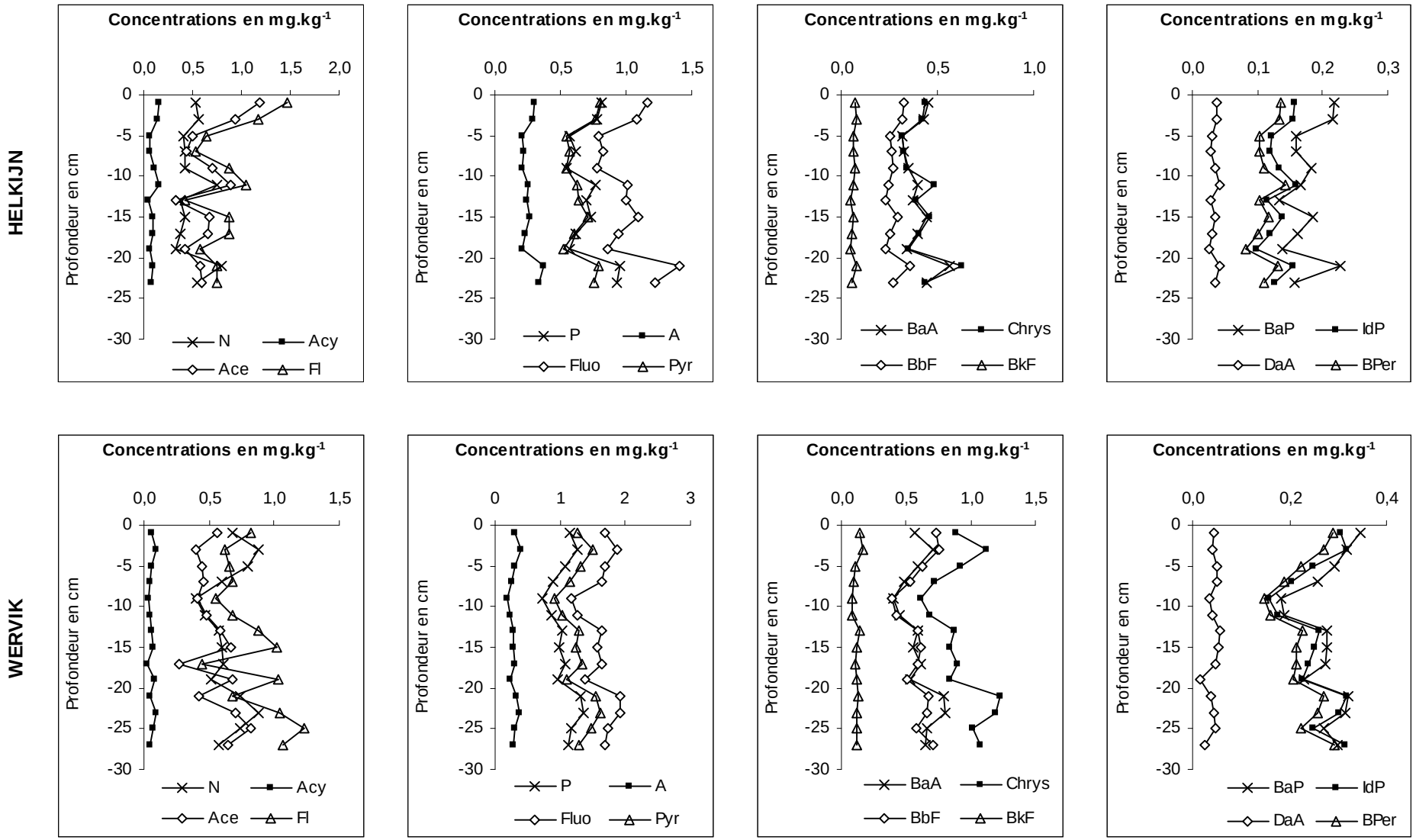

Figure 3.4. *Concentrations individuelles des 16 HAP étudiés (en mg.kg^{-1}, poids sec) en fonction de la profondeur pour le site d'Helkijn et de Wervik.*

Des corrélations positives et significatives ($p < 0,001$) sont observées dans la grande majorité des cas entre les concentrations individuelles et la somme des autres HAP, à l'exception du benzo[k]fluoranthène dans le cas du canal de l'Espierre et de l'acénaphtylène, de l'acénaphtène, du fluorène et du dibenzo[ah]anthracène dans le cas du canal de la Lys (Wervik). Ces corrélations pourraient indiquer une relative homogénéité des sources de contamination par les HAP au cours des périodes concernées par nos prélèvements sédimentaires.

Tableau 3.2. *Coefficients de corrélation (R) entre les concentrations individuelles des HAP et la somme des autres HAP, pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

	Espierre	Helkijn	Wervik
N	0,97	0,72	0,83
Acy	0,90	0,74	*0,57*
Ace	0,98	0,69	*0,32*
F	0,90	0,66	*0,36*
P	0,93	0,77	0,94
A	0,98	0,82	0,87
Fl	0,98	0,75	0,89
Pyr	0,96	0,87	0,93
BaA	0,99	0,82	0,92
Chry	0,97	0,75	0,92
BbF	0,97	0,78	0,82
BkF	*0,38*	0,74	0,70
BaP	0,94	0,83	0,85
IdP	0,80	0,89	0,89
DA	0,80	0,87	*0,09*
BPer	0,81	0,89	0,84

Les niveaux de contamination observés pour les 16 HAP-USEPA dans les sédiments de l'Espierre (40 - 96 $mg.kg^{-1}$) sont proches de ceux relevés par Jeanneau *et al.* (2006) dans la Moselle (36,5 – 71,1 $mg.kg^{-1}$, poids sec) mais inférieurs à ceux de la Fensch (158,5 $mg.kg^{-1}$, poids sec). La contamination du site de l'Espierre par les HAP apparaît comme généralement supérieure aux valeurs intermédiaires rencontrées dans des lacs américains à proximité de zones fortement urbanisées (10 – 50 $mg.kg^{-1}$, 18 HAP parents et 10 HAP alkylés mesurés) (Van Metre *et al.*, 2000). Les niveaux de contamination plus faibles observés dans les sédiments des canaux de l'Escaut (Helkijn) et de la Lys (Wervik) s'apparentent davantage à ceux qui ont été relevés dans la Seine par Ollivon *et al.* (1995) (1,5 – 7,4 $mg.kg^{-1}$, 16 HAP-USEPA) et par Carpentier *et al.* (2002) (10,9 $mg.kg^{-1}$ en moyenne, 16 HAP-USEPA).

La contamination par les HAP dans les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik est généralement supérieure à celles relevées au cours d'études antérieures dans le bassin versant de l'Escaut. Prygiel *et al.* (1999) ont ainsi observé dans les sédiments superficiels de 36 cours d'eau du bassin Artois-Picardie des niveaux de contamination compris entre 0,052 et 4,9 $mg.kg^{-1}$ (somme de 6 HAP : fluoranthène, benzo[b] et [k] fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]perylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène). Les concentrations totales pour ces 6 HAP sont du même ordre de grandeur dans les sédiments d'Helkijn et de Wervik (moyennes respectives de 1,8 $mg.kg^{-1}$ et de 3,1 $mg.kg^{-1}$) mais sont plus élevées dans les sédiments de l'Espierre (24,3 $mg.kg^{-1}$ en moyenne).

Tableau 3.3. *Niveaux de la contamination par les HAP dans les cours d'eau étudiés (Espierre, Escaut, Lys, Yser et Canche) et comparaison avec d'autres études en milieu fluvial (F), estuarien (E) et lacustre (L).*

Concentrations totales en $mg.kg^{-1}$	HAP (nombre de composés)		
Espierre	39,7 – 55,2 (16)	F	Cette étude
Escaut (Helkijn)	5,1 – 8,3 (16)	F	"
Lys (Wervik)	9,4 – 10,7 (16)	F	"
Yser	0,5 – 4,2 (16)	F et E	Cette étude (voir partie 3.3.3)
Canche	0,3 – 5,4 (16)	F et E	"
Bassin Artois-Picardie	0,052 – 4,9 (6)	F	(Prygiel *et al.*, 1999)
Moselle (France)	36,5 – 71,1 (16)	F	(Jeanneau *et al.*, 2006)
Fensch (France)	158,5 (16)	F	(Jeanneau *et al.*, 2006)
Seine (France)	1,5 – 7,4 (16)	F	(Ollivon *et al.*, 1995)
Seine (France)	Moyenne 10,9 (16)	F	(Carpentier *et al.*, 2002)
Oise (France)	1,4 – 10,4 (16)	F	(Carpentier *et al.*, 2002)
Marne (France)	1,4 (16)	F	(Carpentier *et al.*, 2002)
Seine à Muids (France)	6,5 – 110 (13)	F	(Ayrault *et al.*, 2008)
Gironde (France)	0,004 – 0,9 (14)	E	(Soclo *et al.*, 2000)
Etats-Unis	2,8 – 224 (28)	L	(Van Metre *et al.*, 2000)
Tamar (Royaume Uni)	0,1 – 1	E	(Readman *et al.*, 1987)
Mersey (Royaume Uni)	0,6 – 3,8 (15)	E	(Vane *et al.*, 2007)
Estuaire de l'Escaut	0,4 – 123 $mg.kg^{-1}$ Corg (10)	E	(Kaag *et al.*, 1998)

L'étude de Kaag *et al.* (1998) a mis en évidence des niveaux de contamination par les HAP dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut compris entre 0,4 et 123 $mg.kg^{-1}$ Corg (somme de 10 HAP). Ces concentrations en HAP sont inférieures à celles observées dans notre étude dans la partie amont du bassin versant : 1433, 200 et 320 $mg.kg^{-1}$ Corg en moyenne dans les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, respectivement.

3.1.3. Influence des caractéristiques sédimentaires sur les niveaux de contamination : carbone organique particulaire et distribution granulomètrique

Comme il a été précisé dans le premier chapitre, les contaminants organiques hydrophobes sont caractérisés par une affinité très importante vis-à-vis de la matière solide et en particulier de la matière organique sédimentaire. Cette association entre les contaminants et les particules met en jeu des processus d'adsorption à la surface des grains de sédiment et d'absorption à l'intérieur de la matière organique.

Afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les niveaux de contamination, nous avons mesuré les teneurs en carbone organique particulaire ainsi que la distribution granulométrique pour l'ensemble de nos échantillons. Les profils sédimentaires du carbone total et organique sont présentés dans la figure 3.5. Le carbone organique est compris entre 1,5 et 3,7 % pour les sédiments de Wervik (maximum à 17 cm de profondeur) et entre 1,7 et 3,1 % pour les sédiments d'Helkijn (maximum à 5 cm de profondeur). Les teneurs en carbone organique sont légèrement supérieures pour le site de l'Espierre, avec des valeurs comprises entre 2,4 et 4,7 % (maximum à 17 cm de profondeur). Le carbone organique représente entre 55 et 83 % du carbone sédimentaire total, selon les sites et la profondeur.

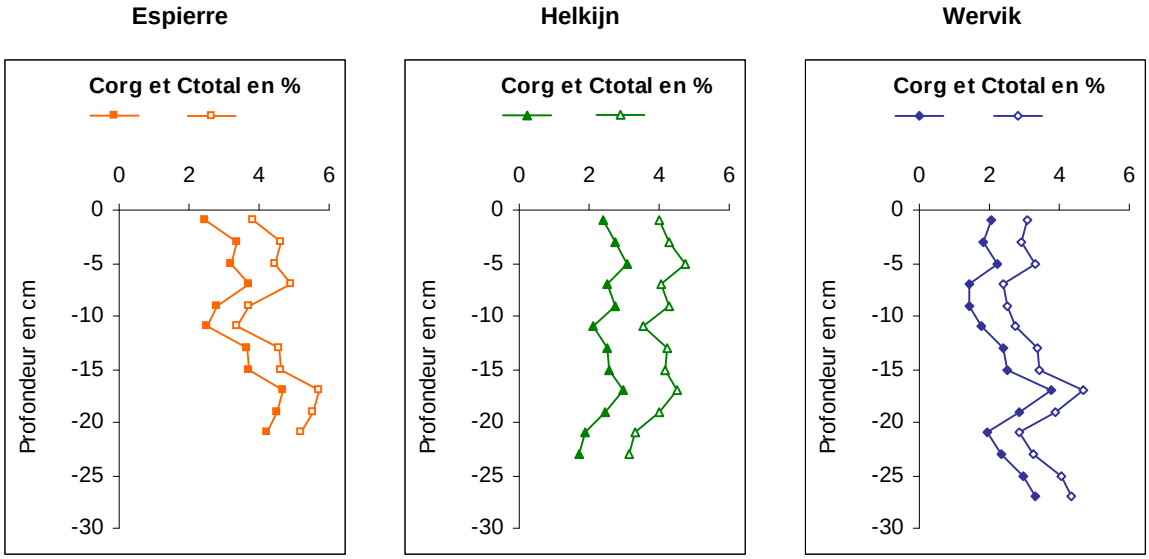

Figure 3.5. *Teneurs en carbone total (Ctotal) et en carbone organique (Corg), exprimées en fractions massiques relatives (%) par rapport au poids sec de sédiment, pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

La distribution granulométrique a été déterminée dans la gamme 0,02 – 2000 µm grâce à un micro-granulomètre laser. Les résultats, exprimés en pourcentage de chaque fraction granulométrique, sont présentés dans la figure 3.6 pour les trois carottes sédimentaires. Une distribution granulométrique similaire est observée pour les sites d'Helkijn et de Wervik avec

une prédominance de la fraction limoneuse. Ces particules, dont la taille est comprise entre 2 et 63 µm, représentent en moyenne 70,6 % et 70,1 % respectivement pour ces deux sites.

Le site de l'Espierre présente une proportion plus importante de particules sableuses (63 – 2000 µm) : 40,6 %, contre 53,5 % pour les particules de taille 2-63 µm. La taille médiane des grains est donc supérieure pour le site de l'Espierre, avec une valeur de 48,4 µm, par rapport aux sites d'Helkijn et de Wervik dont les particules présentent une taille médiane de 31,2 et 25,6 µm, respectivement.

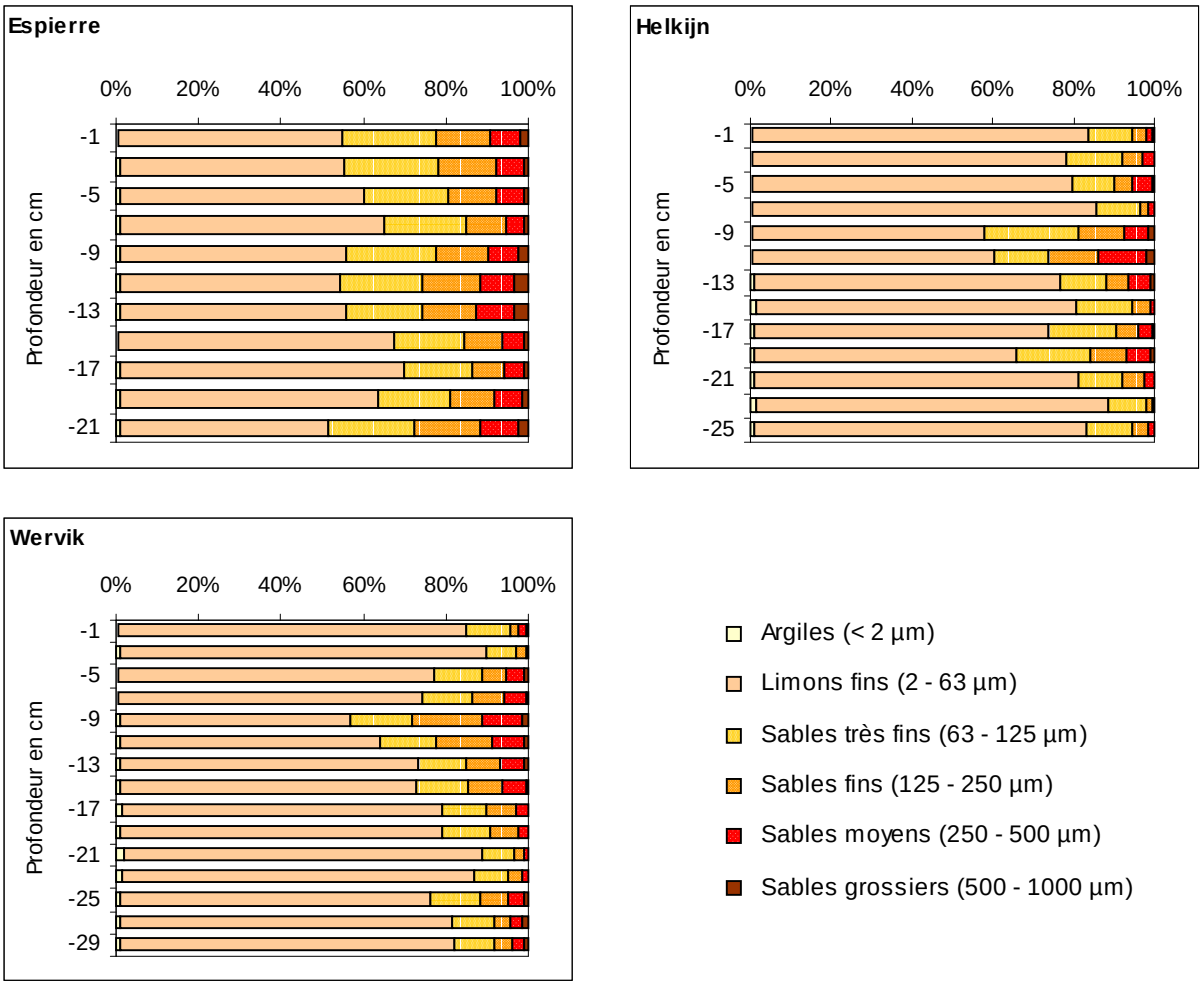

Figure 3.6. *Distribution granulométrique (en % de chaque fraction) observée en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

L'affinité des HAP vis-à-vis de la matière organique sédimentaire a notamment été mise en évidence par De Luca *et al.* (2005), Oros et Ross (2004) et Wang *et al.* (2001) qui ont observé une corrélation entre les niveaux de contamination par les HAP et les teneurs en carbone organique particulaire. Oros et Ross (2004) ont également noté une corrélation entre les concentrations totales en HAP et la fraction granulométrique fine (< 63 µm). Wang *et al.* (2001) précise cependant que les résultats peuvent être contradictoires selon les

études. Ainsi, Wang *et al.* (2001) ont observé des concentrations plus élevées en HAP dans la fraction la plus grossière du sédiment (> 250 µm) préalablement isolée par tamisage et qui présente les teneurs les plus élevées en carbone organique. Pour les sédiments et les contaminants organiques étudiés dans notre cas, aucune corrélation significative n'est observée entre les niveaux de contamination et les teneurs en carbone organique. Une corrélation positive et significative n'a été notée que pour le site de Wervik entre la quantité totale de HAP et la fraction granulométrique fine (< 63 µm) ($R = 0,87$; $p < 0,001$). Pour les sédiments de l'Espierre, les concentrations totales en HAP sont corrélées négativement avec la fraction granulométrique 63 – 125 µm ($R = 0,95$; $p < 0,001$).

3.2. Sources potentielles de la contamination par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik

La contamination de l'environnement par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques peut être due à des activités humaines et à des processus naturels. Même si certains HAP servent d'intermédiaires dans l'industrie chimique (cas de l'acénapthène, de l'anthracène, du naphtalène et du fluoranthène) (Lachambre et Fisson, 2007), ces composés sont très majoritairement émis par l'homme de manière involontaire à la suite de la combustion incomplète de matière organique (source pyrolytique) ou du déversement de produits pétroliers. Certains auteurs évoquent également pour quelques HAP une origine diagénétique, c'est à dire la dégradation de précurseurs végétaux après leur dépôt à la surface sédimentaire (Budzinski *et al.*, 1997). Les *n*-alcanes sont de leur côté émis par des sources pétrolières ou biologiques (organismes terrestres et aquatiques). Du fait de ces conditions de formation différentes, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques peuvent présenter une empreinte caractéristique utilisable par la suite pour identifier les sources de contamination des sédiments. Ce travail d'identification passe par l'étude de la distribution générale des hydrocarbures, grâce notamment à différents indices qualitatifs et quantitatifs, et par l'emploi de rapports de certains composés caractéristiques.

3.2.1. Les hydrocarbures aliphatiques : outils indicateurs des sources biogéniques et pétrolières

Différents indices en lien avec les concentrations individuelles des composés résolus ou avec l'UCM (Unresolved Complex Mixture) ont été utilisés afin de distinguer les différentes sources biogéniques (aquatique ou terrestre) et anthropiques (pétrolière) de la contamination des sédiments par les hydrocarbures aliphatiques.

Indices basés sur la distribution des n-alcanes – Les principales sources biogéniques et pétrogéniques d'hydrocarbures aliphatiques ainsi que leurs caractéristiques ont été présentées dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Dans le cas des *n*-alcanes provenant de processus biologiques, une prédominance des *n*-alcanes possédant un nombre impair de carbone est généralement relevée. Cette caractéristique est notamment mise à profit grâce à l'indice **CPI** (carbon preference index) qui se définit comme le rapport des *n*-alcanes présentant un nombre impair de carbone sur ceux ayant un nombre pair de carbone. Différentes manières de calculer cet indice peuvent être relevées dans la littérature (Colombo *et al.*, 1989 ; Commendatore *et al.*, 2000 ; Wu *et al.*, 2001 ; Jeanneau *et al.*, 2006). D'une manière générale, les *n*-alcanes les plus abondants dans les matériaux d'origine biogénique, comme les algues ou les cires cuticulaires, présentent une prédominance des *n*-alcanes impairs et ont donc une valeur supérieure à 1 de l'indice CPI. Les *n*-alcanes *n*-C23, *n*-C25, *n*-C27, *n*-C29 et *n*-C31 sont des constituants majeurs des cires des végétaux supérieurs terrestres tandis que les *n*-alcanes les plus abondants dans les algues ou les bactéries sont généralement les *n*-C15, *n*-C17, *n*-C19 et *n*-C21 (Colombo *et al.*, 1989). D'un autre côté, les *n*-alcanes dérivant de sources pétrolières présentent une large distribution sans prédominance des *n*-alcanes pairs ou impairs et ont donc des valeurs de CPI proches de 1 (Aboul-Kassim et Simoneit, 1996).

Le CPI a tout d'abord été calculé en se basant sur la relation de Aboul-Kassim et Simoneit (1995) adaptée à notre gamme analytique (équation 3.1) :

$$CPI = [\Sigma (n\text{-C13 à } n\text{-C33})] / [\Sigma (n\text{-C14 à } n\text{-C34})] \quad \textbf{3.1}$$

Les sédiments d'Helkijn et de Wervik présentent des valeurs de CPI respectivement comprises entre 1,8 et 2,6 (valeur moyenne 2,1) et entre 2,1 et 2,8 (valeur moyenne 2,5) (figure 3.7). Les valeurs de CPI dans les sédiments de l'Espierre sont plus variables et sont comprises entre 1,8 et 3,9 avec une moyenne de 2,6. Ces valeurs supérieures à 1 obtenues quelle que soit la profondeur dans les trois carottes sédimentaires suggèrent donc une prédominance des *n*-alcanes d'origine biogénique dans la fraction résolue.

Afin d'améliorer la sensibilité de cet indice, Aboul-Kassim et Simoneit (1995) séparent la gamme de carbone en une gamme basse (*n*-C12 à *n*-C19) et une gamme haute (*n*-C20 à *n*-C33) qui permettent de distinguer respectivement les *n*-alcanes provenant de sources microbiennes et algales ou de produits pétroliers légers ainsi que les *n*-alcanes dérivant des végétaux terrestres ou des dérivés de produits pétroliers dans les zones urbaines. Les valeurs de **LCPI** (low carbon preference index) et de **HCPI** (high carbon preference index) ont été calculées à partir des équations 3.2 et 3.3 :

$$LCPI = [\Sigma (n\text{-C13 à } n\text{-C19})] / [\Sigma (n\text{-C12 à } n\text{-C18})] \quad \textbf{3.2}$$

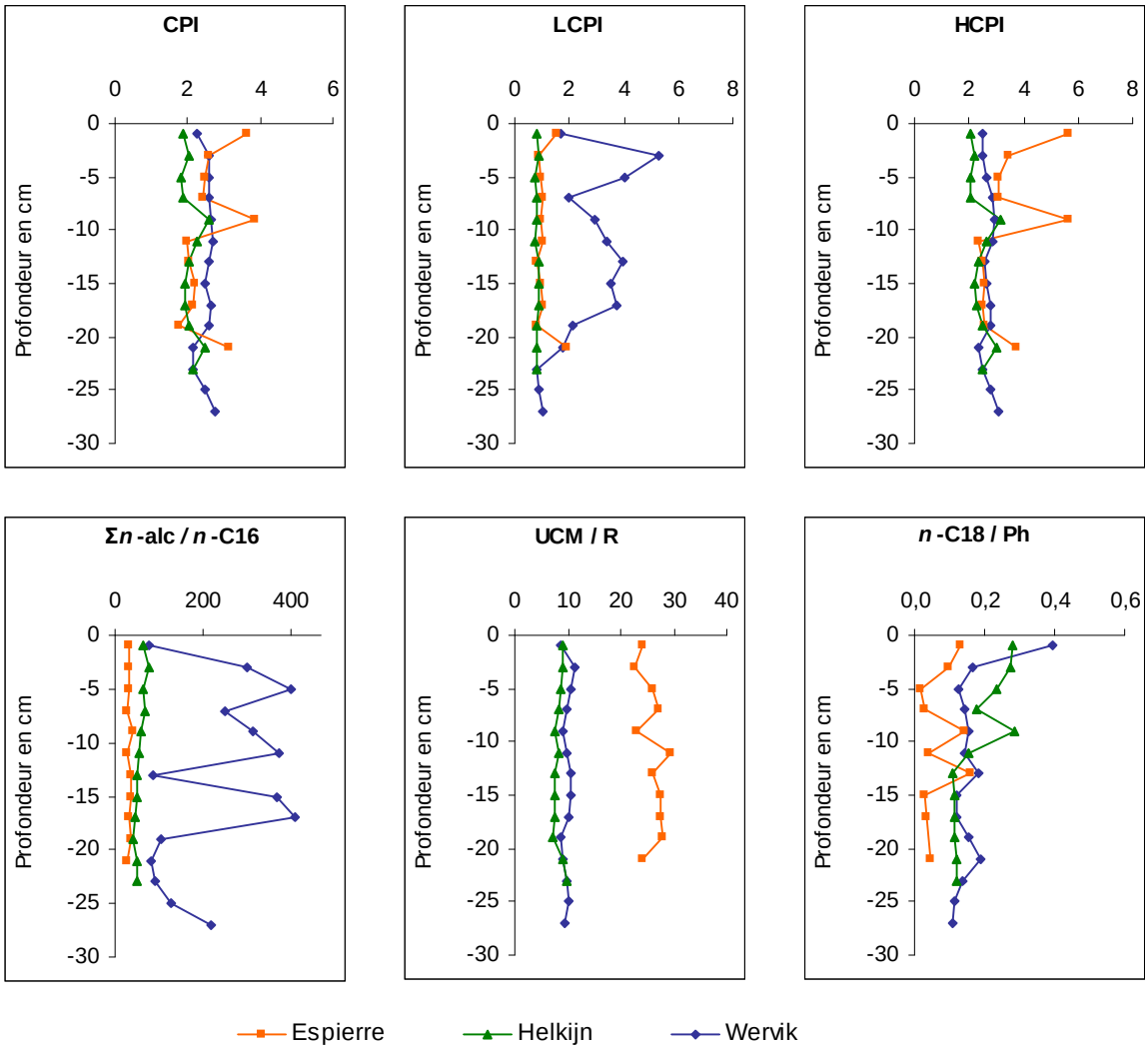

Figure 3.7. *Profils obtenus dans les trois carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, pour les divers indices aliphatiques utilisés : CPI (carbon preference index), LCPI (low range carbon preference index), HCPI (high range carbon preference index), Σ n-alc / n-C16 (rapport de la concentration du n-alcane C16 sur la concentration totale en n-alcanes), UCM / R (rapport des composés non-résolus sur les composés résolus) et n-C18 / Ph (rapport des concentrations de l'alcane n-C18 sur le phytane).*

$$HCPI = [\Sigma (n\text{-C21 à } n\text{-C33})] / [\Sigma (n\text{-C20 à } n\text{-C32})] \qquad \textbf{3.3}$$

Les valeurs du LCPI sont proches de 1 pour les carottes de l'Espierre (valeur moyenne de 1,1) et d'Helkijn (valeur moyenne de 0,8) et varient peu avec la profondeur, suggérant une contamination par des produits pétroliers légers (figure 3.7). A l'inverse, les sédiments de Wervik présentent des valeurs de LCPI supérieures à 1 dans les vingt premiers centimètres (valeur moyenne de 3,4) puis proches de 1 dans le fond de la carotte sédimentaire. La contribution des *n*-alcanes d'origine biogénique semble donc prédominer pour les composés de faible poids moléculaires dans les sédiments de la Lys.

En ce qui concerne l'indice HCPI, les valeurs sont supérieures à 1 sur l'ensemble des trois carottes sédimentaires, mettant ainsi en évidence les apports de matériel biogénique d'origine terrigène. Les profils verticaux de l'indice HCPI sont similaires à ceux de l'indice CPI (figure 3.7). Une corrélation positive et significative est notée entre les valeurs de CPI et de HCPI ($R = 0,97$, 0,98 et 0,79 respectivement pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, $p < 0,001$). Cette corrélation s'explique par le fait que les *n*-alcanes les plus abondants dans les sédiments étudiés sont le *n*-C27, le *n*-C29 et le *n*-C31. La somme de ces trois hydrocarbures aliphatiques intervient pour 31-53 %, 36-48 % et 45-54 % de la concentration totale en *n*-alcanes pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, respectivement. Ces conclusions confirment l'utilité de séparer la gamme de calcul du CPI en une gamme basse et une gamme haute. Du fait de la prédominance des *n*-alcanes lourds et impairs, l'empreinte pétrogènique apparaît pour les sédiments de l'Espierre et d'Helkijn lorsqu'on applique l'indice LCPI mais pas lorsqu'on considère l'indice global CPI.

Le site de Wervik, qui se distingue par des valeurs de LCPI supérieures aux deux autres sites, présente également des valeurs plus élevées de l'indice **Σ *n*-alc / *n*-C16** (figure 3.7). Ce rapport de la concentration totale en *n*-alcanes sur la concentration en *n*-C16 permet également de distinguer les sources biologiques et pétrolières. Les valeurs de cet indice sont faibles (< 15) dans le cas des échantillons pétroliers et plus élevées (> 50) dans le cas des échantillons biologiques. Le rapport Σ *n*-alc / *n*-C16 présente des valeurs comprises entre 43 et 77 pour le site d'Helkijn et entre 28 et 40 pour le site de l'Espierre. L'empreinte biologique semble donc plus marquée dans les sédiments de Wervik avec des valeurs du rapport Σ *n*-alc / *n*-C16 toujours supérieures à 80 et atteignant 400 à certaines profondeurs.

Indices basés sur le mélange complexe non-résolu - Un autre outil de diagnostic est l'**UCM** (unresolved complex mixture) qui est composé d'un mélange d'hydrocarbures cycliques ou ramifiés non résolus par la colonne capillaire et qui forment donc un massif sous les composés résolus (Gough et Rowland, 1990). Les chromatogrammes de sédiments non contaminés ou les échantillons d'origine biologique sont caractérisés par l'absence d'UCM tandis que les échantillons pétroliers (pétrole brut et certains produits de raffinage comme les huiles lubrifiantes) présentent un UCM important (Wang *et al.*, 1999 ; Jeanneau, 2007). Ces auteurs notent également la présence d'un UCM dans les huiles altérées ou biodégradées ainsi que dans les sédiments contaminés par des produits pétroliers. Ainsi, la forme et le temps d'élution de l'UCM sont caractéristiques de la coupe pétrolière à l'origine de la contamination (fuel domestique, huile de vidange, essences, bitume routier) (Jeanneau, 2007) et sont donc des indicateurs très utiles de la contamination anthropique des sédiments (Colombo *et al.*, 1989 ; Faure *et al.*, 2000).

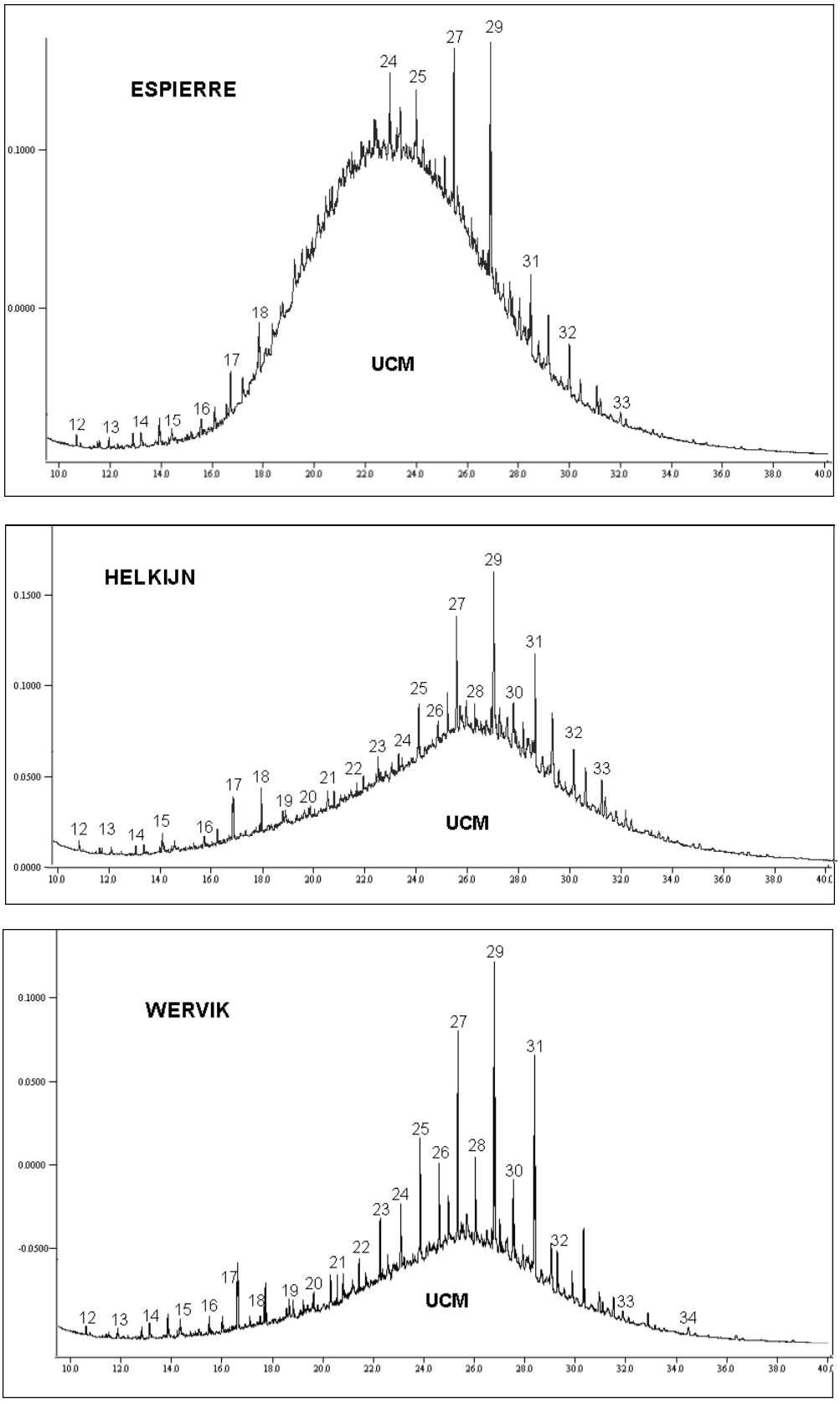

Figure 3.8. *Chromatogrammes des fractions aliphatiques des trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (sédiments superficiels) (UCM, unresolved complex mixture).*

Il faut cependant rappeler que l'empreinte observée dans les sédiments est la résultante de l'ensemble des sources de contamination et que l'identification de leurs contributions respectives reste difficile. L'ensemble des sédiments étudiés présente un UCM large et de forme unimodale dont l'élution se situe entre les *n*-alcanes *n*-C16 et *n*-C34 (figure 3.8). Le maximum de l'élution de l'UCM se situe au niveau du *n*-C27 pour les carottes d'Helkijn et de Wervik et au niveau du *n*-C24 pour la carotte de l'Espierre, cet écart pouvant suggérer des sources en partie différentes pour ces sites.

La taille de l'UCM constitue également un indicateur intéressant. Gough et Rowland (1990) suggèrent ainsi que l'UCM est particulièrement prononcé pour les pétroles biodégradés et pour certaines fractions raffinées telles que les huiles lubrifiantes. Le rapport des composés non résolus sur les composés résolus (UCM/R) est l'indice le plus communément utilisé afin d'évaluer l'importance de ces contributions anthropiques (Commendatore *et al.*, 2000). Le rapport UCM/R indique une contamination par des produits pétroliers lorsque sa valeur est supérieure à 2 (Aboul-Kassim et Simoneit, 1995). Les valeurs du rapport UCM/R évoluent relativement peu et ne montrent pas de tendance particulière en fonction de la profondeur (figure 3.7). Les valeurs du rapport UCM/R sont comprises entre 7,4 et 9,8 (valeur moyenne 8,3) pour le site d'Helkijn et entre 8,8 et 11,2 (valeur moyenne 9,8) pour le site de Wervik. Les valeurs pour le site de l'Espierre sont comprises entre 22,6 et 29,3 avec une moyenne de 26,0. Ces valeurs supérieures d'un facteur 3 environ par rapport aux deux autres sites suggèrent une contamination plus élevée par les produits pétroliers ou une dégradation plus importante de ces hydrocarbures pour le site de l'Espierre.

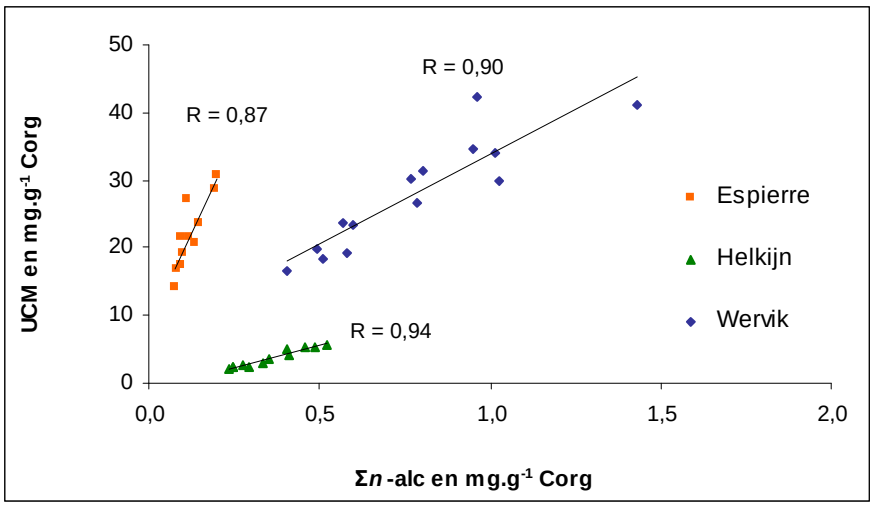

Figure 3.9. *Droites et coefficients de corrélations obtenus entre les concentrations de l'UCM (unresolved complex mixture) et les concentrations totales en n-alcanes (Σn-alc), exprimées en mg.g^{-1} de carbone organique (Corg), pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Par ailleurs, des corrélations positives et significatives sont notées entre les concentrations totales en *n*-alcanes et les concentrations de l'UCM (exprimées en $mg.g^{-1}$ de Corg) (R = 0,87, 0,94 et 0,90, $p < 0,001$, respectivement pour les carottes de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik) (figure 3.9). Dans la littérature, de telles corrélations entre les *n*-alcanes résolus et l'UCM ont été attribuées à une origine commune de ces hydrocarbures (Aboul-Kassim et Simoneit, 1996) et / ou à des voies de transport vers le milieu aquatique et des mécanismes d'accumulation similaires pour ces composés allochtones (Gogou *et al.*, 2000 ; Readman *et al.*, 2002).

Indices basés sur les composés isoprénoïques - La présence de pristane (Pr) et de phytane (Ph) a également été relevée dans nos échantillons sédimentaires. Le pristane et le phytane sont les produits de l'altération géologique de la chaîne latérale phytile de la chlorophylle des organismes phototrophes (Peters et Moldowan, 1993). La structure moléculaire de ces composés isoprénoïques est présentée dans la figure 1.6 (Chapitre 1). Le pristane et le phytane apparaissent communément dans les pétroles et ont également été utilisés pour évaluer l'avancement de la dégradation microbienne de résidus pétroliers dans les sols et les sédiments (Wu *et al.*, 2001 ; Zhu *et al.*, 2005). La structure moléculaire plus complexe des composés isoprénoïques ramifiés par rapport aux *n*-alcanes linéaires résulte en une dégradation plus lente des isoprénoïdes (Peters et Moldowan, 1993 ; Serrano *et al.*, 2008). Peters et Molowan (1993) ont ainsi établi une échelle, de 1 à 10, qui permet d'estimer le niveau de dégradation d'un pétrole en se basant sur les abondances relatives des différentes classes d'hydrocarbures. La figure 3.10 montre les effets de ces différents niveaux de dégradation sur la composition d'un pétrole mature typique. L'ordre généralement croissant de résistance à la biodégradation est le suivant : *n*-alcanes > isoprénoïdes acycliques > stéranes > hopanes / diastéranes > stéroïdes aromatiques. Les auteurs insistent cependant sur le fait que la biodégradation ne doit pas être considérée comme une altération purement séquentielle des différentes classes de composés mais que certains recouvrements peuvent se produire.

Douglas *et al.* (1996) précisent que les *n*-alcanes compris entre le *n*-C10 et le *n*-C28 sont davantage dégradés que les *n*-alcanes comprenant plus de 28 atomes de carbone et que le pristane et le phytane sont moins dégradés que les *n*-alcanes adjacents (*n*-C17 et *n*-C18). Cette différence d'appauvrissement entre les alcanes linéaires et ramifiés est utilisé en tant qu'indicateur de la biodégradation grâce aux rapports *n*-C17 / Pr et *n*-C18 / Ph. Cependant, les composés isoprénoïques subissent eux aussi les processus de biodégradation et les rapports cités précédemment peuvent sous-estimer le niveau de biodégradation d'échantillons modérément dégradés (Douglas *et al.*, 1996). Dans le cas des sédiments contaminés, Commendatore *et al.* (2000) estiment que des rapports *n*-C17 / Pr et *n*-C18 / Ph supérieurs à 1 indiquent des apports relativement récents de pétrole tandis que des valeurs

inférieures à 1 de ces indices, couplées à des concentrations élevées en hydrocarbures, suggèrent la présence de produits pétroliers dégradés. Serrano *et al.* (2008), qui ont suivi l'atténuation naturelle des hydrocarbures aliphatiques après le déversement de carburant diesel sur un sol, ont mis en évidence une diminution des rapports *n*-C17 / Pr et *n*-C18 / Ph au fur et à mesure de la dégradation par les micro-organismes.

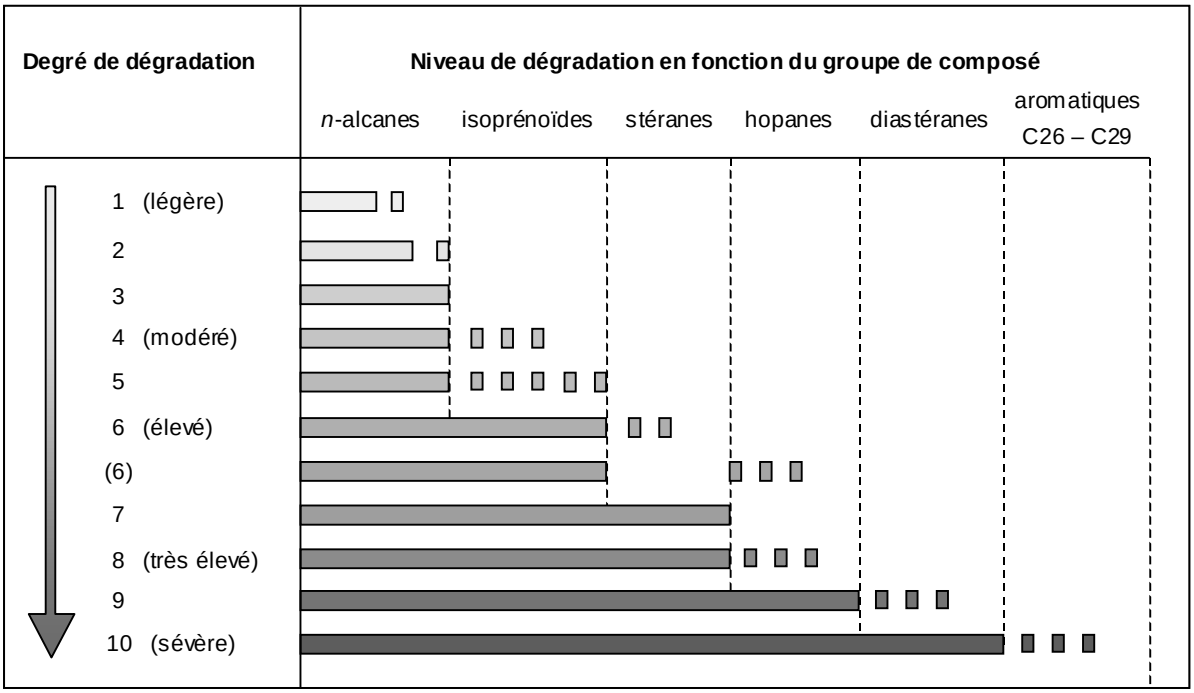

Figure 3.10. *Schéma illustrant les différents niveaux de biodégradation pour un pétrole mature typique [d'après Peters et Moldowan (1993)].*

Seul le rapport *n*-C18 / Ph a été calculé dans nos sédiments, les signaux du pristane et du *n*-alcane *n*-C17 étant difficiles à séparer pour certains échantillons. Le rapport ***n*-C18 / Ph** est inférieur à 1 pour l'ensemble des sédiments étudiés, confirmant ainsi la présence de produits pétroliers dégradés précédemment indiquée par l'UCM (figure 3.7). Une diminution de cet indice est observée pour les sédiments de Wervik et d'Helkijn entre la surface du sédiment (0,39 et 0,28 respectivement) et le fond de la carotte sédimentaire (0,11 et 0,12 respectivement) mettant en évidence une dégradation continue au fur et à mesure de l'enfouissement de la matière organique. Les sédiments de l'Espierre présentent des valeurs plus faibles (0,12 en moyenne) et une tendance décroissante dans les cinq premiers centimètres (0,13 à 0,02) suivie par des maxima ponctuels à 9 et 13 cm de profondeur.

Bilan de l'étude des indicateurs aliphatiques - Les *n*-alcanes résolus majoritaires dans nos échantillons sont lourds et impairs (*n*-C27, *n*-C29 et *n*-C31) et proviennent essentiellement de sources biogéniques (végétaux supérieurs terrestres). Cette prédominance est confirmée par des valeurs supérieures à 1 de l'indice CPI (carbon

preference index). Une étude plus détaillée par l'intermédiaire du LCPI (low range carbon preference index) a permis de révéler une empreinte pétrolière pour les composés de faible poids moléculaire dans les sédiments de l'Espierre et d'Helkijn. Les sédiments de Wervik se différencient par une origine biogénique, microbienne ou algale, de ces mêmes composés de faible poids moléculaire et par des valeurs du rapport Σ*n*-alc / *n*-C16 supérieures par rapport aux deux autres sites.

Dans la partie 3.1.1 de ce chapitre, deux hypothèses avaient été émises afin d'expliquer la relative diminution des concentrations en *n*-alcanes avec la profondeur : des apports plus faibles en contaminants et / ou la dégradation de ces composés au fur et à mesure de l'enfouissement. La dégradation des *n*-alcanes est mise en évidence par des valeurs du rapport *n*-C18 / Ph généralement inférieures à 1 et diminuant avec la profondeur. Néanmoins, aucune corrélation significative n'est apparue entre les concentrations totales en *n*-alcanes et les valeurs de l'indice *n*-C18 / Ph. Constatant que les sédiments superficiels des trois sites présentent un UCM intense et des valeurs inférieures à 1 du rapport *n*-C18 / Ph, on peut raisonnablement supposer que la dégradation des hydrocarbures commence en amont de leur incorporation dans le sédiment et notamment lors de leur transport (par voie atmosphérique et par ruissellement) jusqu'au milieu aquatique.

Le site de l'Espierre se distingue en de nombreux points du site d'Helkijn, localisé sur l'Escaut à environ 200 m en aval de la confluence avec l'Espierre. Le mélange d'hydrocarbures non résolus (UCM) présente un maximum d'élution au niveau du *n*-C24 pour l'Espierre et du *n*-C27 pour Helkijn et est plus intense d'un facteur 3 environ pour l'Espierre. Au niveau des hydrocarbures résolus, les concentrations totales en *n*-alcanes sont inférieures dans l'Espierre d'un facteur 2 environ et les valeurs du rapport *n*-C18 / Ph y sont plus faibles, suggérant une dégradation plus avancée des *n*-alcanes pour ce site.

3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques : outils indicateurs des sources pyrolytiques et pétrolières

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) permettent d'apporter des informations complémentaires sur les origines pétrolière et pyrolytique de la contamination des sédiments. De manière similaire aux hydrocarbures aliphatiques, l'étude des HAP se base sur l'empreinte générale de la contamination ainsi que sur différents rapports caractéristiques.

Indices basés sur la répartition globale des HAP – Les conditions de formation des HAP, en particulier la température, influencent de manière notable la distribution des hydrocarbures. Les échantillons d'origine pétrogènique sont dominés par des HAP de faible poids moléculaire tandis que les processus de combustion génèrent principalement des HAP

de haut poids moléculaire (Neff, 1979). Il est communément admis de distinguer les HAP légers comprenant 2 et 3 cycles aromatiques et les HAP lourds formés de 4, 5 et 6 cycles aromatiques. Le rapport des HAP de faible poids moléculaire sur ceux de haut poids moléculaire (**LMW / HMW**, low molecular weight / high molecular weight) est donc couramment utilisé afin de distinguer les origines pétrolières (rapport supérieur à 1) et pyrolytiques (rapport inférieur à 1) (De Luca *et al.*, 2005).

Les valeurs du rapport LMW / HMW sont proches de 0,5 et peu variables avec la profondeur pour les sédiments de l'Espierre et de Wervik (figure 3.11). Les valeurs LMW / HMW sont comprises entre 0,4 et 0,6 (valeur moyenne de 0,5) pour le site de l'Espierre et entre 0,5 et 0,7 pour le site de Wervik (valeur moyenne de 0,6). Dans les sédiments d'Helkijn, les valeurs du rapport LMW / HMW sont en moyenne de 1,0 dans les 11 premiers centimètres et de 0,8 dans le reste de la carotte sédimentaire. Le site d'Helkijn se distingue donc par des valeurs proches de 1 dans les sédiments de surface, suggérant des apports plus importants en HAP pétrogéniques dans ce canal.

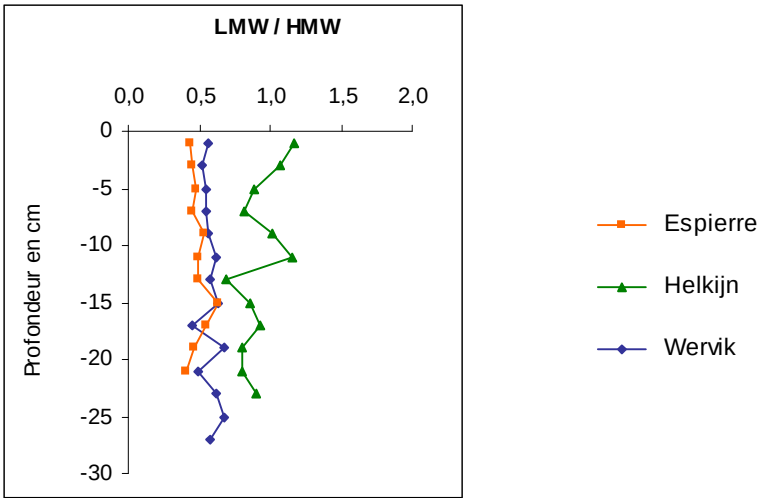

Figure 3.11. *Evolutions en fonction de la profondeur de l'indice LMW / HMW (rapport des HAP de faible poids moléculaire sur les HAP de haut poids moléculaire) pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Plus précisément, la répartition des HAP entre les différentes classes d'aromaticité est présentée dans la figure 3.12 pour les trois sites étudiés. Les sédiments des trois carottes sédimentaires sont caractérisés par la prédominance des HAP à trois et quatre cycles aromatiques. Ces HAP tri- et tétra-aromatiques contribuent à hauteur de 73-82 % à la contamination totale tandis que les HAP bi-, penta- et hexa-aromatiques représentent respectivement 5-10, 7-18 et 3-6 % de la contamination totale. Parmi les 16 HAP non-alkylés étudiés, les composés majoritaires sont les HAP à trois cycles aromatiques fluorène et phénanthrène ainsi que les HAP à quatre cycles aromatiques fluoranthène et pyrène.

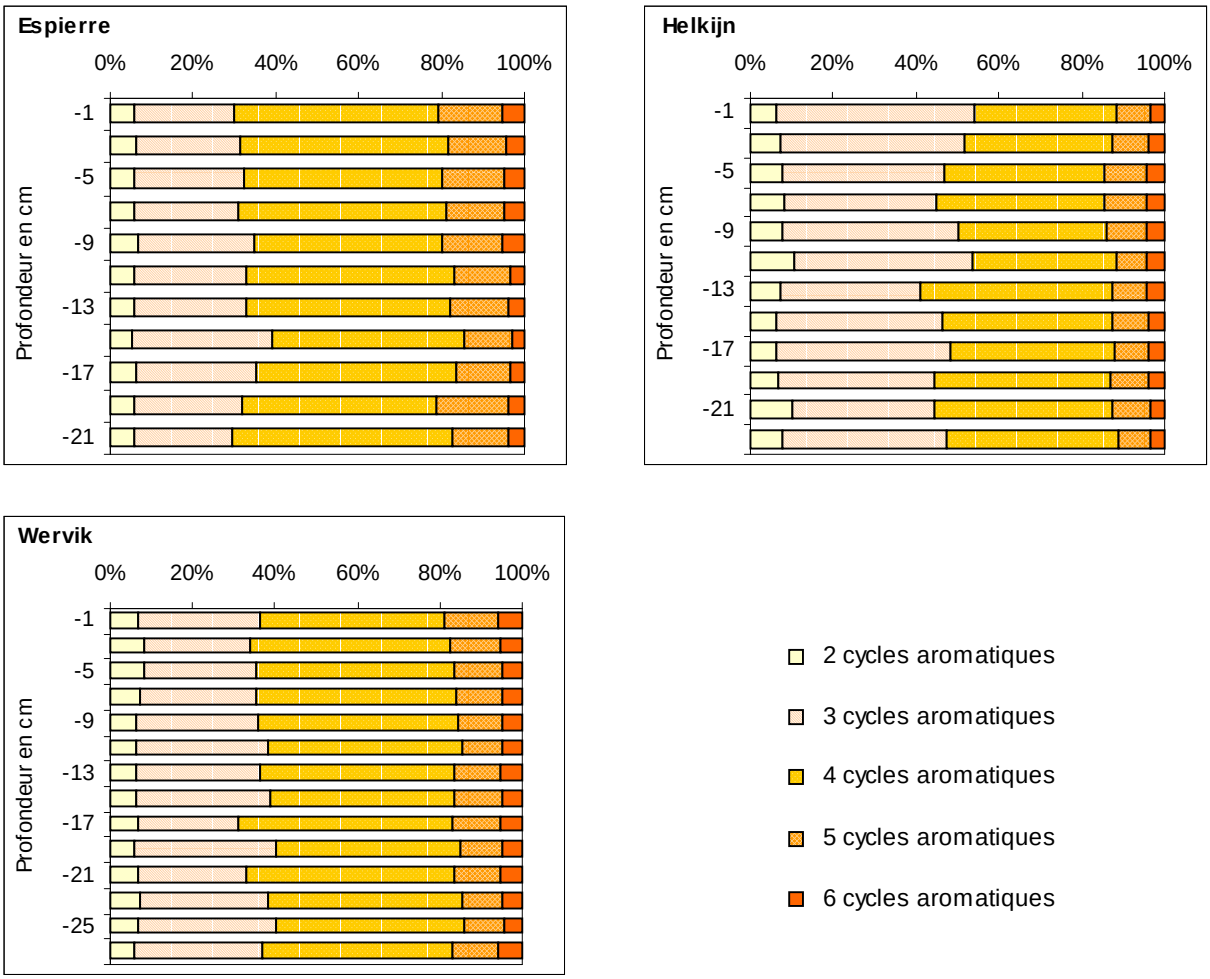

Figure 3.12. *Répartition des HAP entre les différentes classes d'aromaticité en % en fonction de la profondeur pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Indices basés sur les rapports caractéristiques – L'empreinte pyrolytique semble prédominer dans les sédiments étudiés, d'après les valeurs de l'indice LMW / HMW et la répartition des HAP entre les différentes classes d'aromaticité. D'autres outils plus élaborés tels que les rapports de composés caractéristiques vont être employés afin de confirmer ces premières conclusions.

Les rapports moléculaires, basés sur des différences de stabilité thermique entre des isomères de même poids moléculaires, sont fréquemment utilisés afin de distinguer les sources de contamination par les HAP (Yunker *et al.*, 2002). Une grande attention doit cependant être portée sur l'interprétation de ces rapports lorsqu'on les utilise pour déterminer les sources de contamination. Leur utilisation comme traceurs présuppose en effet que les isomères possèdent des propriétés physico-chimiques similaires et qu'ils sont soumis à la dégradation et à la dilution de la même manière durant leur transport jusqu'au sédiment (Zhang *et al.*, 2005). Zhang *et al.* (2005) démontrent dans leur étude la plus grande stabilité des rapports basés sur les HAP de haut poids moléculaires par rapport à ceux de

faible poids moléculaires qui sont davantage influencés par des paramètres comme la volatilité. Par ailleurs, les HAP sédimentaires proviennent de sources multiples et il est donc préférable d'étudier ces rapports moléculaires simultanément afin d'éviter toute interprétation erronée (Budzinski *et al.*, 1997 ; Yunker *et al.*, 2002 ; Oros et Ross, 2004).

La caractérisation des sources de HAP dans nos sédiments a été évaluée en utilisant les HAP de poids moléculaires 178, 202, 228 et 276. Les valeurs seuils indiquant des types de source différents sont basées sur le travail de Yunker *et al.* (2002) et de Oros et Ross (2004) et sont rassemblées dans le tableau 3.4. Le rapport A / (A + P) indique une origine pétrogènique lorsque les valeurs sont inférieures à 0,10 tandis que des valeurs supérieures à 0,10 sont caractéristiques d'une origine pyrolytique. Yunker *et al.* (2002) estiment que les valeurs limites sont moins définitives pour le rapport BaA / (BaA + Chrys), des valeurs comprises entre 0,2 et 0,35 indiquant un mélange de sources pyrolytiques et pétrogéniques. Pour les rapports Fl / (Fl + Pyr) et IdP / (IdP + BPer), la distinction est faite entre la combustion de combustibles fossiles liquides et la combustion de biomasse et de charbon. Par ailleurs, Yunker *et al.* (2002) estiment que les rapports utilisant les isomères de masses 202 et 276 conduisent aux interprétations les plus définitives du fait de la plus grande différence de stabilité thermique entre les isomères. Cette conclusion est en accord avec Zhang *et al.* (2005) qui considèrent que les HAP de haut poids moléculaire indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène sont les plus fiables pour la détermination des sources de la contamination par les HAP.

Tableau 3.4. *Rapports caractéristiques utilisés pour distinguer les différentes sources de HAP et valeurs seuils issues des travaux de Yunker et al. (2002) et de Oros et Ross (2004).*

rapport	Valeurs seuils	Conclusions sur l'origine de la contamination
A / (A+P) *	< 0,10	Origine pétrogénique
	> 0,10	Processus de combustion
Fl / (Fl+Pyr) *	< 0,40	Origine pétrogénique
	0,40 – 0,50	Combustion de combustibles fossiles liquides
	> 0,50	Combustion de charbon ou de biomasse (bois, herbe)
BaA / (BaA+Chrys) *	<0,20	Origine pétrogénique
	0,20 – 0,35	Sources mélangées
	> 0,35	Processus de combustion
IdP / (IdP + Bper) *	< 0,20	Origine pétrogénique
	0,20 – 0,50	Combustion de combustibles fossiles liquides
	> 0,50	Combustion de charbon ou de biomasse (bois, herbe)

* A (anthracène), P (phénanthrène), Fl (fluoranthène), Pyr (pyrène), BaA (benzo[a]anthracène), Chrys (chrysène), IdP (indéno[1,2,3-cd]pyrène, BPer (benzo[ghi]périylène

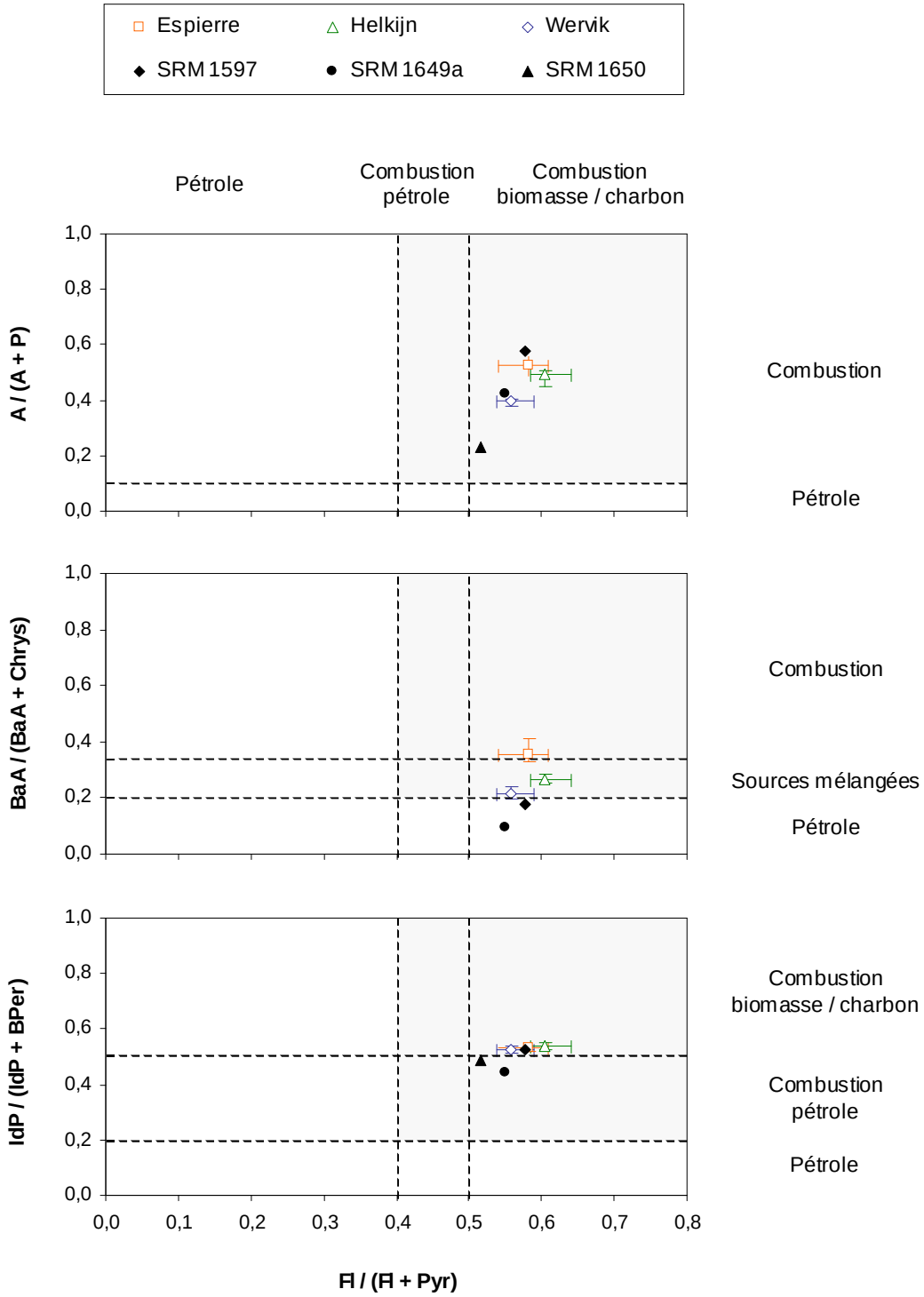

Figure 3.13. *Caractérisation de l'origine de la contamination par les HAP : valeurs des rapports d'isomères pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik ainsi que pour les matériaux de référence SRM 1597 (goudron de houille), 1649a (poussières urbaines) et 1650 (particules diesel) et délimitation des secteurs caractéristiques des processus pyrolytiques et pétrogéniques [d'après Oros et Ross (2004) et Yunker et al. (2002)].*

Les valeurs maximales et minimales des rapports A / (A + P), BaA / (BaA + Chrys) et IdP / (IdP +BPer) ont été portées en fonction du rapport Fl / (Fl + Pyr) pour chaque carotte sédimentaire (figure 3.13). Par ailleurs, ces mêmes rapports ont été calculés pour des matériaux de référence à partir des concentrations établies et certifiées par la NIST (National Institute of Standards and Technology) : particules Diesel SRM 1650, goudron de houille SRM 1597 et poussières urbaines SRM 1649a.

L'empreinte moléculaire observée dans les trois carottes sédimentaires concorde avec une origine majoritairement pyrolytique de la contamination. Les rapports A / (A + P) sont supérieurs à 0,10 pour l'ensemble des échantillons. Les rapports Fl / (Fl + Pyr) et IdP / (IdP +BPer) sont supérieurs à 0,50 indiquant une combustion de biomasse ou de charbon. Les valeurs de l'indice BaA / (BaA + Chrys) sont comprises entre 0,20 et 0,35 pour les sites d'Helkijn et de Wervik et sont supérieures à 0,35 dans le cas des sédiments de l'Espierre. Les matériaux de référence se rapprochant le plus des valeurs observées dans nos sédiments sont le goudron de houille, suivi par les poussières urbaines. Les échantillons montrent relativement peu de variations au sein d'une même carotte sédimentaire. Si l'on considère les observations réalisées dans la partie 3.1.2 (profils sédimentaires similaires et corrélations entre les HAP individuels et la somme des autres HAP), ces résultats indiquent de faibles variations temporelles dans l'origine de la contamination pour ces trois sites.

Bilan de l'étude des indices aromatiques – L'étude de la distribution générale des HAP et de certains rapports caractéristiques de composés permet de conclure à la prédominance de l'origine pyrolytique de la contamination des sédiments. Les sources pétrolières apparaissent comme minoritaires, avec la possible exception du site d'Helkijn où des valeurs supérieures à 1 du rapport LMW / HMW ont été relevées dans les sédiments de surface. La carotte sédimentaire présentant l'empreinte pyrolytique la plus marquée est celle de l'Espierre, pour laquelle on observe par ailleurs les concentrations les plus élevées en HAP. Une source probable de HAP dans cette région fortement urbanisée est la combustion du charbon qui atteint les sédiments à la suite du dépôt atmosphérique et du ruissellement sur le bassin versant (VanMetre et Mahler, 2005). Ces conclusions concordent avec celles de Van Zoest et Van Eck (1993) qui estimaient que la combustion du charbon était la source majeure de contamination par les HAP dans l'estuaire de l'Escaut.

3.3. Contamination des sédiments superficiels dans les fleuves côtiers : la Canche et l'Yser

Après un bref rappel du contexte régional et de l'importance écologique et économique de la Canche et de l'Yser, nous présenterons les principales caractéristiques (carbone organique particulaire et distribution granulométrique) des sédiments superficiels prélevés. Nous nous intéresserons ensuite aux niveaux et sources de contamination par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques et verrons en quoi ils se distinguent des sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise.

Comparés aux autres cours d'eau étudiés du District Hydrographique International de l'Escaut (Espierre, Escaut et Lys), la Canche et l'Yser se caractérisent en effet par une urbanisation et une industrialisation moins denses de leur bassin versant et une activité agricole et d'élevage relativement intense. Ces deux fleuves côtiers, et notamment leur partie estuarienne, sont porteurs d'enjeux économiques et écologiques importants. Assurant une partie de l'approvisionnement en eau potable de la Flandre occidentale, la qualité des eaux de l'Yser est cruciale mais est menacée notamment par les activités agricoles. Les estuaires sont par nature des milieux complexes, soumis à la fois à l'influence de la marée et au débit du fleuve, et qui sont en perpétuelle évolution du fait de perturbations aussi bien naturelles que provoquées par les activités humaines. Ainsi, le développement économique de ces territoires se conjuge souvent avec un aménagement de l'estuaire visant à faciliter la navigation et avec une augmentation de la population sur le bassin versant. Les estuaires sont donc exposés à une contamination locale d'origine industrielle, urbaine et agricole mais également aux effluents transportés par l'ensemble des rivières constituant le bassin versant. Parallèlement, les estuaires constituent généralement des zones de forte productivité biologique et le maintien de la biodiversité joue un rôle primordial dans la santé écologique et le développement économique des régions côtières (Amiard-Triquet et Rainbow, 2009).

3.3.1. Caractéristiques sédimentaires : carbone organique particulaire et distribution granulomètrique

Lors des dépôts sédimentaires dans les estuaires, il existe une relation entre la taille des grains et l'énergie des masses d'eau. Cette énergie hydrodynamique peut provenir de plusieurs sources : des vagues (énergie maximale en entrée d'estuaire), des marées (énergie maximale dans les chenaux à l'embouchure) ou du fleuve (énergie maximale en amont). Plus l'énergie de la masse d'eau est importante, plus les particules transportées puis déposées ont des tailles importantes (sables). Inversement, moins il y a d'énergie, plus les particules sédimentées seront fines et de type argileux. Dans le creux du chenal où l'énergie

est maximale, le sable est majoritaire tandis que sur les bords et dans les vasières, l'énergie est moindre et permet aux particules fines de sédimenter. Des informations sur le mode de dépôt des particules sédimentaires peuvent donc être obtenues au travers de l'étude de la granulométrie. La distribution granulométrique a été déterminée au laboratoire suivant le protocole présenté dans la partie 2.3.2.2 de ce manuscrit pour les sédiments de la Canche et par la VMM (Vlaamse Milieumaatschappij, Agence flamande pour l'environnement) dans le cas des sédiments de l'Yser. Les teneurs en carbone organique et la fraction fine (< 63 µm) sont présentées dans la figure 3.14 pour les sédiments de la Canche et dans la figure 3.15 pour les sédiments de l'Yser.

Dans le cas des sédiments de la Canche, les teneurs en carbone organique particulaire sont comprises entre 0,8 et 3,5 % (valeur moyenne 2,1). Les valeurs les plus élevées (3 – 3,5 %) sont relevées dans la partie estuarienne de la Canche, à proximité et en aval de la ville d'Etaples. Les sédiments déposés en amont d'Etaples dans la Canche présentent des teneurs plus faibles en carbone organique. Les sédiments de la Canche comprennent entre 31 et 77 % de particules fines (< 63 µm). Dans la partie estuarienne, des écarts importants sont observés au niveau des teneurs en carbone organique et de la fraction de particules fines entre certains points pourtant proches géographiquement. Ces différences peuvent s'expliquer par un dépôt différent des particules, les prélèvements ayant été effectués à des distances plus ou moins proches de la rive.

Pour les sédiments du canal de l'Yser, les teneurs en carbone organique sont comprises entre 1,0 et 1,7 % (valeur moyenne 1,4 %) et aucun gradient longitudinal n'est clairement mis en évidence. Les teneurs en particules fines sont plus faibles que dans la Canche (comprises entre 6 et 32 %). Les teneurs en carbone organique observés dans la Canche et l'Yser sont du même ordre de grandeur que celles déterminées dans d'autres estuaires lors d'études en France dans la Seine [1,5 – 4,2 % (Cachot *et al.*, 2006)], l'Authie [1,0 – 3,0 % (Durou *et al.*, 2007)] ou en Angleterre dans le Mersey [0,6 – 2,1 % (Vane *et al.*, 2007)].

3.3.2. Niveaux et sources de la contamination par les hydrocarbures aliphatiques dans les sédiments de la Canche et de l'Yser

Les concentrations totales en *n*-alcanes (Σ*n*-alc, en $mg.kg^{-1}$, poids sec) sont respectivement présentées dans les figures 3.14 et 3.15 pour les sédiments de la Canche et de l'Yser. Les concentrations totales en *n*-alcanes dans les sédiments de la Canche sont comprises entre 2,7 et 12,0 $mg.kg^{-1}$. Les concentrations les plus élevées (8,1 ; 10,3 et 12,0 $mg.kg^{-1}$) sont relevées sur la rive gauche de l'estuaire à proximité du port d'Etaples (pk 8,1 ; 8,4 et 9,1). Ces concentrations suggèrent une contamination, néanmoins modérée, due aux activités portuaires.

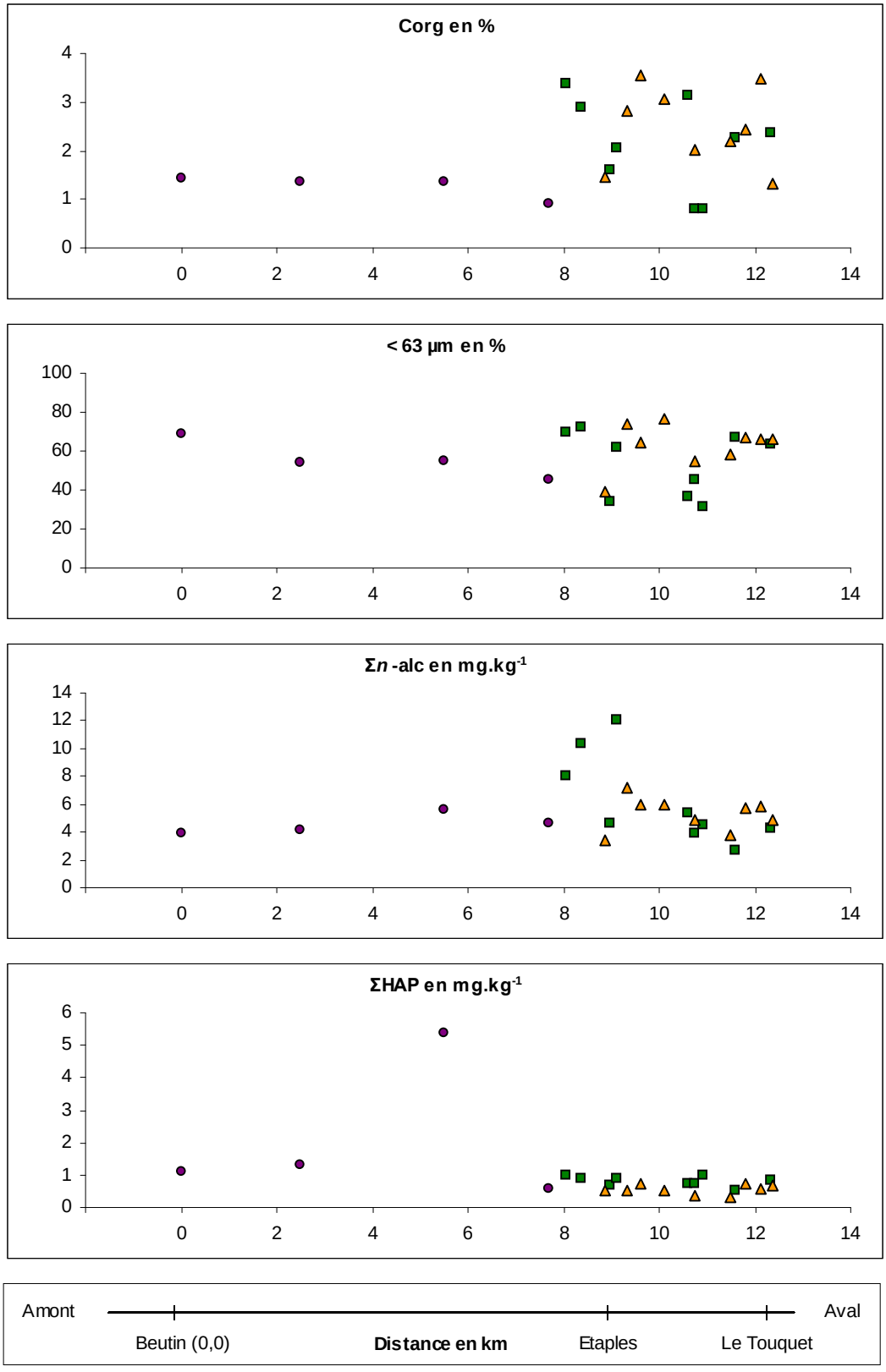

Figure 3.14. *Distributions longitudinales (en fonction du point kilomètrique) de la teneur en carbone organique sédimentaire (en %), de la fraction de particules fines < 63 µm (en %), de la concentration totale en n-alcanes (Σn-alc) (en mg.kg^{-1}, poids sec) et de la concentration totale en HAP (en mg.kg^{-1}, poids sec) pour les sédiments superficiels prélevés dans la Canche (●) et sur les rives gauche (■) et droite (▲) de l'estuaire.*

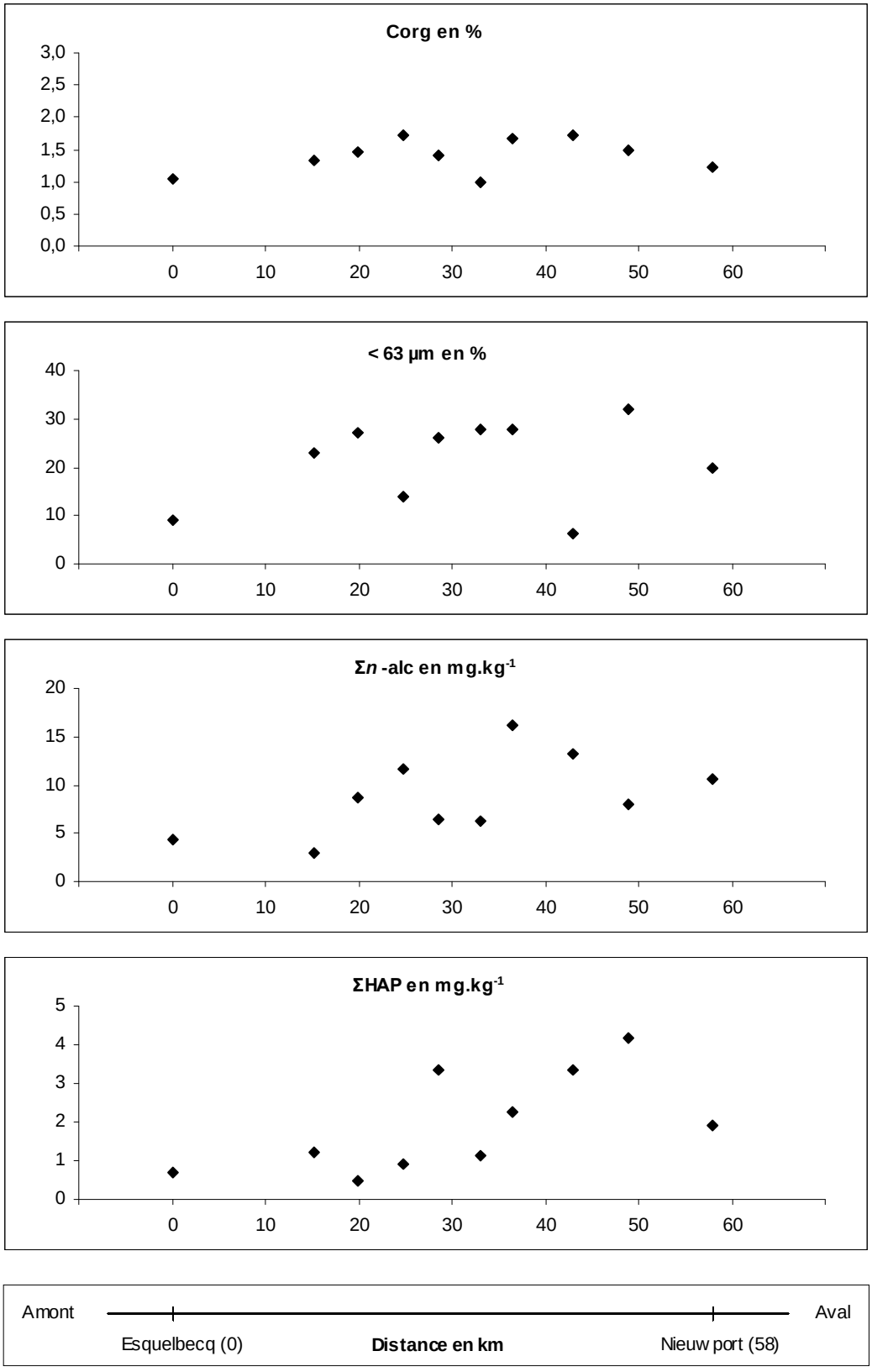

Figure 3.15. *Distributions longitudinales (en fonction du point kilomètrique) de la teneur en carbone organique sédimentaire (en %), de la fraction de particules fines < 63 µm (en %), de la concentration totale en n-alcanes (Σn-alc) (en mg.kg^{-1}, poids sec) et de la concentration totale en HAP (en mg.kg^{-1}, poids sec) pour les sédiments superficiels du canal de l'Yser.*

Le point kilométrique 8,9 qui se situe également à proximité du port d'Etaples présente un niveau de contamination inférieur (4,6 $mg.kg^{-1}$), du fait sans doute des teneurs en carbone organique et en particules fines plus faibles à cet endroit. En dehors des trois points de prélèvement cités précédemment, les concentrations totales en *n*-alcanes sont similaires en amont (valeur moyenne de 4,6 $mg.kg^{-1}$) et en aval (valeur moyenne de 4,9 $mg.kg^{-1}$) du port d'Etaples.

La contamination par les *n*-alcanes est légérement supérieure dans le cas des échantillons de l'Yser, avec des concentrations totales comprises entre 2,9 et 16,2 $mg.kg^{-1}$. Les concentrations les plus faibles sont observées dans la zone la plus en amont de l'étude (4,4 et 2,9 $mg.kg^{-1}$ au niveau des points kilométriques 0 et 15). Plus précisément, ces deux points de prélèvements se distinguent par les concentrations les plus faibles en *n*-alcanes légers (comprenant moins de 20 atomes de carbone) : environ 0,2 $mg.kg^{-1}$ au lieu de 1,9 $mg.kg^{-1}$ en moyenne pour les autres sites.

Les niveaux de contamination par les *n*-alcanes dans les sédiments de la Canche et de l'Yser sont proches de ceux observés par Readman *et al.* (1986) dans les estuaires anglais du Dee, du Tamar et du Mersey (respectivement 2, 13 et 11 $mg.kg^{-1}$) (tableau 3.1, page 77). Par ailleurs et contrairement aux échantillons prélevés dans les canaux de la métropole lilloise (Lys, Espierre et Escaut), les chromatogrammes des fractions aliphatiques des sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser ne présentent pas de massif non résolu (UCM, unresolved complex mixture) (figure 3.16). Conjuguée aux faibles concentrations en *n*-alcanes, cette absence d'UCM permet de souligner une faible contamination de ces sédiments par des hyrocarbures d'origine pétrolière (Colombo *et al.*, 1989).

Les valeurs des principaux indicateurs aliphatiques CPI (carbon preference index), LCPI (low range carbon preference index) et HCPI (high range carbon preference index) sont rassemblées dans le tableau 3.5 pour les sédiments de l'Yser et de la Canche. Ces indices correspondent au rapport des *n*-alcanes impairs sur les *n*-alcanes pairs et ont été calculés respectivement dans les gammes *n*-C13 à *n*-C34, *n*-C12 à *n*-C19 et *n*-C20 à *n*-C33, selon les relations présentées en partie 3.2.1 de ce chapitre.

Dans les sédiments de la Canche, les valeurs supérieures à 1 des indices CPI (2,6 – 6,3), LCPI (1,4 – 7,2) et HCPI (3,1 – 7,6) indiquent la prédominance des *n*-alcanes impairs sur l'ensemble de la gamme analysée. Plus précisément, les composés de haut poids moléculaire majoritaires sont le *n*-C27, le *n*-C29 et le *n*-C31, qui sont synthétisés par les végétaux supérieurs terrestres. La forte contribution de ces trois composés, qui représentent 33 à 67 % de la contamination totale par les *n*-alcanes selon les sites (figure 3.17), indique des apports terrigènes importants depuis le bassin versant.

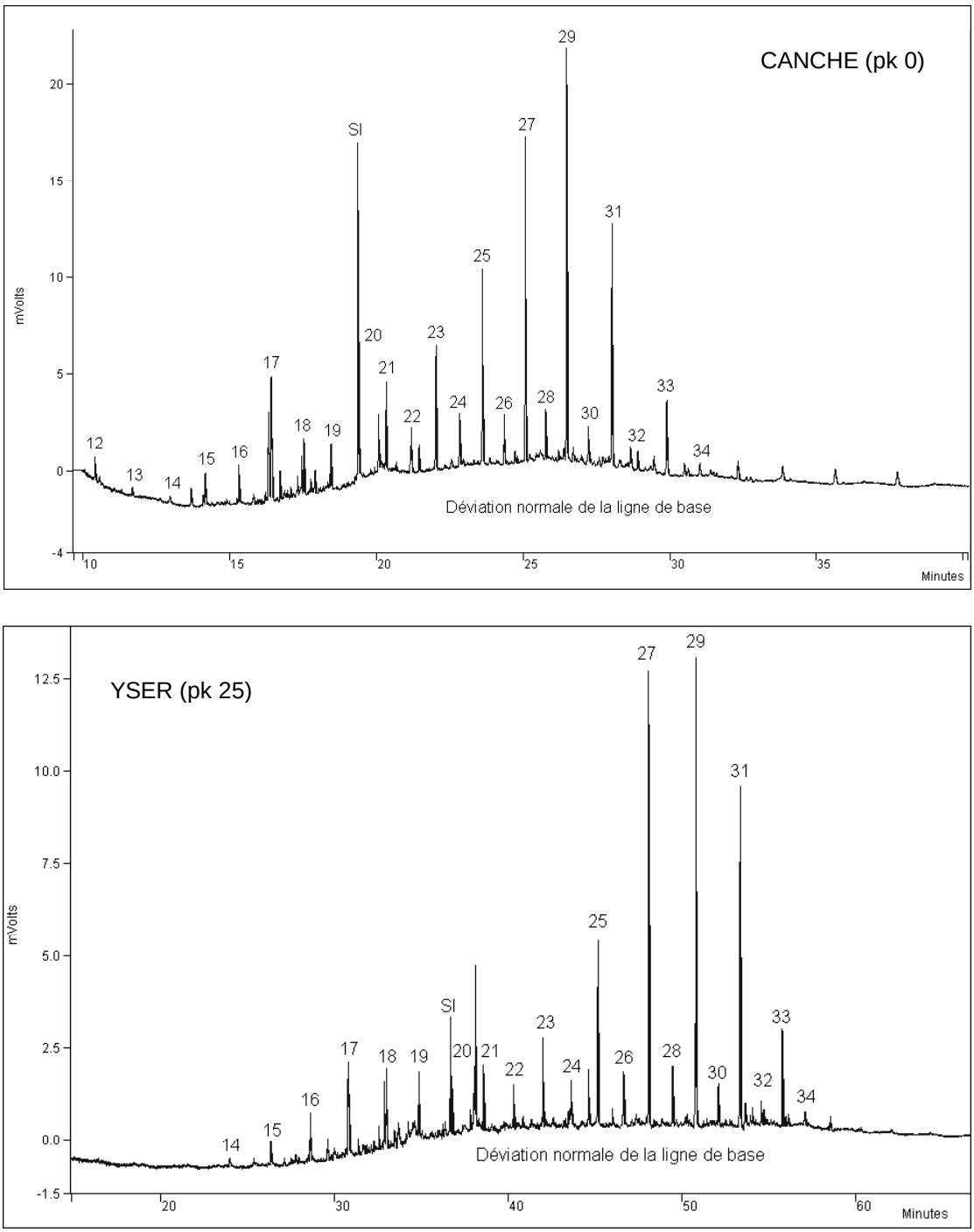

Figure 3.16. *Chromatogrammes des fractions aliphatiques obtenus dans le cas des sédiments de l'Yser et de la Canche (SI : standard interne, pk : point kilométrique).*

Tableau 3.5. *Valeurs des indices aliphatiques et aromatiques dans les sédiments superficiels de l'Yser et de la Canche {CPI (carbon prefernce index), LCPI (low range carbon preference index), HCPI (high range carbon preference index), LMW (HAP de faible poids moléculaire), HMW (HAP de haut poids moléculaire), A (anthracène), P (phénanthrène), Fl (fluoranthène), Pyr (pyrène), BaA (benzo[a]anthracène, Chrys (chrysène), IdP (indéno[1,2,3-cd]pyrène, BPer (benzo[ghi]périylène}.*

	Canche - fleuve				Rive droite de l'estuaire de la Canche									Rive gauche de l'estuaire de la Canche								
Distance en km	0	2,5	5,5	7,7	8,9	9,3	9,6	10,1	10,8	11,5	11,8	12,1	12,4	8,1	8,4	8,9	9,1	10,6	10,8	10,9	11,6	12,3
CPI	5,8	5,8	4,3	2,7	3,9	3,7	4,2	4,5	3,3	3,8	2,7	2,6	3,0	4,7	3,6	4,2	2,8	4,7	4,4	6,3	3,6	3,2
LCPI	7,2	3,2	2,1	2,8	3,8	2,3	2,8	2,8	3,1	5,4	2,3	1,9	3,4	6,5	2,9	4,2	1,9	2,3	2,9	1,4	5,7	1,6
HCPI	6,1	6,6	5,1	3,2	4,3	4,4	4,8	5,3	3,7	3,9	3,1	4,3	3,2	5,1	7,6	5,3	3,6	5,8	5,2	7,4	3,2	4,1
LMW / HMW	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3
A / (A + P)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4
Fl / (Fl + Pyr)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
BaA / (BaA + Chrys)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
IdP / (IdP + BPer)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

	Canal de l'Yser									
Distance en km	0	15	20	25	29	33	36	43	49	58
CPI	8,0	5,9	5,2	5,8	3,7	2,1	3,6	4,9	3,7	3,1
LCPI	1,7	1,8	1,8	1,4	1,3	0,6	0,8	0,8	1,0	0,8
HCPI	10,3	7,6	6,2	7,9	4,8	6,8	6,3	8,0	6,8	5,7
LMW / HMW	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,3
A / (A+P)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3
Fl / (Fl + Pyr)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6
BaA / (BaA + Chrys)	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5
IdP / (IdP + BPer)	0,6	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5

Les composés impairs de faible poids moléculaire majoritaires sont le *n*-C17, le *n*-C19. Ces *n*-alcanes, auxquels on peut ajouter le *n*-C21, sont principalement d'origine planctonique et contribuent à hauteur de 4 à 22 % à la concentration totale en *n*-alcanes. Les échantillons prélevés à proximité du port d'Etaples et qui présentent les plus fortes concentrations en *n*-alcanes ne se distinguent pas qualitativement des autres échantillons au niveau des indices aliphatiques étudiés. De même, aucune tendance particulière amont – aval n'a été observée.

La prédominance des *n*-alcanes impairs est également mise en évidence dans les sédiments de l'Yser par des valeurs supérieures à 1 des indices CPI (2,1 – 8,0) et HCPI (4,8 – 10,3). Pour les composés de faible poids moléculaire, les valeurs de l'indice LCPI sont comprises entre 0,6 et 1,8, les valeurs les plus élevées étant observées pour les sédiments situés en amont du canal de l'Yser. Les *n*-alcanes d'origine terrigène et planctonique contribuent respectivement à hauteur de 38-71 % et 3-10 % à la contamination totale en *n*-alcanes. Une corrélation négative et significative est observée dans les sédiments de l'Yser (R = - 0,959) entre les fractions de *n*-alcanes terrigènes et de *n*-alcanes planctoniques, exprimées en % de la concentration totale en *n*-alcanes (figure 3.17). Pour ces sédiments de l'Yser, les proportions les plus faibles de *n*-alcanes d'origine planctonique et les plus élevées de *n*-alcanes d'origine terrigène sont notées pour les sites en amont de la zone d'étude (pk 0, 15, 20 et 25), reflétant les apports importants en matière organique depuis le bassin versant.

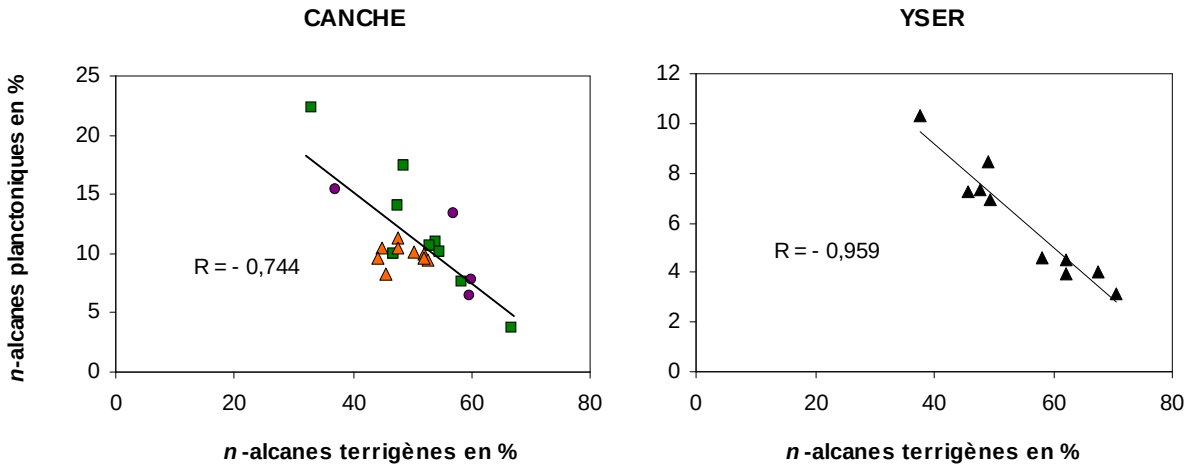

Figure 3.17. *Relation entre les fractions de n-alcanes planctoniques (n-C17, n-C19 et n-C21) et de n-alcanes terrigènes (n-C27, n-C29 et n-C31), exprimées en % de la concentration totale en n-alcanes. Résultats présentés pour les sédiments superficiels de la Canche [fleuve (●), rive gauche de l'estuaire (■), rive droite de l'estuaire (▲)] et ceux du canal de l'Yser.*

D'une manière générale, la proportion de *n*-alcanes d'origine planctonique (*n*-C17, *n*-C19 et *n*-C21) est plus élevée d'un facteur 2 dans les sédiments de la Canche par rapport aux sédiments de l'Yser. Ces différences de contribution s'expliquent par des périodes de prélèvement des échantillons différentes. Les sédiments de la Canche et de l'Yser ont été

prélevés au mois de juin, c'est à dire au début de la période estivale qui est plus favorable au développement des microorganismes aquatiques. Les sédiments de l'Yser, qui ont été prélevés en période hivernale (novembre) révèlent une activité phytoplanctonique beaucoup plus faible.

3.3.3. Niveaux et sources de la contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments de l'Yser et de la Canche

Les variations spatiales des concentrations totales en HAP, exprimées en $mg.kg^{-1}$ poids sec, sont présentées dans les figures 3.14 et 3.15 pour les sédiments de la Canche et de l'Yser. Les niveaux de contamination par les HAP sont compris entre 0,5 et 4,2 $mg.kg^{-1}$ dans les sédiments de l'Yser, les concentrations les plus faibles étant observées dans la partie amont du canal (pk 0, 15, 20 et 25). Pour les sédiments de la Canche, les concentrations totales sont comprises entre 0,3 et 1,3 $mg.kg^{-1}$ si l'on excepte une contamination ponctuelle plus importante au niveau du point kilométrique 5,5 (5,4 $mg.kg^{-1}$). Pour ce site, le plus proche de l'autoroute A16, l'hypothèse d'une contamination d'origine routière est probable mais reste à confirmer. Ces niveaux de contamination dans la Canche et l'Yser correspondent à des environnements faiblement contaminés. Des concentrations totales comprises entre 0,5 et 1,6 $mg.kg^{-1}$ ont ainsi été mesurées par Amiard-Triquet et Rainbow (2009) dans les sédiments de la baie d'Authie, estuaire picard situé au sud de la Canche. En Angleterre, des niveaux de contaminations de 0,1 – 1 $mg.kg^{-1}$ et de 0,6 – 3,8 $mg.kg^{-1}$ ont été observés respectivement dans le Tamar et le Mersey (Readman *et al.*, 1987 ; Vane *et al.*, 2007) (tableau 3.3, page 83).

D'une manière générale, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont caractérisés par la prédominance des HAP de haut poids moléculaires. L'indice LMW / HMW qui correspond au rapport des composés de faible poids moléculaire (2 et 3 cycles aromatiques) sur les composés de haut poids moléculaire (4, 5 et 6 cycles aromatiques) est inférieur à 1 pour l'ensemble des sédiments étudiés (tableau 3.5). La valeur moyenne de cet indice est de 0,3 pour les sédiments de la Canche et de l'Yser suggérant une origine majoritairement pyrolytique de la contamination des sédiments. Les valeurs de l'indice LMW / HMW sont de 0,2 dans la Canche. Une augmentation vers l'aval est observée à la fois sur les rives droite et gauche de l'estuaire, les valeurs restant cependant inférieures à l'unité. Les HAP majoritaires dans les échantillons sont le fluoranthène et le pyrène, ces deux composés représentant à eux seuls 29 – 44 % et 23 – 41 % de la contamination totale dans les sédiments de la Canche et de l'Yser respectivement.

L'origine essentiellement pyrolytique (combustion de biomasse ou de charbon) de cette contamination est confirmée par les rapports d'isomères :

- rapport anthracène / (anthracène + phénanthrène) supérieur à 0,10

- rapport fluoranthène / (fluoranthène + pyrène) supérieur à 0,5

- rapport benzo[a]anthracène / (benzo[a]anthracène + chrysène) supérieur à 0,35

- rapport indéno[1,2,3-cd]pyrène / (indéno[1,2,3-cd]pyrène + benzo[ghi]périylène supérieur à 0,5

En conclusion, les concentrations totales en *n*-alcanes dans les fleuves de la Canche et de l'Yser sont comparables à celles relevées dans les canaux de l'Espierre et de l'Escaut. (tableaux 3.1 et 3.3). Les échantillons de l'Yser et de la Canche se distinguent cependant par l'absence de massif non résolu (UCM) dans les chromatogrammes de la fraction aliphatique. Dans les sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise, l'empreinte pétrogénique de la contamination par les *n*-alcanes avait été mise en évidence par la présence d'un UCM et des valeurs proches de l'unité de l'indice LCPI. Dans le cas des fleuves côtiers, l'empreinte biogénique prédomine largement avec une forte contribution des *n*-alcanes impairs d'origine terrigène et planctonique.

Les sédiments de la Canche et de l'Yser se caractérisent par des niveaux de contamination par les HAP relativement faibles. L'empreinte majoritairement pyrolytique de cette contamination est mise en évidence dans l'ensemble des échantillons étudiés grâce notamment à l'étude des rapports d'isomères caractéristiques. Nous allons maintenant voir dans la partie suivante si les niveaux de contamination par les HAP observés dans les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser et dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik peuvent représenter un risque pour les organismes aquatiques.

3.4. Evaluation chimique de la qualité et de la toxicité potentielle des sédiments vis-à-vis des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Charriau *et al.*, 2009 ; Sanctorum *et al.*, en préparation)

3.4.1. Les valeurs guides sédimentaires : utilisations et limites

La gestion des sédiments contaminés est devenue un enjeu majeur aussi bien sur un plan purement écologique que sur un plan économique (activités de dragages en vue du maintien de la navigation, programmes de réhabilitation des cours d'eau, gestion des activités de pêche, protection de la qualité des eaux). L'évaluation de la qualité des sédiments, prérequis à l'ensemble de ces actions, reste un problème complexe du fait notamment de la grande variabilité des caractéristiques sédimentaires et environnementales (Wenning, 2005). Afin d'aider les gestionnaires du milieu aquatique dans cette tâche, de nombreux outils ont donc été créés afin de déterminer si les contaminants métalliques ou organiques associés au sédiment peuvent affecter de manière négative les organismes aquatiques. Des valeurs guides sédimentaires (SQG, sediment quality guideline) ont ainsi été développées sur des fondements théoriques, empiriques ou sur une combinaison de ces deux approches (McCauley *et al.*, 2000). Chacune de ces approches présente ses propres avantages et limites, qui seront précisées au fur et à mesure de leur application aux sédiments étudiés.

Les valeurs guides sédimentaires sont de plus en plus utilisées en tant que points de référence et d'aide à l'interprétation des données sédimentaires (tendances historiques, identification des composés les plus problématiques). Elles peuvent également faciliter le classement des cours d'eau contaminés en fonction de la toxicité potentielle des sédiments et permettre l'identification des composés les plus problématiques et des sites susceptibles d'être étudiés et / ou restaurés (Geffard, 2001 ; Wenning, 2005). Wenning (2005) met cependant en garde contre les incertitudes et limites inhérentes à ces outils et donc contre le risque de confusion lorsque le choix des gestionnaires est basé uniquement sur les valeurs guides sédimentaires. Il est important de signaler que ces valeurs ne permettent pas de distinguer de manière définitive et non équivoque des sédiments causant des effets biologiques de ceux qui n'entraîneraient pas d'effets. La distribution des effets biologiques en fonction des concentrations en contaminants montre plutôt des recouvrements entre les gammes de concentrations qui présentent des effets et celles ne causant pas d'effets (Wenning, 2005). Il existe donc un risque, plus ou moins important selon les contaminants, d'aboutir à des prédictions erronées du risque associé à la contamination des sédiments (Burton et Allen, 2002). Par ailleurs, la capacité des valeurs guides à prendre en compte la toxicité chronique et les effets résultant de la bioaccumulation des contaminants reste encore problématique. McCauley *et al.* (2000) recommandent une prise en compte de la

biodisponibilité des contaminants. En plus d'une étude chimique, un diagnostic fiable de la contamination s'accompagne donc de l'évaluation des quantités de contaminants bioaccumulés par les organismes aquatiques et de l'examen de certaines réponses et indicateurs biologiques tels que les biomarqueurs (Geffard, 2001 ; Amiard-Triquet et Rainbow, 2009).

Dans notre cas, l'utilisation des valeurs guides sédimentaires vise à établir un classement relatif de nos sites vis-à-vis de la contamination par les HAP et éventuellement à sélectionner les sites qui seraient favorables à des études ultérieures qui intégreraient dans ce cas les paramètres biologiques.

3.4.2. Application des valeurs guides à l'étude des HAP dans les sédiments étudiés

La directive cadre sur l'eau établit des seuils pour les concentrations en HAP dans les eaux mais, jusqu'à présent, les concentrations dans les sédiments ne sont pas prises en compte dans l'évaluation de l'état écologique d'un cours d'eau. Par ailleurs, les HAP sont généralement présents dans les sédiments en tant que mélange complexe de composés, les effets observés sur les organismes aquatiques résultant alors des effets cumulatifs de ces multiples HAP. Une des difficultés majeures rencontrées dans l'évaluation de la qualité des sédiments est donc la prise en compte des effets de mélange de contaminants. Pour cette même raison, Viguri *et al.* (2002) estiment que les valeurs guides considérant les HAP individuels ne sont pas appropriées et préconisent donc l'utilisation des valeurs guides basées sur les concentrations totales. Dans ce cas, il faut cependant noter que les HAP individuels intégrés dans les calculs peuvent varier selon les auteurs. De plus, l'évaluation environnementale des sédiments implique le plus souvent une normalisation par rapport à la matière organique afin de pouvoir comparer les niveaux de pollution entre les sédiments et éventuellement de tenir compte du rôle important joué par le carbone organique dans la partition et la biodisponibilité des HAP.

Dans un premier temps, les niveaux de contamination de nos sédiments par les HAP vont donc être comparés aux valeurs guides de type empirique, théorique et consensuel. Afin d'évaluer l'impact des HAP individuels, nous étudierons finalement les critères d'équivalence toxique qui permettent de tenir compte de leur toxicité relative.

3.4.2.1. Valeurs guides sédimentaires de type empirique ERL (effect range low) et ERM (effect range medium)

Ces valeurs guides sont déterminées de manière empirique à partir de la compilation de nombreuses études menées en milieu naturel ou en laboratoire et qui permettent de relier les mesures chimiques (concentrations en contaminants) et toxicologiques (tests de toxicité

et informations sur la communauté benthique) réalisées conjointement sur les sédiments (Geffard, 2001 ; Wenning, 2005). Des algorithmes permettent alors de définir des concentrations spécifiques ayant des niveaux particuliers d'effet ou de non-effet sur les organismes benthiques.

La recommandation de type ERL - ERM est une procédure mise en place par l'USEPA (United States Environmental Protection Agency) (Long *et al.*, 1995) et qui compte parmi les valeurs guides sédimentaires les plus couramment utilisées (De Luca *et al.*, 2004 ; Hartmann *et al.*, 2004 ; Culotta *et al.*, 2006 ; Fulton *et al.*, 2006). Les seuils ERL (effect range low) et ERM (effect range medium) permettent de distinguer les gammes de concentrations qui sont rarement (inférieur à l'ERL), occasionnellement (compris entre l'ERL et l'ERM) ou fréquemment (supérieur à l'ERM) associées à des effets toxiques sur les organismes benthiques. Les seuils de toxicité ainsi définis permettent, dans une certaine mesure, la prise en compte de nombreuses caractéristiques sédimentaires et des effets de mélange de contaminants (Geffard, 2001). Ces critères de qualité présentent également l'avantage de provenir d'une base de données importante et donc d'être applicables dans un large domaine géographique (McCauley *et al.*, 2000).

La figure 3.18 présente les concentrations totales en HAP (somme des 16 HAP USEPA) dans les sédiments étudiés (carottes sédimentaires et sédiments superficiels) et les seuils correspondant à l'ERL (4,02 $mg.kg^{-1}$) et à l'ERM (44,8 $mg.kg^{-1}$) (Long *et al.*, 1995). Les concentrations sont exprimées par rapport au poids sec de sédiment.

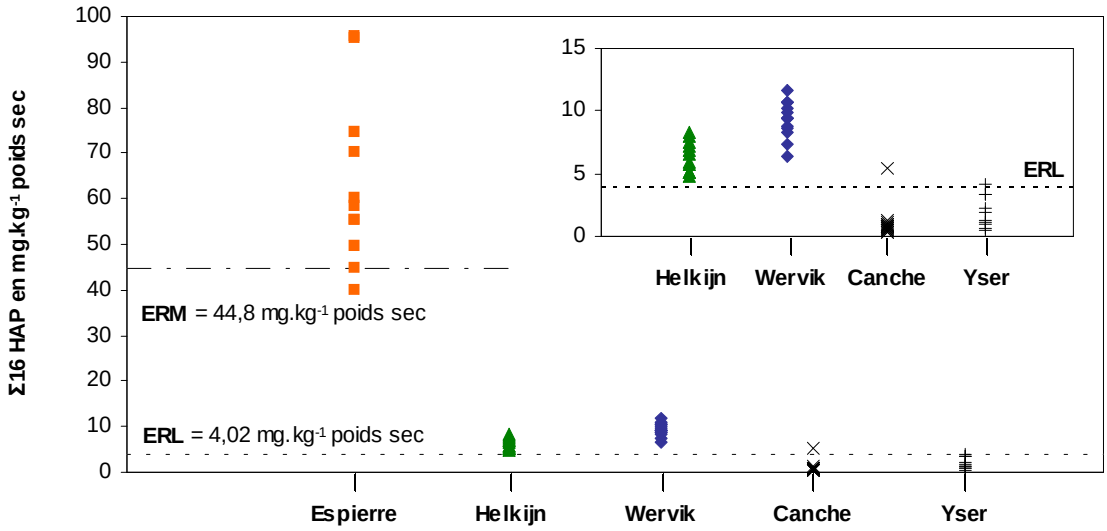

Figure 3.18. *Evaluation de la qualité des sédiments des sites de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik (carottes sédimentaires) et des sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser par rapport aux valeurs seuils ERL (effect range low) et ERM (effect range medium).*

Les concentrations totales en HAP sont comprises entre les valeurs ERL et ERM pour les sédiments d'Helkijn (4,87 < Σ 16 HAP < 8,25 $mg.kg^{-1}$) et de Wervik (6,38 < Σ 16 HAP < 11,69 $mg.kg^{-1}$), ceci pour l'ensemble de la profondeur sédimentaire étudiée. Les concentrations totales dans les sédiments de l'Espierre sont comprises entre 39,8 et 95,8 $mg.kg^{-1}$ et sont, hormis pour deux profondeurs, supérieures à l'ERM (44,8 $mg.kg^{-1}$). Ces sédiments de l'Espierre seraient donc susceptibles d'entraîner des effets néfastes pour les organismes aquatiques. Les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser présentent des concentrations totales inférieures à la valeur seuil ERL, à l'exception du sédiment prélevé dans la Canche à proximité de l'autoroute A16. Les niveaux de contamination de ces sédiments de la Canche et de l'Yser se situent donc dans une gamme de concentration qui est rarement associée à des effets toxiques.

Il faut cependant noter que ces valeurs guides de type empirique sont basées sur les concentrations totales exprimées par rapport au poids sec de sédiment. La biodisponibilité des contaminants n'est pas prise en compte par les critères ERL et ERM, ce qui peut s'avérer problématique dans le cas notamment des sédiments compris entre les seuils ERL et ERM (Geffard, 2001). L'USEPA a donc mis en place récemment une procédure basée sur les équilibres de partition entre la phase solide sédimentaire et les eaux interstitielles (USEPA, 2003).

3.4.2.2. Valeurs guides sédimentaires basées sur les équilibres de partition

Les valeurs guides de type théorique s'appuient sur une compréhension des relations entre l'exposition chimique, la toxicité et les paramètres affectant la biodisponibilité des contaminants sédimentaires. Nous avons utilisé la procédure ESB (Equilibrium partitioning Sediment Benchmarks), qui est basée sur les équilibres de partition et a été établie par l'USEPA (USEPA, 2003). La théorie des équilibres de partition repose sur un partage des contaminants entre le carbone organique sédimentaire, les eaux interstitielles et les organismes benthiques. A l'équilibre, les concentrations dans les eaux interstitielles correspondent au rapport des concentrations dans le sédiment (exprimées par rapport au carbone organique) sur le coefficient de partage eau – carbone organique (K_{oc}). Les valeurs guides basées sur les équilibres de partition font l'hypothèse que les concentrations dans les eaux interstitielles représentent la principale voie d'exposition des organismes aquatiques et ne prennent donc pas en compte l'exposition via l'ingestion du sédiment (figure 3.19).

Le mode de calcul de l'indice ESBTU est illustré figure 3.19. Cette procédure est basée sur les travaux de Di Toro et Mc Grath (2000) qui ont établi des concentrations critiques en HAP dans les eaux interstitielles (FCV, Final Chronic Value), au dessus desquelles des effets biologiques sont possibles. Ces critères de qualité dans les eaux interstitielles ont été

exprimées en terme de concentrations sédimentaires (C_{OC}, concentration of concern en $\mu g.g^{-1}$ Corg) en appliquant la théorie des équilibres de partition (équation 3.4, où $K_{OC\ i}$ correspond au coefficient de partage eau – carbone organique de chaque HAP).

$$C_{OC\ i} = K_{OC\ i} \times FCV_i \qquad \textbf{3.4}$$

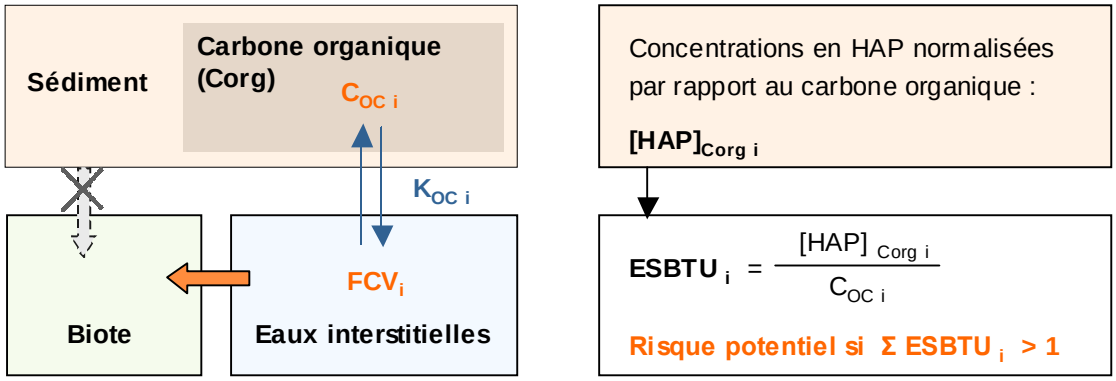

Figure 3.19. *Schéma illustrant le calcul de l'indice ESBTU (Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks Toxic Unit) à partir de la théorie des équilibres de partition.*

A partir des valeurs de concentrations $C_{OC\ i}$ [disponibles dans USEPA (2003)] et des concentrations dans les sédiments étudiés ($[HAP]_{Corg\ i}$ en $\mu g.g^{-1}$ Corg), nous avons calculé l'unité toxique $ESBTU_i$ de chaque HAP (Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks Toxic Unit).

La procédure ESB fait l'hypothèse d'un effet additif des HAP. La réponse globale pour le mélange de HAP présent dans le sédiment (Σ ESBTU, sans unité) est donc calculée à partir de la somme des unités toxiques individuelles de chaque HAP ($ESBTU_i$). Nous avons considérés les 13 HAP suivants : naphthalène, acenaphtylène, acenaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène. La procédure ESB est cependant prévue pour 34 HAP. Afin de tenir compte des HAP qui n'ont pas été mesurés, USEPA (2003) recommande l'utilisation d'un facteur correctif pour les jeux de données comprenant 13 ou 24 HAP :

$$\Sigma\ ESBTU_{13} = 11{,}5 \times \Sigma\ ESBTU_i \qquad \textbf{3.5}$$

Une valeur de l'unité toxique corrigée $\Sigma\ ESBTU_{13}$ supérieure à 1 indique un risque potentiel pour les organismes benthiques du au mélange de HAP présent dans les sédiments (USEPA, 2003). Une valeur inférieure à 1 de l'indice $\Sigma\ ESBTU_{13}$ indique que le sédiment ne présente pas, à priori, d'effets néfastes. La procédure ESB s'applique aux sédiments possédant plus de 0,2 % de carbone organique, ce qui est le cas pour nos sédiments.

Les valeurs Σ $ESBTU_{13}$ sont présentées dans la figure 3.20 pour l'ensemble des sédiments étudiés. Les niveaux de contamination par les HAP sont supérieures à la valeur référence (égale à 1) dans le cas des sédiments de l'Espierre (19,6 < Σ $ESBTU_{13}$ < 44,1), d'Helkijn (2,8 < Σ $ESBTU_{13}$ < 7,5) et de Wervik (3,8 < Σ $ESBTU_{13}$ < 9,7). Certains sédiments de la Canche (0,2 < Σ $ESBTU_{13}$ < 5,8) et de l'Yser (0,5 < Σ $ESBTU_{13}$ < 4,0) se situent également au dessus de la valeur référence. Compte tenu des incertitudes liées notamment à l'application d'un facteur correctif, il semble cependant plus difficile de conclure pour ces deux cours d'eau.

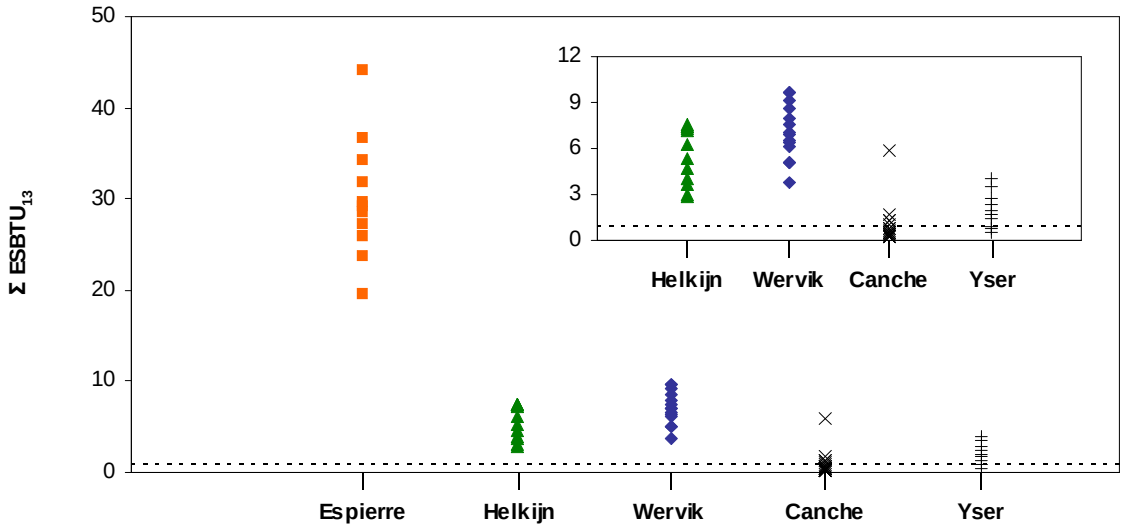

Figure 3.20. *Evaluation de la qualité des sediments suivant la procedure établie par l'USEPA (ESB, equilibrium partitioning sediment benchmarks) : indice de toxicité* ***Σ*** *$ESBTU_{13}$ et valeur seuil égale à 1.*

3.4.2.3. Valeurs guides sédimentaires consensuelles [Swartz (1999)]

Les effets potentiels toxiques de la contamination par les HAP de nos sédiments ont également été évalués en utilisant les valeurs guides consensuelles proposées par Swartz (1999). Ces valeurs guides fournissent une synthèse unifiée des différentes valeurs guides sédimentaires existantes. Swartz (1999) distingue les concentrations TEC (threshold effect concentration), MEC (median effect concentration) et EEC (extreme effect concentration) qui sont associées à un risque de plus en plus important pour les organismes aquatiques.

Les 13 HAP pris en compte dans le calcul de cet indice sont les suivants : les HAP de faible poids moléculaire : naphthalène, acenaphtylène, acenaphtène, fluorène, phénanthrène et anthracène et les HAP de haut poids moléculaire : fluoranthène, pyrène, benzo[a]anthracène, chrysène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène. Les concentrations en HAP sont normalisées par rapport au carbone organique particulaire et sont exprimées par la suite en $\mu g.g^{-1}$ Corg, afin de tenir compte de

l'influence du carbone organique sur la partition et la biodisponibilité des contaminants organiques.

Les résultats sont présentés dans la figure 3.21, où les zones grisées mettent en évidence les concentrations incluses dans les intervalles de confiance de 95 % des niveaux d'effet TEC et MEC. Les concentrations totales en HAP sont comprises entre 150 et 395 µg.g^{-1} Corg et entre 218 et 551 µg.g^{-1} Corg pour les sédiments d'Helkijn et de Wervik respectivement. La plupart des concentrations relevées dans ce cas sont comprises dans l'intervalle de confiance (95%) du TEC (119 – 461 µg.g^{-1} Corg), indiquant que ces sédiments ne causent pas d'effets néfastes sur la faune benthique.

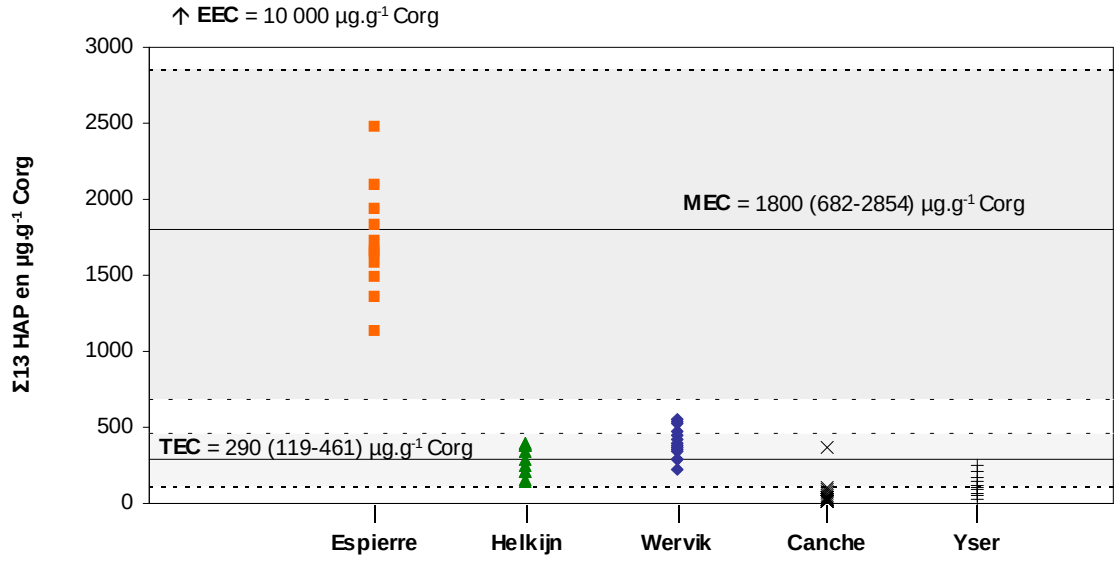

Figure 3.21. *Evaluation de la qualité des sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser par rapport aux valeurs guides consensuelles : TEC (threshold effect concentration), MEC (median effect concentration) et EEC (extreme effect concentration) établies par Swartz (1999). Les concentrations sont exprimées en µg.g^{-1} par rapport au carbone organique (Corg).*

Les niveaux de contamination des sédiments de la Canche et de l'Yser sont respectivement compris entre 12 et 367 µg.g^{-1} Corg et entre 30 et 257 µg.g^{-1} Corg et sont donc pour la plupart inférieur au seuil TEC. Les niveaux de HAP dans les sédiments de l'Espierre sont plus élevés, compris entre 1130 et 2475 µg.g^{-1} Corg et sont inclus dans les limites de la valeur guide MEC (682 – 2854 µg.g^{-1} Corg), indiquant que cette contamination peut avoir des effets néfastes sur la faune benthique. Les niveaux de contamination dans les cinq cours d'eau étudiés sont inférieurs à la valeur guide EEC (extreme effect concentration).

3.4.2.4. Evaluation de la toxicité potentielle équivalente à la dioxine

Au même titre que les dioxines, les HAP se métabolisent par induction du cytochrome P450. Le risque lié à la présence des HAP dans les sédiments peut donc être évalué par

l'intermédiaire des quantités toxiques équivalentes à la dioxine (TEQ). Ces valeurs de TEQ sont calculées à partir des facteurs de toxicité équivalente propre à chaque HAP et variables également en fonction des organismes. Pour cette étude, nous nous sommes basés sur la compilation de facteur d'équivalence toxique pour les poissons (FPF, fish potency factor) réalisée par Barron *et al.* (2004). Les quantités toxiques équivalentes (TEQ) ont été calculées à partir des facteurs FPF de chaque HAP et des concentrations individuelles en $pg.g^{-1}$ selon l'équation 3.6 et s'expriment en pg HAP TEQ.g^{-1} de sédiment.

$$TEQ = \Sigma\ FPF_{HAPi} \times [HAPi] \qquad \textbf{3.6}$$

Les valeurs des facteurs FPF correspondant aux 10 HAP inclus dans les calculs sont les suivantes : fluoranthène (2.10^{-9}), pyrène ($3{,}85.10^{-7}$), benzo[a]anthracène (2.10^{-4}), chrysène ($6{,}59.10^{-5}$), benzo[b]fluoranthène ($1{,}66.10^{-4}$), benzo[k]fluoranthène ($1{,}28.10^{-3}$), benzo[a]pyrène ($2{,}44.10^{-4}$), indéno[1,2,3-cd]pyrène ($1{,}88.10^{-3}$), dibenzo[ah]anthracène ($2{,}72.10^{-4}$) et benzo[ghi]périlène ($1{,}02.10^{-5}$) (Barron *et al.*, 2004). Les valeurs de TEQ ont ainsi été calculées pour l'ensemble des sédiments étudiés et comparés au seuil NOEC (no observed effect concentrations) correspondant à la concentration en dessous de laquelle des effets toxiques ne sont pas observés (Colombo *et al.*, 2006) (figure 3.22).

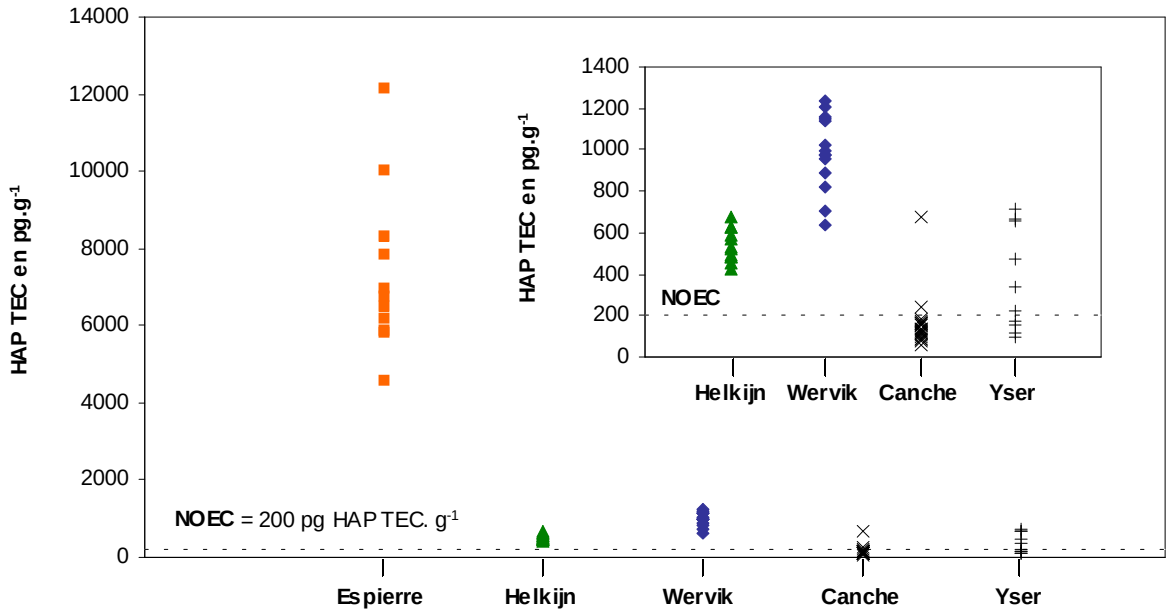

Figure 3.22. *Quantités toxiques équivalentes à la dioxine, exprimées en $pg.g^{-1}$, dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik et dans les sédiments superficiels de l'Yser et de la Canche (NOEC : no observed effect concentration).*

Les sédiments de l'Espierre présentent des quantités toxiques équivalentes comprises entre 4551 et 12159 $pg.g^{-1}$ qui sont donc bien supérieures au seuil NOEC de 200 $pg.g^{-1}$. Les autres sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise sont également caractérisés

par des valeurs supérieures au seuil NOEC : valeurs comprises entre 424 et 673 pg.g^{-1} et entre 641 et 1238 pg.g^{-1} respectivement pour les sédiments d'Helkijn et de Wervik. La situation est plus contrastée dans le cas des sédiments de l'Yser avec des valeurs de TEQ comprises entre 94 et 719 pg.g^{-1} et six sédiments sur dix qui excédent le seuil NOEC. Les valeurs les moins élevées sont observées dans le cas des sédiments de la Canche, avec des valeurs comprises entre 60 et 680 pg.g^{-1} et uniquement deux sédiments se situant au delà du seuil NOEC.

Les contributions (en %) des différents HAP à la quantité toxique équivalente totale sont présentées dans le tableau 3.6. Les HAP contribuant à plus de 10 % à la quantité toxique équivalente sont le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène. Ces HAP ne présentent pas les concentrations les plus élevées dans les échantillons sédimentaires mais, du fait de leur toxicité plus importante, ils ont un facteur d'équivalence toxique FPF plus élevé. Ainsi, le benzo[k]fluoranthène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène qui représente respectivement 2,1 ± 1,2 % et 3,7 ± 1,7 % de la contamination totale par les HAP, contribuent à hauteur de 18,8 ± 7,5 % et 47,8 ± 8,6 % de la valeur de TEQ totale . A l'inverse, le fluoranthène et le pyrène, qui sont généralement les HAP prédominants dans les sédiments étudiés (respectivement 19,2 ± 3,0 % et 13,8 ± 2,0 % de la contamination totale), contribuent à moins de 0,1 % de la quantité toxique équivalente totale.

Tableau 3.6. *Contributions des 10 HAP étudiés à la quantité toxique équivalente (valeurs minimales et maximales en %) pour les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser.*

%	Espierre	Helkijn	Wervik	Canche	Yser
Fluoranthène	3.10^{-4} – 4.10^{-4}	3.10^{-4} – 5.10^{-4}	3.10^{-4} – 4.10^{-4}	1.10^{-4} – 4.10^{-4}	7.10^{-5} – 3.10^{-4}
Pyrène	0,04 – 0,07	0,04 – 0,06	0,04 – 0,06	0,02 – 0,06	0,03 – 0,04
Benzo[a]anthracène	7,7 – 15,2	13,2 – 17,2	9,9 – 13,8	5,6 – 16,8	6,0 – 14,1
Chrysène	2,2 – 4,5	4,2 – 6,2	5,1 – 6,8	2,0 – 5,1	3,0 – 4,2
Benzo[b]fluoranthène	5,7 – 10,1	6,8 – 9,1	9,3 – 10,7	4,6 – 9,3	8,9 – 11,0
Benzo[k]fluoranthène	22,6 – 53,5	13,2 – 16,7	13,3 – 17,3	8,7 – 18,0	23,4 – 35,1
Benzo[a]pyrène	6,8 – 11,6	6,9 – 8,5	6,2 – 7,7	5,0 – 8,7	5,2 – 8,2
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	23,1 – 42,1	43,2 – 51,0	46,4 – 52,1	45,6 – 68,1	33,0 – 48,6
Dibenzo[ah]anthracène	0,9 – 1,7	1,6 – 2,0	0,5 – 1,7	1,3 – 3,8	0,6 – 1,4
Benzo[ghi]pérylène	0,1 – 0,2	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,2 – 0,3	0,1 – 0,2

Une corrélation positive et significative (R = 0,97) est cependant notée entre les valeurs de TEQ (exprimées en pg.g^{-1}) et les concentrations en pyrène (exprimées en ng.g^{-1} poids sec) (figure 3.23). Cette corrélation avait également été observée par Colombo *et al.* (2006) dans le cas de sédiments superficiels prélevés sur la côte argentine à proximité de Buenos Aires.

Si l'on considère l'ensemble des sédiments étudiés (n = 69), une corrélation est également notée entre les concentrations en pyrène (par rapport au poids sec) et la somme des autres HAP (R = 0,99). Bien qu'il contribue peu à la quantité équivalente toxique totale, le pyrène peut donc être considéré comme un indicateur de la contamination par les autres HAP, notamment ceux d'origine pyrolytique et de haut poids moléculaire. Ces derniers, qui présentent un facteur FPF élevé, contribuent de manière plus importante à la valeur de TEQ.

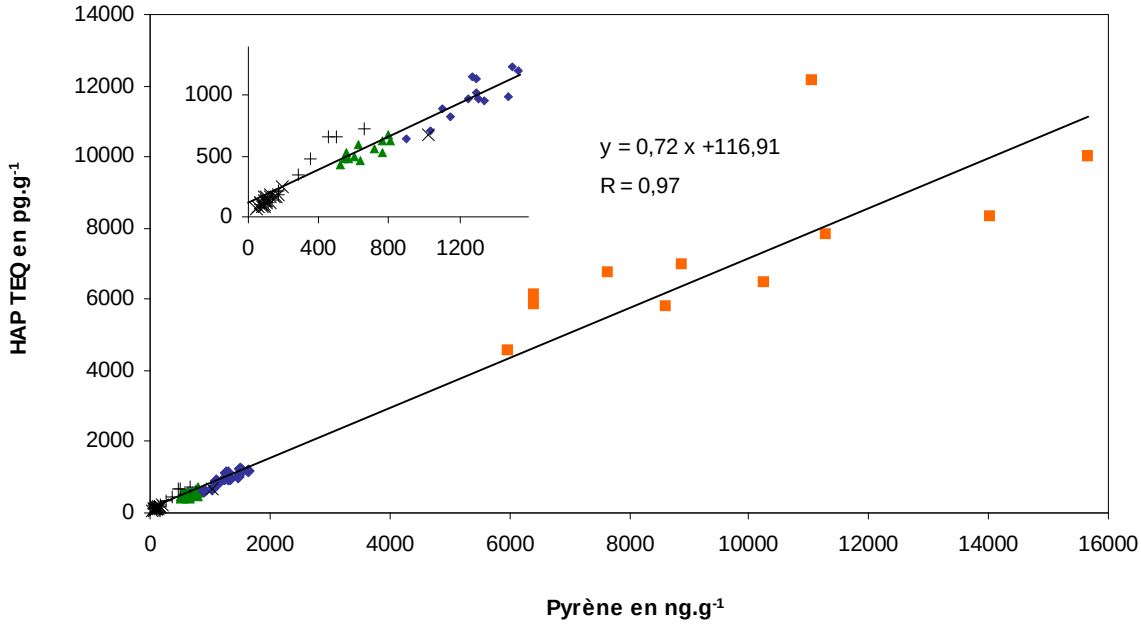

Figure 3.23. *Relation entre les quantités toxiques équivalentes (en pg HAP TEQ.g^{-1}) et les concentrations en pyrène (en ng.g^{-1} poids sec) pour les sédiments de l'Espierre (■), d'Helkijn (▲), de Wervik (◆), de la Canche (x) et de l'Yser (+).*

Bilan de l'utilisation des critères de qualité sédimentaires – Dans cette partie, nous avons cherché à évaluer la toxicité potentielle des HAP dans nos sédiments. Pour cela, nous avons utilisé différentes valeurs guides sédimentaires, basées sur des fondements théoriques, empiriques ou de type consensuel. Malgré ces différentes approches, les valeurs guides sédimentaires s'accordent à établir l'ordre croissant suivant pour le risque associé aux HAP dans les sédiments : Canche < Yser < Helkijn < Wervik < Espierre. Les sédiments de l'Espierre présentent des niveaux de contamination par les HAP supérieurs à la valeur guide ERM (effect range median) et compris dans l'intervalle de confiance de la valeur guide MEC (median effect concentration). Le site de l'Espierre se caractérise également par les valeurs les plus élevées de l'indice Σ $ESBTU_{13}$ et des quantités toxiques équivalentes TEQ. La contamination des sédiments de l'Espierre par les HAP représente donc une menace potentielle pour les organismes aquatiques. Les sédiments d'Helkijn et de Wervik présentent une situation similaire : niveaux de contamination compris entre les valeurs seuils ERL (effect range low) et ERM et dans l'intervalle de confiance du critère TEC (threshold effect

concentration). Pour ces deux sites, l'indice Σ $ESBTU_{13}$ et les quantités toxiques équivalents sont supérieurs aux seuils de non-effet. Les niveaux de risque associés aux sédiments de la Canche et de l'Yser apparaissent comme inférieurs à ceux relevés à proximité de la métropole lilloise.

L'utilisation de ces valeurs guides peut cependant aboutir à une sous-estimation du risque encouru par les organismes aquatiques. En effet, l'ensemble des hydrocarbures aromatiques ainsi que leurs éventuels produits de dégradation ne sont pas pris en compte dans l'évaluation chimique de la contamination. Il est également important de noter que les HAP présents dans les sédiments sont majoritairement d'origine pyrolytique. Il a été montré que ces contaminants, adsorbés en partie sur des particules de suie, se partagent moins entre la phase sédimentaire et la phase dissoute et sont donc moins biodisponibles (Koelmans *et al.*, 2006). Par ailleurs, ces procédures ne considèrent pas les effets synergiques ou additifs des autres contaminants sédimentaires en combinaison avec les HAP ainsi que la possibilité d'une bioaccumulation ou d'un transfert dans le réseau trophique de ces contaminants (USEPA, 2003). Ces évaluations peuvent cependant servir de base aux études ultérieures qui devront également intégrer certains outils d'évaluation biologiques.

Dans le cadre du projet européen INTERREG III – STARDUST, des mesures ont ainsi été réalisées dans les sédiments à l'aide de la technique CALUX (Chemical Activated Luciferase Gene Expression). Le principe de ce bioessai est basé sur la réponse cellulaire produite à la suite de l'activation du récepteur AhR (aromatic hydrocarbon receptor) par les dioxines et les composés apparentés (notamment les furanes, les PCB coplanaires et certains HAP). Les cellules hépatiques de souris utilisées pour le test CALUX sont génétiquement modifiées afin de synthétiser une enzyme (la luciférase) lors de l'activation du récepteur AhR. Après exposition des cellules, de la luciférine est ajoutée et entraîne une émission lumineuse. La réponse cellulaire, c'est à dire la luminescence mesurée, est fonction du temps d'exposition, de la dose des composés de type dioxines et de leur affinité relative vis-à-vis du récepteur AhR. La calibration, réalisée à partir de solutions standards de 2,3,7,8-TCDD dioxine, permet d'exprimer les résultats en équivalent toxique à la TCDD (TEQ) (Sanctorum *et al.*, 2007).

Cette technique a été appliquée aux échantillons sédimentaires prélevés en novembre 2005 dans l'Yser et à certains échantillons prélevés en octobre 2003 dans l'Escaut et ces résultats seront prochainement soumis à publication. La procédure CALUX permet d'obtenir une réponse globale à l'ensemble des dioxines et des composés apparentés et de tenir compte d'éventuels effets d'interaction non additifs entre les contaminants. Des informations complémentaires aux mesures réalisées par chromatographie seront donc apportées et permettront d'évaluer plus précisément le risque associé aux sédiments contaminés (Sanctorum *et al.*, en préparation).

3.5. Conclusion

Cette étude a permis de déterminer les niveaux de contamination par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys et dans les sédiments superficiels de la Canche et de l'Yser. L'examen de la distribution des hydrocarbures aromatiques et aliphatiques ainsi que de certains critères qualitatifs et quantitatifs a permis d'évaluer les principales sources pyrolytiques, pétrogéniques et biogéniques de cette contamination.

Les hydrocarbures aliphatiques présents dans les sédiments étudiés proviennent de sources diverses. Dans le cas des carottes sédimentaires, l'origine anthropique de la contamination est mise en évidence par la présence d'un mélange non résolus d'hydrocarbures (UCM) ainsi que par la prédominance des apports pétroliers pour les *n*-alcanes de faible poids moléculaire (sites d'Helkijn et de l'Espierre). Les sédiments de la Canche et de l'Yser sont à l'inverse caractérisés par l'absence de massif non résolu et par des concentrations totales modérées, indiquant une contamination plus faible par les produits pétroliers dans ces cours d'eau. Les *n*-alcanes biogéniques d'origine terrigène sont prédominants pour les composés de haut poids moléculaire dans l'ensemble des sédiments étudiés. Les sédiments de Wervik se distinguent par les concentrations en *n*-alcanes résolus les plus élevées (comprises entre 14,0 et 29,4 $mg.kg^{-1}$) et par la prédominance de la source biogénique pour les *n*-alcanes de faible poids moléculaire. Le site de l'Espierre possède les valeurs les plus élevées du rapport UCM/R, les valeurs les plus basses du rapport *n*-C18 / Ph ainsi que les concentrations les plus faibles en *n*-alcanes résolus (comprises entre 2,8 et 5,5 $mg.kg^{-1}$). Ces valeurs pourraient indiquer une dégradation plus importante des hydrocarbures aliphatiques au sein même de ces sédiments de l'Espierre ou, en amont, lors de leur transport.

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques, les niveaux de contamination sont similaires dans les sédiments de l'Escaut (concentrations totales comprises entre 4,9 et 8,3 $mg.kg^{-1}$) et dans les sédiments de la Lys (concentrations totales comprises entre 6,4 et 11,7 $mg.kg^{-1}$). Les sédiments superficiels prélevés dans la Canche et l'Yser présentent des niveaux de contamination plus faibles (concentrations totales comprises respectivement entre 0,3 et 1,3 $mg.kg^{-1}$ et entre 0,5 et 4,2 $mg.kg^{-1}$). Parmi les cours d'eau étudiés, le canal de l'Espierre apparaît comme le plus contaminé par les HAP (concentrations totales comprises entre 39,8 et 95,8 $mg.kg^{-1}$). D'une manière générale, la composition des HAP est dominée par les composés de haut poids moléculaire (quatre à six cycles aromatiques) d'origine pyrolytique et en particulier par le fluoranthène et le pyrène. Ces deux HAP étaient également les composés majoritaires observés dans des sédiments prélevés en décembre 1993 dans l'estuaire de l'Escaut (Kaag *et al.*, 1998). Cette prédominance des HAP d'origine pyrolytique a été confirmée dans les carottes sédimentaires et les sédiments superficiels par

l'utilisation des rapports d'isomères et concorde avec les conclusions de Van Zoest et Van Eck (1993) qui estimaient que la combustion du charbon était la source majeure de contamination dans l'estuaire de l'Escaut.

Les sites d'Helkijn et de l'Espierre étant proches d'un point de vue géographique, les différences de niveaux de contamination par les HAP et les hydrocarbures non résolus (UCM) peuvent s'expliquer par les anciens rejets d'eaux résiduaires dans le canal, par une urbanisation et une industrialisation plus intense du bassin versant de l'Espierre et par des débits plus faibles dans ce canal. Les sites de la Canche et de l'Yser qui se situent dans des zones moins industrialisées et urbanisées sont caractérisés par des niveaux de contamination par les hydrocarbures aromatiques plus faibles.

La toxicité potentielle des sédiments due aux hydrocarbures aromatiques polycycliques a été évaluée grâce à différentes valeurs guides sédimentaires de type empirique, théorique et consensuel. Avant de conclure de manière définitive sur la toxicité des sédiments étudiés, il serait nécessaire d'évaluer de manière plus précise la biodisponibilité des HAP et de réaliser des tests biologiques. Cependant, les différents critères appliqués à nos sédiments s'accordent à établir l'ordre suivant de toxicité : Canche < Yser < Helkijn < Wervik < Espierre. Les sédiments de l'Espierre présentent des niveaux de contamination supérieurs au seuil ERM (effect range median) et NOEC (no observed effect concentration). Ces sédiments sont donc susceptibles de présenter un risque important pour la faune benthique, notamment si les couches sédimentaires les plus contaminées (- 15 cm environ) se trouvent en contact avec la colonne d'eau lors d'épisodes de remise en suspension ou de dragages. Les HAP contribuant le plus à la toxicité des sédiments sont les composés de haut poids moléculaire benzo[k]fluoranthène et l'indéno[1,2,3-cd]pyrène.

Les critères de toxicité utilisé ici prennent uniquement en compte la contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques et non pas les effets d'autres contaminants tels que les éléments traces métalliques. Nous allons donc aborder dans le chapitre suivant les résultats relatifs à la spéciation des éléments traces métalliques dans les carottes sédimentaires de l'Espierre, de l'Escaut et de la Lys.

Chapitre 4. LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES : MODELISATION DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES ENTRE LES PHASES LIQUIDE ET SOLIDE

Il a été rappelé dans le premier chapitre l'impact majeur de la spéciation des éléments traces métalliques (ETM) sur leur mobilité et leur biodisponibilité vis-à-vis des organismes aquatiques. La complexité du milieu aquatique et les faibles concentrations de ces ETM rendent cependant difficile l'étude expérimentale détaillée de leur spéciation dans les eaux interstitielles. La modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques apparaît donc comme une solution alternative permettant d'estimer les abondances relatives des différentes espèces chimiques à l'équilibre (Vignati, 2004). Dans notre cas, la spéciation des ETM dans les eaux interstitielles a été évaluée grâce à un logiciel de calcul d'équilibres thermodynamiques incluant des constantes liées aux matières organiques fulviques et humiques [Visual Minteq version 2.40b, (Gustafsson, 2006)].

Les données expérimentales sont toutes issues des mesures réalisées dans le cadre du programme INTERREG III STARDUST (phase 2, 2005-2007) qui associe la VUB, le VLIZ et l'Université Lille 1. Plus précisément, les valeurs de concentrations totales en ETM dans les eaux interstitielles ont été déterminées par Lesven (2008), les valeurs des ETM obtenues après déploiement des sondes DGT ont été déterminées par le laboratoire ANCH (VUB) et les mesures des paramètres généraux comme le pH, l'alcalinité ont fait l'objet d'un travail d'équipe auquel j'ai activement participé. Des mesures complémentaires [extractions séquentielles, analyses minéralogiques par diffraction des rayons X, analyse par dispersion d'énergie (EDS : energy dispersive spectrometry) couplée à la microscopie électronique] ont également été réalisées au cours de cette thèse afin de mieux caractériser la phase solide sédimentaire. Enfin, les mesures de concentrations en COD dans les eaux interstitielles ont été sous-traitées à l'INRA d'Arras. Après une présentation du logiciel et des modèles utilisés, les résultats relatifs à la spéciation des ETM dans les eaux interstitielles des carottes de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn seront exposés. L'étude de l'état de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis des principaux minéraux viendra finalement clôturer cette partie.

4.1. Méthodologie

4.1.1. Généralités sur le logiciel Visual Minteq

Le logiciel Visual Minteq est une version Windows, additionnée de nouvelles fonctionnalités, du logiciel MinteqA2 développé initialement par l'USEPA (USEPA, 1998). Visual Minteq a été développé par Jon Petter Gustafsson, chercheur au Swedish Royal Institute of Technology, et est disponible gratuitement sur Internet (Gustafsson, 2006). Ce logiciel de modélisation des équilibres thermodynamiques chimiques possède une large base de données permettant, d'une part, d'établir la spéciation de nombreux ETM dans la phase liquide, dans notre cas les eaux interstitielles, et d'autre part de prédire l'état de saturation de cette eau vis-à-vis de précipités, principalement pour notre étude les carbonates, les phosphates et les sulfures.

Visual Minteq a été appliqué à l'étude de la spéciation métallique dans des milieux très divers : cours d'eau (Meylan *et al.*, 2004 ; Vignati, 2004 ; Unsworth *et al.*, 2006 ; Balistrieri et Blank, 2008 ; Butler *et al.*, 2008), aquifères (Rönnback *et al.*, 2008) et sols (MacDonald et Hendershot, 2006). Cependant, l'application de Visual Minteq à la spéciation des métaux traces dans les eaux interstitielles de carottes sédimentaires n'a été relevée que rarement dans la littérature. On peut citer l'étude de Canavan *et al.* (2007), qui concerne des carottes sédimentaires prélevées dans un lac à proximité du delta Rhin-Meuse, mais pour lesquelles la matière organique dissoute n'a pas été prise en compte dans la modélisation. Mayer *et al.* (2008) se sont intéressés à l'impact des chlorures sur la spéciation des ETM dans les eaux interstitielles d'un bassin de rétention affecté par le salage routier. Les études plus anciennes de van den Berg *et al.* (1999) et de Huerta-Diaz *et al.* (1998) ont, pour leur part, utilisé les logiciels Minteq-A2 et Hydraql.

Le principe du logiciel Visual Minteq repose sur différents concepts mathématiques et chimiques (USEPA, 1998) qui sont présentés par la suite. L'hypothèse est faite que le système aquatique est à l'équilibre et les facteurs cinétiques ne sont donc pas pris en considération.

Les **données d'entrée** du modèle sont les concentrations des différents constituants présents dans les eaux interstitielles. Ces concentrations dissoutes totales ont été mesurées à la suite de la centrifugation des sédiments et de la filtration des eaux interstitielles (0,45 µm). Des prélèvements *in situ* ont également été réalisés grâce aux sondes DGT, qui permettent d'accéder aux concentrations en espèces dissoutes libres et en complexes labiles mais également aux espèces métalliques mobilisées depuis les particules sédimentaires. Certaines variables expérimentales, comme le pH, la température, l'alcalinité

et le carbone organique dissous, ont également été intégrées dans le modèle. La qualité de ces données d'entrée conditionne en grande partie les résultats de la modélisation.

Les **données de sortie** sont principalement la distribution des différentes espèces dans la phase aqueuse, les indices de saturation des solides ainsi que la balance ionique [(somme des charges des anions – somme des charges des cations) / (somme des charges des anions + somme des charges des cations)]. Cette dernière a été systématiquement équilibrée en ajustant la concentration du constituant Na, qui est en général peu réactif. Les **constituants** (par exemple Ca^{2+}, H^+ et PO_4^{3-}) sont les unités de base à partir desquelles l'ensemble des **espèces** du système (par exemple $CaPO_4^-$ et $CaH_2PO_4^+$) va être décrit.

L'équation de conservation de la matière permet ainsi de relier l'activité de chaque constituant $\mathbf{X_j}$ aux activités des différentes espèces $\mathbf{S_i}$:

$$(X_j) = \Sigma\, a_{ij}\, (S_i) \qquad \textbf{4.1}$$

avec $\mathbf{a_{ij}}$ le coefficient stœchiométrique du constituant X_j dans l'espèce S_i.

A titre d'exemple pour le constituant Ca^{2+}, l'équation de conservation de la matière permet de relier l'activité totale $(Ca^{2+})_t$ aux activités des différentes espèces :

$$(Ca^{2+})_t = (Ca^{2+}) + (CaF^+) + (CaCl^+) + (CaSO_4)_{aq} + (CaHPO_4)_{aq} + (CaPO_4^-) + (CaH_2PO_4^+) + (CaHCO_3^+) + (CaCO_3)_{aq}$$

L'équilibre mettant en jeu une espèce et les différents constituants permet de définir une deuxième relation (loi d'action de masse) :

$$K_i = (S_i)\, \Pi\, (X_j)^{-a_{ij}} \qquad \textbf{4.2}$$

avec $\mathbf{K_i}$ la constante d'équilibre de formation de l'espèce S_i et $\mathbf{\Pi}$ le produit de tous les constituants X_j de l'espèce S_i affectés de leur coefficient stœchiométrique.

Pour la réaction de formation de l'espèce $CaH_2PO_4^+$, on obtient ainsi la relation suivante :

$$Ca^{2+} + 2\,H^+ + PO_4^{3-} \leftrightarrows CaH_2PO_4^+ \qquad K = \frac{(CaH_2PO_4^+)}{(Ca^{2+})(H^+)^2(PO_4^{3-})} \qquad \textbf{4.3}$$

Les activités (S_i) peuvent être remplacées par les concentrations $[S_i]$ grâce à la relation suivante, où $\boldsymbol{\gamma_i}$ est le coefficient d'activité :

$$(S_i) = \gamma_i\, [S_i] \qquad \textbf{4.4}$$

L'équation 4.2 devient donc : $$[S_i] = \frac{K_i}{\gamma_i}\, \Pi\, (X_j)^{+a_{ij}} \qquad \textbf{4.5}$$

Pour résoudre un problème d'équilibres thermodynamiques chimiques, Visual Minteq part d'une hypothèse initiale sur l'activité de chaque constituant X_j, afin de calculer les concentrations de chaque espèce S_i (équation 4.5). La concentration totale de chaque constituant est alors calculée à partir des équations de conservation de la matière (équation 4.1) et comparée avec les données d'entrée correspondant aux valeurs expérimentales. Si la différence entre les concentrations calculées et mesurées pour un constituant excède le seuil de tolérance, la concentration du constituant X est réajustée et une nouvelle itération est réalisée. La composition à l'équilibre dans la phase aqueuse correspond à l'ensemble des concentrations d'espèces qui aboutit à une différence entre les concentrations calculées et expérimentales inférieure au seuil de tolérance choisi (1 ‰ dans notre cas) pour tous les constituants (USEPA, 1998).

4.1.2. Modélisation des interactions métaux - matière organique

La matière organique naturelle (MON) joue un rôle prépondérant dans la biodisponibilité et la mobilité des contaminants organiques et métalliques dans le milieu aquatique. Les acides humiques (AH, insolubles à pH acide) et fulviques (AF, solubles à tout pH) sont les composés les plus représentatifs du comportement de la MON et les plus abondants dans les fractions respectivement colloïdale et dissoute de la MON (Koopal *et al.*, 2005). La matière organique présente une variété très importante de groupements fonctionnels (figure 4.1) parmi lesquels les fonctions carboxyliques et phénoliques sont considérées comme les plus abondantes et les plus influentes sur la complexation des métaux traces (Dudal et Gérard, 2004). La déprotonation de ces groupements carboxyliques (pKa voisins de 4) et phénoliques (pKa proches de 10) entraîne en effet la formation de charges négatives qui vont permettre des associations avec les cations métalliques (Miller et Orbock Miller, 2007).

La modélisation de ces associations métaux – matière organique (MO) doit considérer l'hétérogénéité intrinsèque des substances humiques, la stœchiométrie des réactions et la compétition entre les métaux et les autres cations, qui peuvent interagir sur les mêmes sites (Kinniburgh *et al.*, 1996 ; Merdy *et al.*, 2006). Un bon accord est généralement rencontré dans la littérature à propos des constantes d'équilibre entre les métaux et les ligands inorganiques (Balistrieri et Blank, 2008), bien que certaines valeurs restent encore difficiles à affiner lorsque ces ligands sont des espèces peu stables comme les polysulfures (Rickard et Morse, 2005). A l'inverse, les interactions avec la matière organique ont été modélisées de différentes manières ces dernières années. Dans le cas du logiciel Visual Minteq, la modélisation des substances humiques peut s'effectuer grâce au modèle **NICA-Donnan** (Kinniburgh *et al.*, 1996) ou au modèle **SHM** (Stockholm Humic Model) (Gustafsson, 2001). Ces deux modèles sont basés sur une approche similaire, qui considère que la liaison des cations à la matière organique s'effectue grâce à des liaisons de type spécifique et non-

spécifique. Les liaisons spécifiques correspondent à une interaction spécifique entre les cations et les groupements fonctionnels chargés négativement de la matière organique. Les liaisons non-spécifiques correspondent quant à elles à des interactions coulombiennes avec les charges résiduelles négatives (accumulation de contre-ions) (van Schaik, 2008).

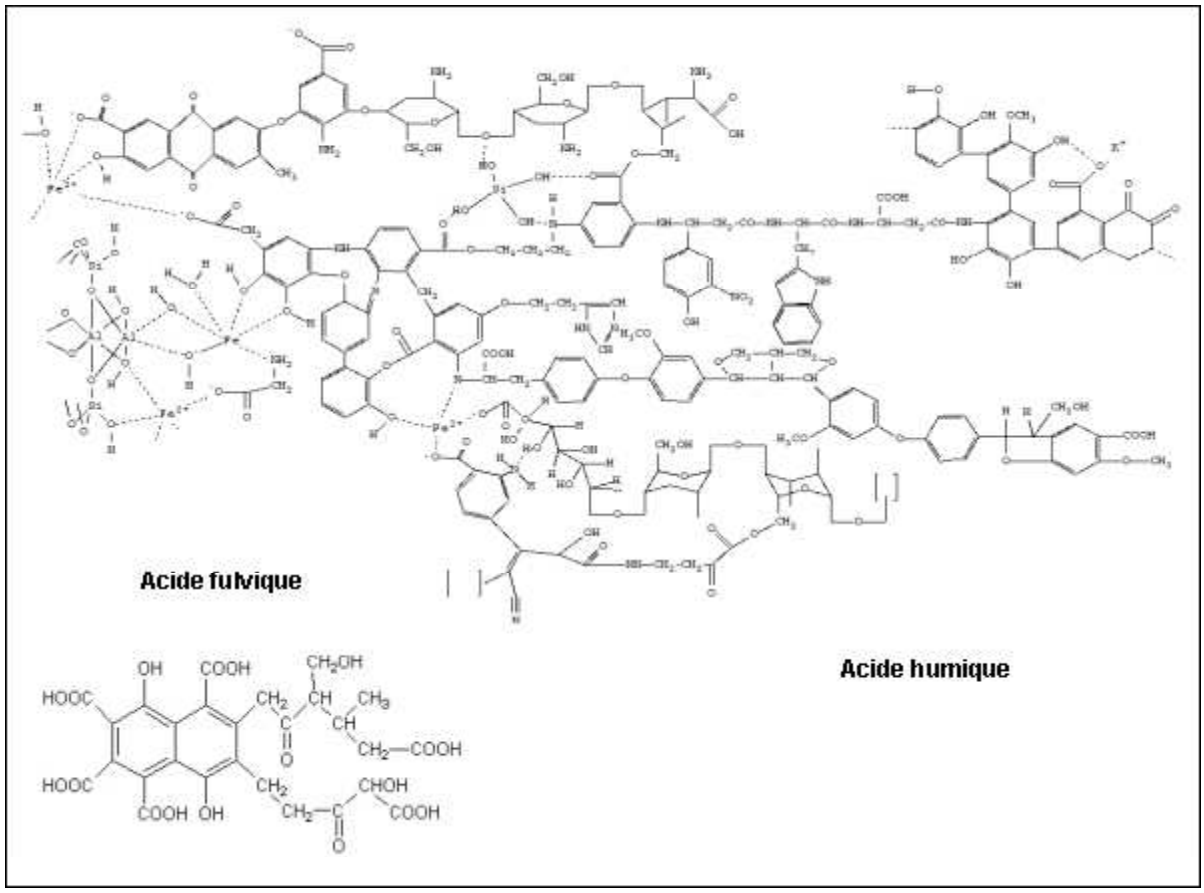

Figure 4.1. *Représentation schématique et hypothétique de la structure moléculaire d'un acide humique et d'un acide fulvique [d'après Buffle et Chalmers (1988)].*

Nous allons voir maintenant sur quels principes particuliers sont basés les modèles SHM et NICA-Donnan.

4.1.2.2. Le modèle SHM (Stockholm Humic Model)

Le modèle SHM suppose que la matière organique peut être décrite par un nombre discret de sites. Gustafsson (2001) intègre ainsi dans son modèle huit sites différents ayant donc huit constantes d'acidité différentes. Ces sites sont généralement divisés en deux groupes (1 et 2), qui sont supposés représenter les sites de types carboxylique et phénolique (figure 4.2). Les constantes d'acidité des huit sites sont définies par rapport aux constantes d'acidité de chaque groupe (pK_1 = 3,5 et pK_2 = 8,8 pour les acides fulviques et pK_1 = 4,0 et pK_2 = 9,0 pour les acides humiques) affectées d'un terme de distribution (ΔpK_1 = 3,5 et ΔpK_2 = 2,3

pour les acides fulviques et ΔpK_1 = 3,1 et ΔpK_2 = 2,5 pour les acides humiques) (Gustafsson, 2001 ; van Schaik, 2008). Ces sites ne correspondent pas forcément à une réalité physique mais permettent de décrire mathématiquement la liaison du proton à une variété de substances humiques (Gustafsson, 2001). Dans le modèle SHM, les cations peuvent former des complexes de types mono- et bi-dentés avec la matière organique. Par ailleurs, le modèle SHM considère que les substances humiques forment des sphères imperméables à la surface desquelles ont lieu les interactions électrostatiques. Ces interactions électrostatiques sont modélisées grâce au modèle BSM (Basic Stern model) (Gustafsson, 2001). Le modèle SHM a été appliqué dans de nombreuses études [par exemple : (Meylan *et al.*, 2004 ; Vignati, 2004 ; MacDonald et Hendershot, 2006 ; Balistrieri et Blank, 2008)].

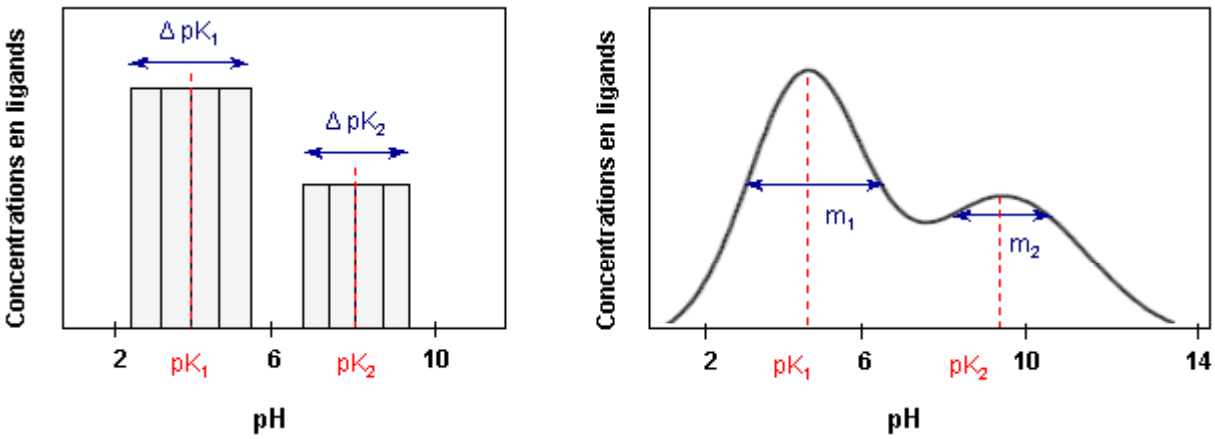

Figure 4.2. *Exemples de distribution des sites de liaison de la MO : distribution discrète dans le cas du modèle SHM à gauche (van Schaik, 2008) et distribution bimodale et continue dans le cas du modèle NICA-Donnan à droite (USEPA, 1998).*

4.1.2.3. Le modèle NICA-Donnan

Ce modèle est issu des travaux de Benedetti *et al.* (1995, 1996) et de Kinniburgh *et al.* (1996). Les liaisons spécifiques sont ici décrites par le modèle NICA tandis que les complexations non spécifiques, c'est-à-dire les interactions électrostatiques, sont décrites par le modèle Donnan (Kinniburgh *et al.*, 1996).

Modèle NICA (non ideal competitive adsorption) – A l'inverse du modèle SHM, le modèle NICA fait l'hypothèse d'une distribution continue des propriétés physico-chimiques des sites de complexation (figure 4.2). Cette distribution est bimodale de manière à rendre compte de la prédominance des groupements carboxyliques et phénoliques (Benedetti *et al.*, 1996). Les constantes d'acidité sont définies par rapport aux constantes de chaque type de groupement (pK_1 et pK_2) et à la largeur de la distribution de l'affinité avec le proton (m_1 et m_2) (van Schaik, 2008). Seules les liaisons de type monodenté sont prises en compte par le modèle NICA.

Modèle Donnan – Les acides humiques présentent une structure tridimensionnelle à l'intérieur de laquelle les ions peuvent pénétrer (Merdy *et al.*, 2006). La déprotonation des groupements phénoliques et carboxyliques entraîne donc la formation d'un potentiel aussi bien à la surface qu'à l'intérieur de la molécule. Le modèle de Donnan fait l'hypothèse que l'électroneutralité est conservée grâce à la présence de contre ions chargés positivement à l'intérieur d'un volume qui entoure la molécule (Koopal *et al.*, 2005). Ce volume, appelé volume de Donnan, est principalement fonction de la force ionique de la solution. Le modèle de Donnan ne permet pas forcément d'aboutir à une vision physiquement réaliste des substances humiques, en particulier des acides fulviques de petite taille. Il permet cependant, grâce à des outils mathématiques simples, de rendre compte de l'effet de la force ionique sur les interactions coulombiennes MON-ETM (Benedetti *et al.*, 1996).

Le modèle **NICA-Donnan**, qui combine ces deux approches, a également été mis en pratique à travers de nombreuses études sur les systèmes aquatiques, principalement dans la colonne d'eau (Scally *et al.*, 2003 ; Meylan *et al.*, 2004 ; Unsworth *et al.*, 2006 ; Balistrieri et Blank, 2008).

4.1.2.4. Paramètres utilisés pour modéliser les substances humiques

La quantification de la MON dans les eaux interstitielles des sédiments a été réalisée en se basant uniquement sur les teneurs en carbone organique dissous (COD). A partir de ces valeurs, nous avons alors supposé que le COD était composé, soit à 100 % d'acides humiques, soit à 100 % d'acides fulviques. En réalité, et nous en sommes bien conscients, la composition de la matière organique naturelle est beaucoup plus complexe car il faudrait notamment considérer les polysaccharides, les acides aminés, les lignines…, avec des propriétés vis-à-vis des ETM qui resteraient à définir. Néanmoins, cette première approche permettra de se rendre compte du rôle potentiel joué par les différentes substances humiques sur la spéciation des éléments majeurs et mineurs dans les eaux interstitielles.

De même, la fraction de la matière organique naturelle (MON) pouvant complexer les ETM (également appelée fraction active) n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Dans ce travail, nous avons tout d'abord supposé que 70 % de la MON était active, en nous basant sur l'étude de Balistrieri et Blank (2008). Enfin, un des facteurs critiques dans la modélisation de la complexation avec la matière organique est la détermination de la densité des sites (Sebastia, 2004). Ce paramètre, ainsi que le pourcentage de MO active et la proportion d'acides fulviques et humiques, peuvent être optimisés dans certains cas simples afin de faire correspondre au mieux les valeurs calculées et les données expérimentales (Dudal et Gérard, 2004 ; Sebastia, 2004 ; MacDonald et Hendershot, 2006 ; van Schaik, 2008). Néanmoins, dans notre étude, les propriétés de la MON évoluent probablement en fonction

de sa dégradation et de son enfouissement dans la colonne sédimentaire. En effet, il a été montré qu'en présence de sulfures les substances humiques se chargeaient en groupements spécifiques de type sulfoxydes, sulfures organiques, thiols, polysulfures organiques qui peuvent complexer les ETM (Nissenbaum et Kaplan, 1972 ; Boulegue *et al.*, 1982 ; Francois, 1987 ; Brüchert et Pratt, 1996 ; Henneke *et al.*, 1997 ; Billon *et al.*, 2002a). La sulfuration de la matière organique a ainsi été mise en évidence par Lojen *et al.* (2007) dans une carotte sédimentaire prélevée en Belgique dans la rivière Rupel, affluent de l'Escaut. Le soufre lié aux acides fulviques et aux acides humiques représente selon la profondeur environ 70-80 % et 5 % du soufre total, respectivement. Plus précisément, la concentration en soufre lié aux acides fulviques augmente à partir d'une profondeur de 9 cm tandis que le soufre lié aux acides humiques voit sa concentration augmenter à partir d'une profondeur de 7 cm.

Considérant ces différents facteurs (nature du COD, densité de sites, proportion de MON active, présence de substances humiques soufrées) et leur probable évolution avec la profondeur, il semble difficile, dans notre cas, d'optimiser les propriétés de la matière organique. Nous avons donc utilisé les paramètres issus du travail de Milne *et al* (2003) dans le cas du modèle NICA-Donnan et les paramètres par défaut dans le cas du modèle SHM.

4.2. Spéciation des éléments majeurs et mineurs dans les eaux interstitielles

Comme nous l'avons vu dans la présentation du logiciel Visual Minteq, à un constituant correspond plusieurs espèces dont les concentrations relatives dépendent de la composition globale de la solution. On se propose ici de faire une synthèse de la spéciation de chaque constituant dans la phase liquide et du rôle joué par la matière organique sur cette répartition. Dans un premier temps, la répartition des ETM sur l'ensemble des trois carottes sédimentaires va être présentée, en l'absence ou avec la prise en compte de la MO. Dans ce dernier cas, le modèle NICA-Donnan sera utilisé avec comme hypothèse que 70 % de la matière organique est active et est composée soit à 100 % d'acides fulviques, soit à 100 % d'acides humiques. La seconde partie consistera en une discussion des résultats obtenus. On s'attachera notamment à faire varier certains paramètres, comme le modèle utilisé pour la MO (NICA-Donnan ou SHM), afin de mieux comprendre quels sont les facteurs déterminants dans la spéciation des ETM dans les eaux interstitielles. Enfin, une comparaison critique entre les valeurs issues des sondes DGT et la spéciation des ETM calculés par le logiciel Visual-Minteq clôturera cette partie.

Les calculs ont été réalisés pour les profondeurs comprises entre –3 et –15 cm (intervalle de 2 cm), les concentrations en sulfures dissous n'étant pas disponibles à –1 cm. Pour le site

d'Helkijn, la teneur en COD n'a pas pu être déterminée à –9 cm, ne permettant pas la modélisation des interactions ETM - matière organique pour cette tranche sédimentaire. Le potentiel d'oxydo-réduction Eh n'a été intégré dans le modèle que lors de l'étude plus détaillée du cuivre faisant intervenir Cu (I) (pages 155, 156). Les données d'entrée sont disponibles en annexe (figure A1, tableaux A8 et A9).

4.2.1. Répartition de Ca, Si, Mg, K, Na et Sr

Lorsque l'on ne considère pas la matière organique, la distribution de ces espèces varie peu quels que soient le site et la profondeur. Les espèces très majoritaires (à plus de 90 %) sont les formes libres : Ca^{2+}, H_4SiO_4, K^+, Mg^{2+}, Na^+, Sr^{2+}. L'addition d'acides humiques ou fulviques n'introduit qu'un faible pourcentage de liaison organique de type coulombienne (lié à l'utilisation du modèle de Donnan) pour Ca (1-4 %) et Mg (2-4 %) (tableau 4.1). Dans le cas où la matière organique est modélisée par des acides humiques, 1-3 % du magnésium apparaît être également lié aux fonctions carboxyliques de ces acides. En présence d'acides humiques ou fulviques, une faible proportion du strontium (2-3 %) se complexe à la MO.

Tableau 4.1. *Proportions de calcium et de magnésium (valeurs minimales et maximales en %) qui se trouvent sous forme libre, liés à des ligands inorganiques (Inorg) et liés à des ligands organiques (Org) pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

CALCIUM	Modélisation sans MO			Modélisation avec AF			Modélisation avec AH		
%	Libre	Inorg	Org	Libre	Inorg	Org	Libre	Inorg	Org
Espierre	94-96	3-5	-	91-93	4-6	2-4	93-94	4-6	1-2
Helkijn	90-93	5-9	-	88-89	8-10	2-3	89-90	8-10	1-2
Wervik	90-92	7-9	-	87-89	8-10	2-3	88-90	8-10	1-2

MAGNESIUM	Modélisation sans MO			Modélisation avec AF			Modélisation avec AH		
%	Libre	Inorg	Org	Libre	Inorg	Org	Libre	Inorg	Org
Espierre	94-95	3-5	-	91-93	4-6	2-4	91-93	4-6	2-4
Helkijn	89-92	7-10	-	87-89	8-10	2-4	87-89	8-10	2-4
Wervik	90-92	7-9	-	87-89	8-10	3-4	88-90	8-10	3-4

4.2.2. Répartition des anions

Les fluorures, les phosphates, les chlorures, le carbone inorganique et les sulfates - En l'absence de matière organique, les fluorures sont très majoritairement sous forme libre (> 90 %), tandis que les phosphates et les sulfates voient une fraction de l'ordre de 20 à 30 % associée au magnésium [$MgHPO_4$ (aq) et $MgSO_4$ (aq)] et au calcium [principalement

$CaHPO_4$ (aq) et $CaSO_4$ (aq)]. En présence d'acides humiques ou fulviques, les fluorures, les carbonates, les sulfates et les phosphates restent présents uniquement sous des formes inorganiques. La forme majoritaire du carbone inorganique est HCO_3^-.

Les sulfures - La spéciation est plus nuancée dans le cas des sulfures (tableau 4.2). En effet, en l'absence d'acides humiques et fulviques, une part importante des sulfures est associée au fer sous la forme du complexe $FeHS^+$ (14-36 % pour les sédiments de l'Espierre et environ 70-85 % pour les sites d'Helkijn et de Wervik). La plus faible proportion observée pour l'Espierre s'explique par des concentrations en Fe (II) inférieures d'un facteur environ égal à 10 dans ces eaux interstitielles par rapport aux autres sites. Les autres formes sont libres (HS^- et H_2S avec des variations dépendantes des valeurs de pH) ou associées au manganèse ($MnHS^+$, 2-18 %). Dans le cas des sédiments de l'Espierre, la présence d'acides fulviques (et dans une moindre mesure d'acides humiques) a pour effet de complexer en partie le fer ce qui diminue la part du complexe Fe(II)-S(-II) qui peut devenir négligeable à certaines profondeurs. La majorité des sulfures est alors sous forme libre (HS^- et H_2S : 52-79 %). Ces formes libres sont moins présentes dans les eaux interstitielles de Wervik et d'Helkijn (19-53 %), même si elles voient leur proportion augmenter avec l'ajout d'acides fulviques. Les formes majoritaires restent dans ce cas $FeHS^+$ et $MnHS^+$ (50-80 %).

Tableau 4.2. *Proportions des sulfures (valeurs minimales et maximales en %) qui se trouvent sous forme libre, liés au fer et liés au manganèse pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik, en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

	Modélisation sans MO			Modélisation avec AF			Modélisation avec AH		
%	Libre	Lié à Fe	Lié à Mn	Libre	Lié à Fe	Lié à Mn	Libre	Lié à Fe	Lié à Mn
Espierre	38-57	14-36	11-18	58-79	0-18	16-22	52-77	0-28	15-21
Helkijn	11-18	69-84	4-8	19-47	33-75	5-18	16-36	53-79	4-13
Wervik	16-24	71-81	2-4	21-53	48-76	2-7	19-32	61-79	2-5

4.2.3. Répartition des éléments traces métalliques

Les éléments dont les concentrations sont de l'ordre du ppm ou inférieures peuvent être considérés comme des éléments traces. Les éléments traces métalliques pris en compte dans nos calculs sont ceux présentant un intérêt environnemental évident : Fe, Mn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn. Les résultats pour ces éléments traces métalliques sont présentés sous forme de diagrammes dans les figures 4.3 à 4.10. Les proportions de chaque élément sous forme libre (Me^{2+}), lié aux sulfures [MeS, $MeHS^+$, $Me(HS)_2$ (aq)], lié à d'autres complexants inorganiques (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, OH^-, F^- …), complexé aux acides fulviques et aux acides humiques, y sont représentées en fonction de la profondeur pour les trois sites.

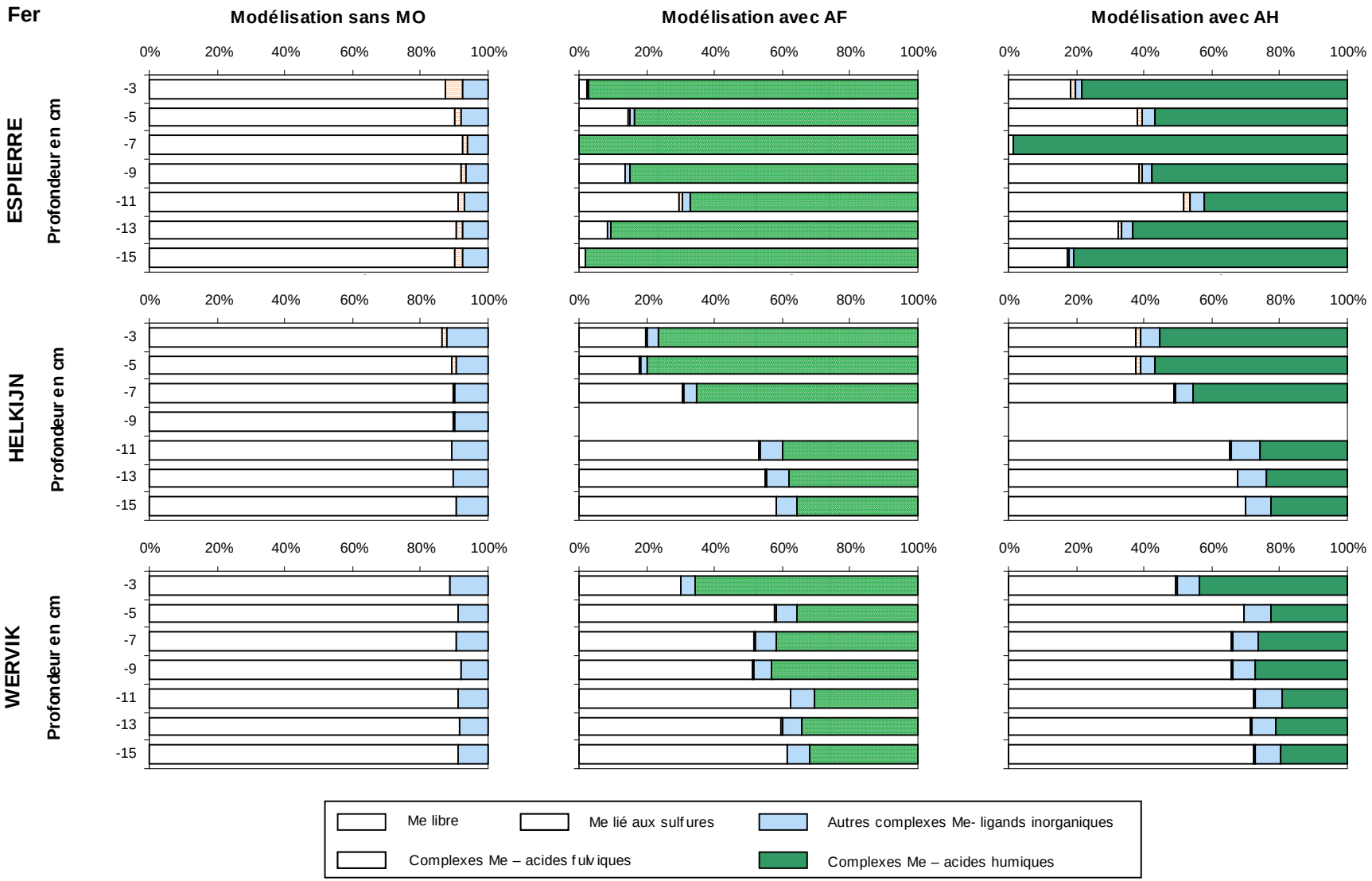

Figure 4.3. *Répartitions (en %) des différentes espèces du fer en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

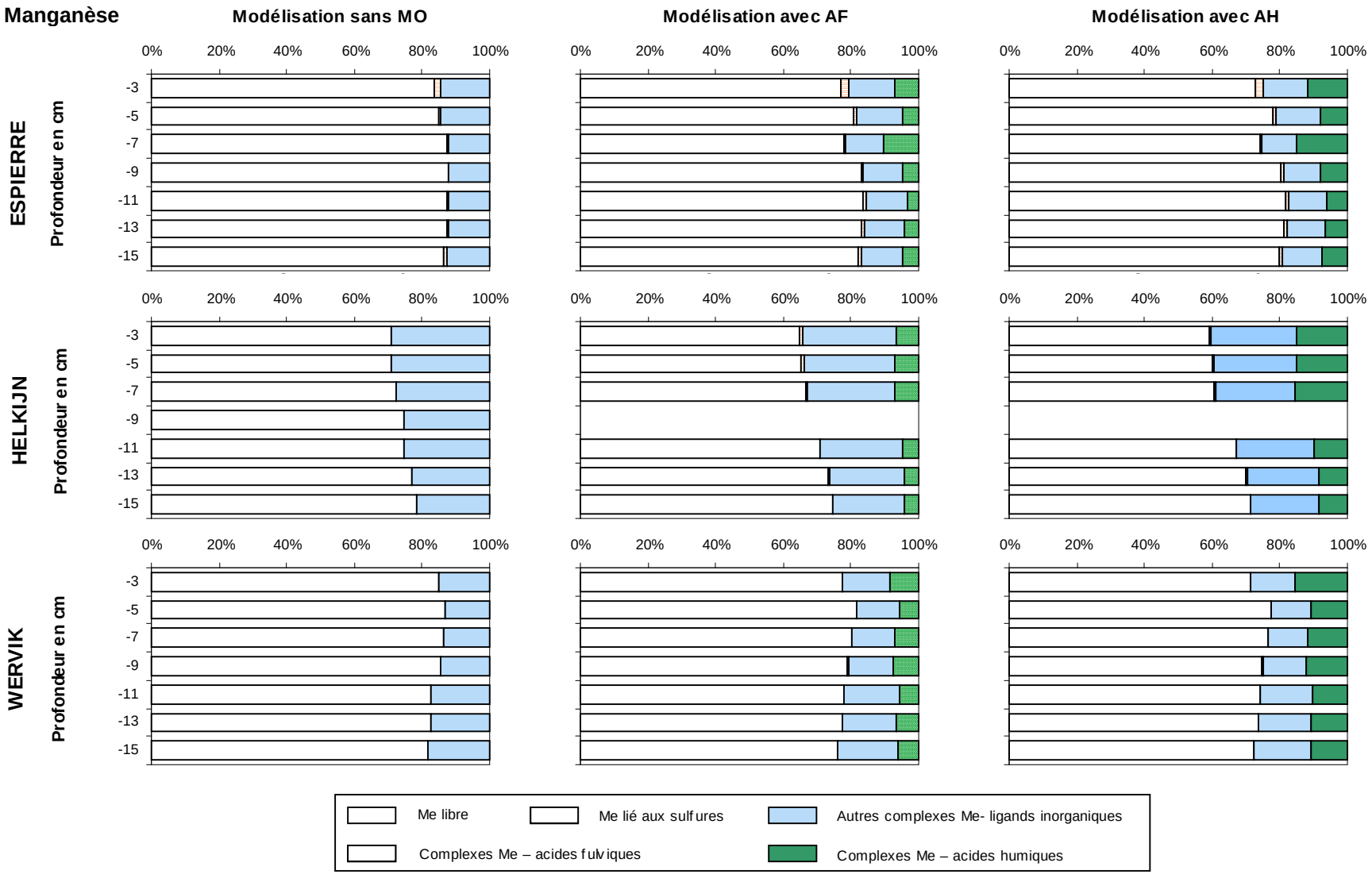

Figure 4.4. *Répartitions (en %) des différentes espèces du manganèse en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

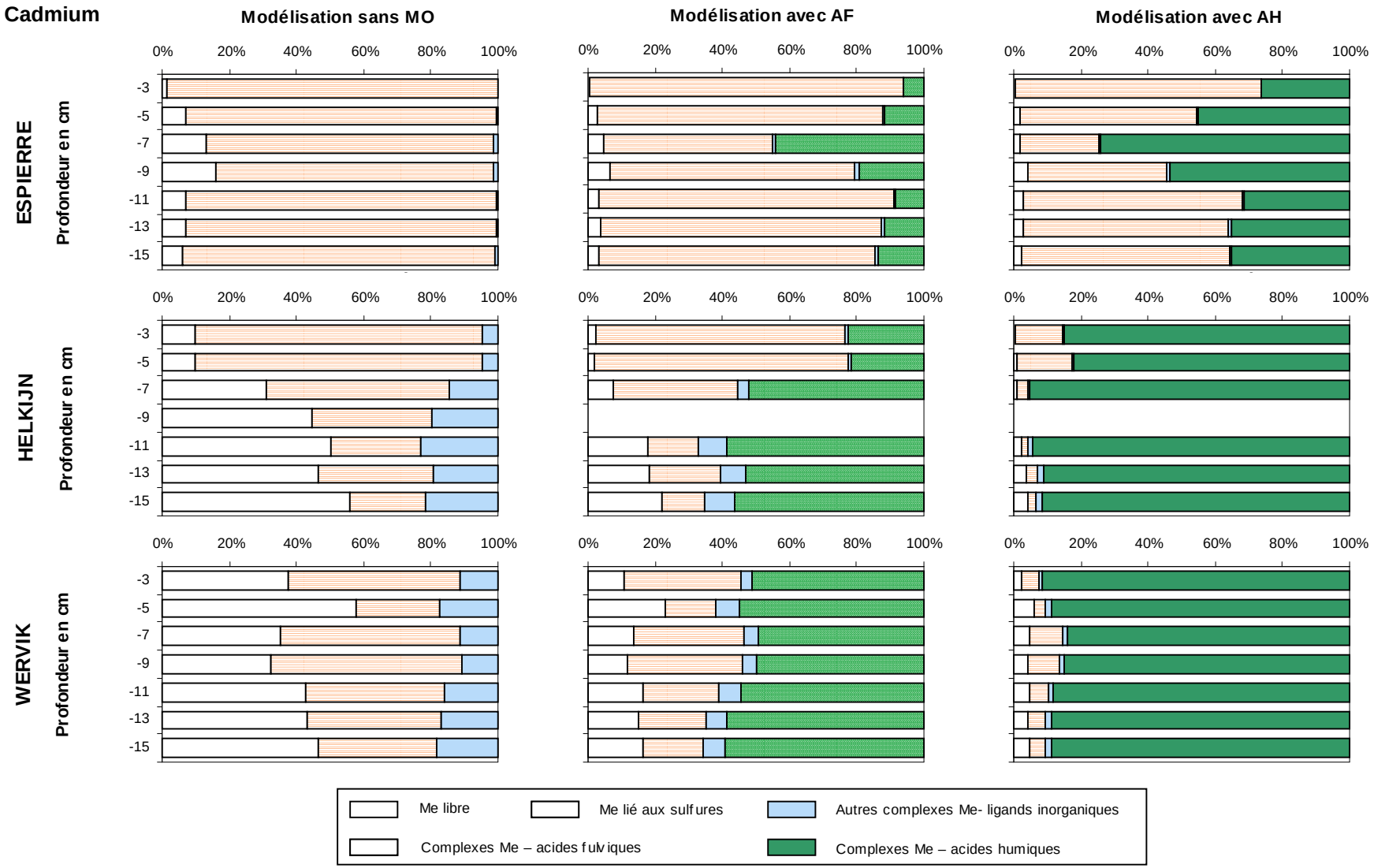

Figure 4.5. *Répartitions (en %) des différentes espèces du cadmium en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

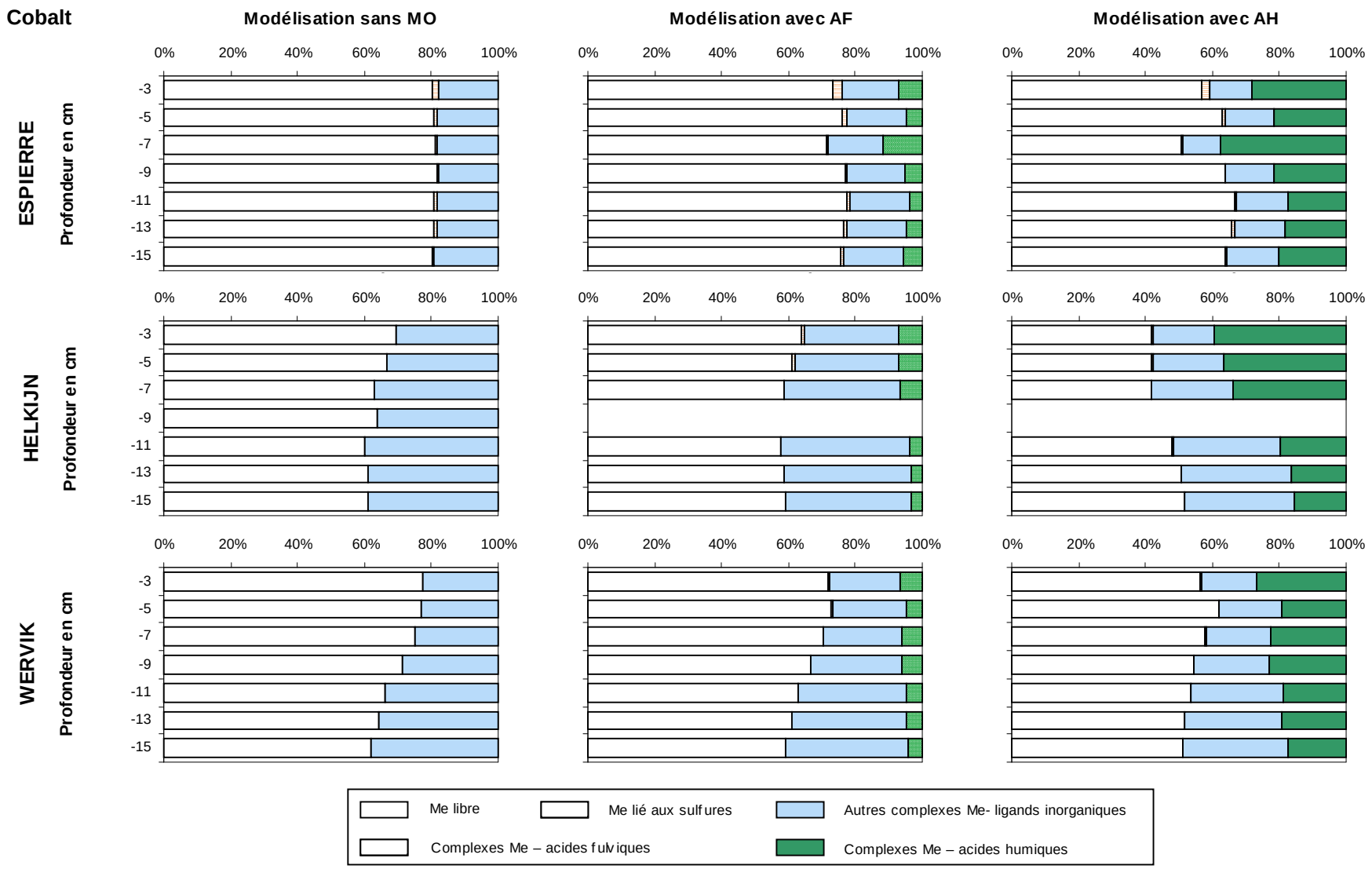

Figure 4.6. *Répartitions (en %) des différentes espèces du cobalt en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

Le fer - Le fer est considéré au degré d'oxydation +II. En l'absence de matière organique, il est principalement présent sous forme de Fe^{2+} (> 85 %) (figure 4.3). On n'observe pas d'association avec les sulfures du fait du très large excès de Fe^{2+}. Lorsqu'elle est prise en compte, la matière organique complexe fortement le fer, plus particulièrement dans le cas des acides fulviques, sur les sites carboxyliques. Le fer associé avec la MO peut alors devenir l'espèce majoritaire. Dans les cas extrêmes où le fer est peu présent (site de l'Espierre à –7 cm), celui-ci est associé à la matière organique à hauteur de 100 %. Cette affinité entre le fer et la matière organique avait d'ailleurs été mise en évidence expérimentalement dans des études précédentes. Ouddane *et al.* (2004) avaient ainsi montré en utilisant des colonnes C18 que 90 % de Fe (II) était lié à des complexes organiques dans les eaux interstitielles des sédiments de la Seine.

Le manganèse - La forme libre Mn^{2+} prédomine (> 60 %) que la matière organique soit ou non considérée (figure 4.4). La complexation avec la matière organique est légèrement plus importante dans le cas des acides humiques. Une part du manganèse est associée aux carbonates, dans des proportions qui sont de l'ordre de 10-20 % pour l'Espierre et Wervik et d'environ 25 % pour Helkijn, ceci avec ou sans matière organique. Finalement, il apparaît d'après ces calculs qu'une proportion importante du manganèse est labile dans les eaux interstitielles. La mobilité importante du manganèse est en accord avec les travaux expérimentaux réalisés notamment par Abbasse *et al.* (2002), Elderfield *et al.* (1981) et Ouddane *et al.* (2004) dans des eaux surnageantes et interstitielles.

Le cadmium - En l'absence de matière organique, une part importante du cadmium est associée aux sulfures [$CdHS^+$ et $Cd(HS)_2$] (figure 4.5). Ces formes représentent 25-56 % et 22-86 % du cadmium respectivement pour les sites de Wervik et Helkijn, le reste étant sous forme libre Cd^{2+} (11-57 %), associé aux carbonates (2-16 %) ou complexé sous forme de chlorure $CdCl^+$ (1-7 %). Le site de l'Espierre se distingue par une proportion bien plus importante des formes sulfurées (plus de 80 % du cadmium) quelle que soit la profondeur. Les concentrations en sulfures et en cadmium étant du même ordre de grandeur pour les trois sites, cette différence peut s'expliquer par une moindre teneur en fer pour le site de l'Espierre et donc une moindre complexation des sulfures par le fer ($FeHS^+$). Un calcul a donc été réalisé en appliquant au site de l'Espierre la concentration en fer observée en moyenne pour les sites d'Helkijn et Wervik (c'est à dire 5000 ppb au lieu de 128 ppb). Cette augmentation de la concentration en fer dans les eaux interstitielles de l'Espierre a entraîné une augmentation de la proportion de $FeHS^+$ et une diminution des formes soufrées du cadmium [$CdHS^+$ et surtout $Cd(HS)_2$].

La prise en compte des acides humiques fait apparaître une association importante entre le cadmium et les groupes phénoliques de ces acides dont le pourcentage est compris entre 25

et 68 % pour le site de l'Espierre et avoisine 75-90 % pour les deux autres sites. Ces valeurs sont concordantes avec les travaux expérimentaux de Ouddane *et al.* (2004) réalisés dans les eaux interstitielles des sédiments de la Seine en utilisant des colonnes C18. Les acides fulviques sont moins complexants vis-à-vis du cadmium et conduisent plutôt à des associations avec les groupements carboxyliques.

Le cobalt – Cet élément est peu complexé même en présence de matière organique (figure 4.6). La forme majoritaire est donc Co^{2+} (60-82 % sans matière organique et 41-66 % en présence de substances humiques). En présence d'acides humiques, 20-30 % du cobalt se trouve complexé par des groupements phénoliques et carboxyliques et, comme pour le cadmium, les acides fulviques semblent être moins complexants (2-9 %). Des associations avec les carbonates (notamment $CoHCO_3^+$) sont également observées, dans des proportions similaires que la matière organique soit considérée ou non.

Le cuivre - La présence d'acides humiques et fulviques entraîne une association complète du cuivre à la matière organique (figure 4.7). En son absence, la forme majoritaire du cuivre est un complexe carbonaté $CuCO_3$ (aq). Finalement, cet élément apparaît comme le plus sensible à la présence de matière organique. Néanmoins, dans la littérature, les résultats apparaissent plus contrastés. Douglas *et al.* (1986) montrent par exemple que la présence de matière organique dans les eaux interstitielles ne suffit pas à empêcher le cuivre de précipiter avec les sulfures. De plus, Ouddane *et al.* (2004) ont montré que le cuivre ne se complexait avec la matière organique présente dans les eaux interstitielles qu'à hauteur de 40-70 %. Il semble donc que les calculs réalisés avec le logiciel VisualMinteq conduisent à une surestimation des associations Cu-MO. A l'inverse, un degré important de complexation organique (87–99 %) a été mis en évidence dans les eaux interstitielles de sédiments de la baie de Chesapeake aux Etats-Unis (Skrabal *et al.*, 2000).

Le nickel - Le comportement du nickel se rapproche de celui du cobalt dans le sens où il se présente majoritairement sous forme libre en l'absence de matière organique : Ni^{2+} > 70 % pour le site de l'Espierre et compris entre 48 et 69 % pour Wervik et Helkijn (figure 4.8). Le reste du nickel se présente sous forme de complexes carbonatés dans des proportions qui vont diminuer avec l'ajout de matière organique. La complexation du nickel par les acides humiques et fulviques est plus importante que pour le cobalt et atteint en moyenne 40-60 % et 20-30 %, respectivement. Ces valeurs sont globalement en accord avec celles trouvées par Elderfield *et al.* (1981) (association Ni-MO d'environ 40 %) et par Ouddane *et al.* (2004) (association Ni-MO comprise entre 20 et 60 %).

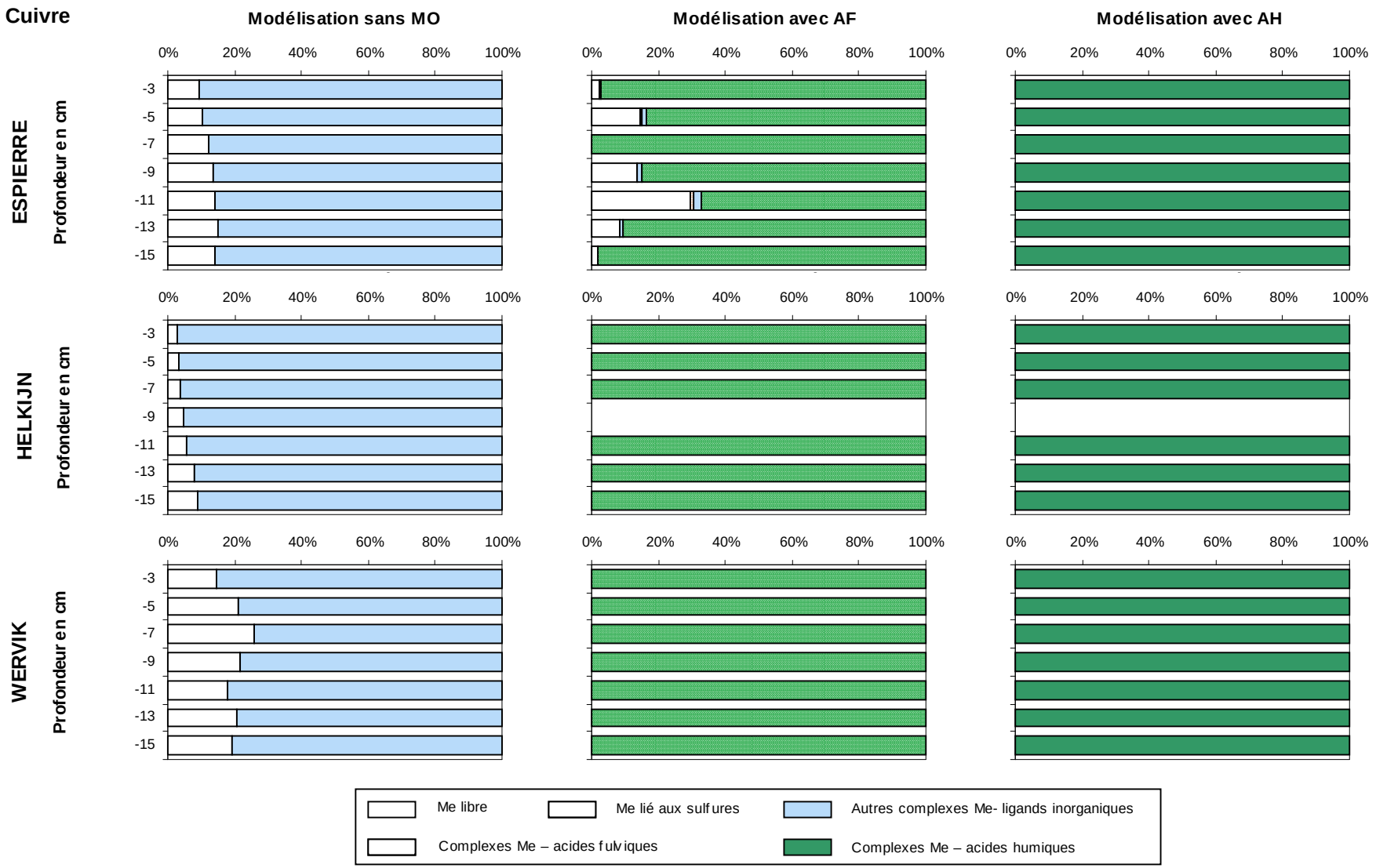

Figure 4.7. *Répartitions (en %) des différentes espèces du cuivre en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

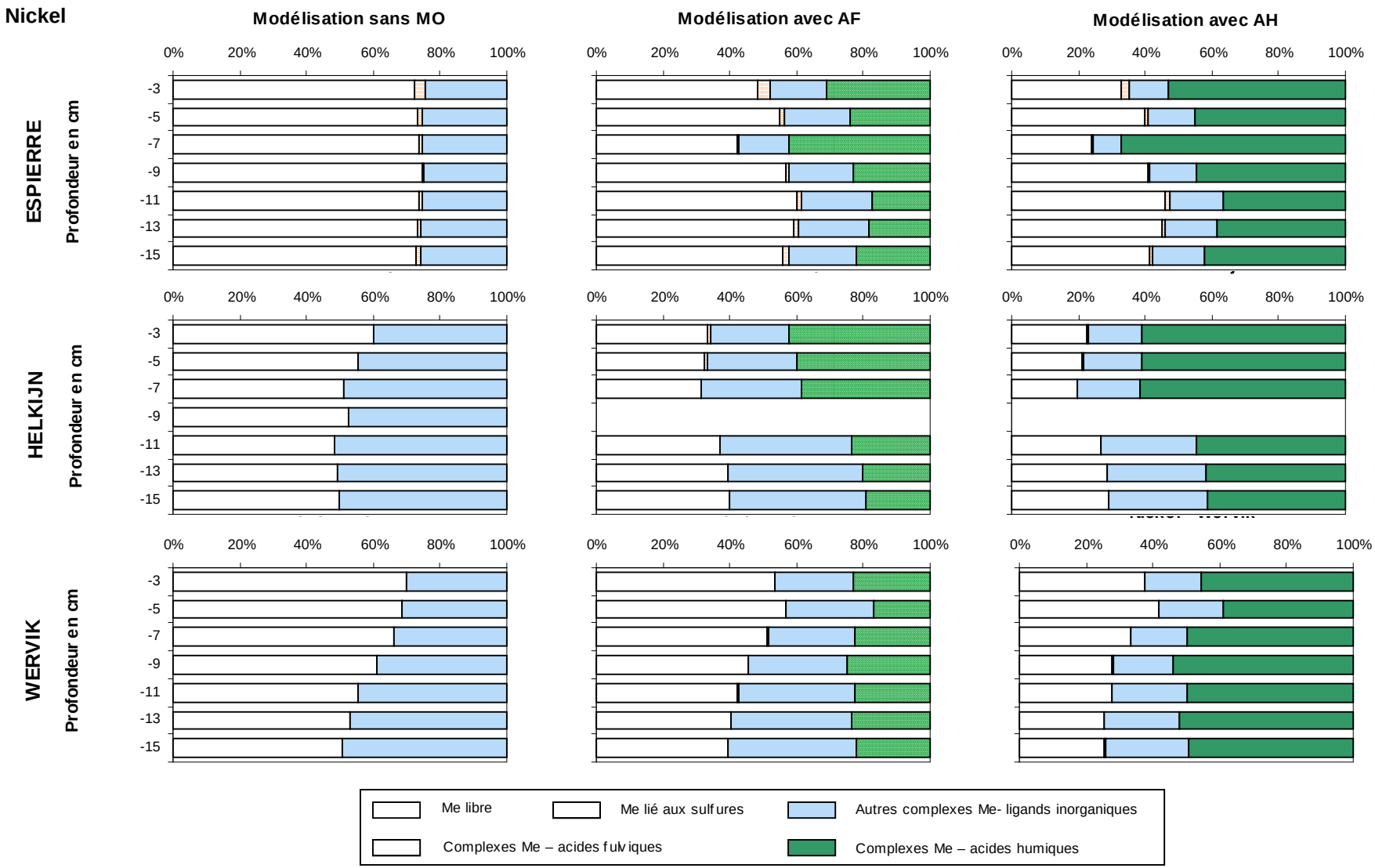

Figure 4.8. *Répartitions (en %) des différentes espèces du nickel en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

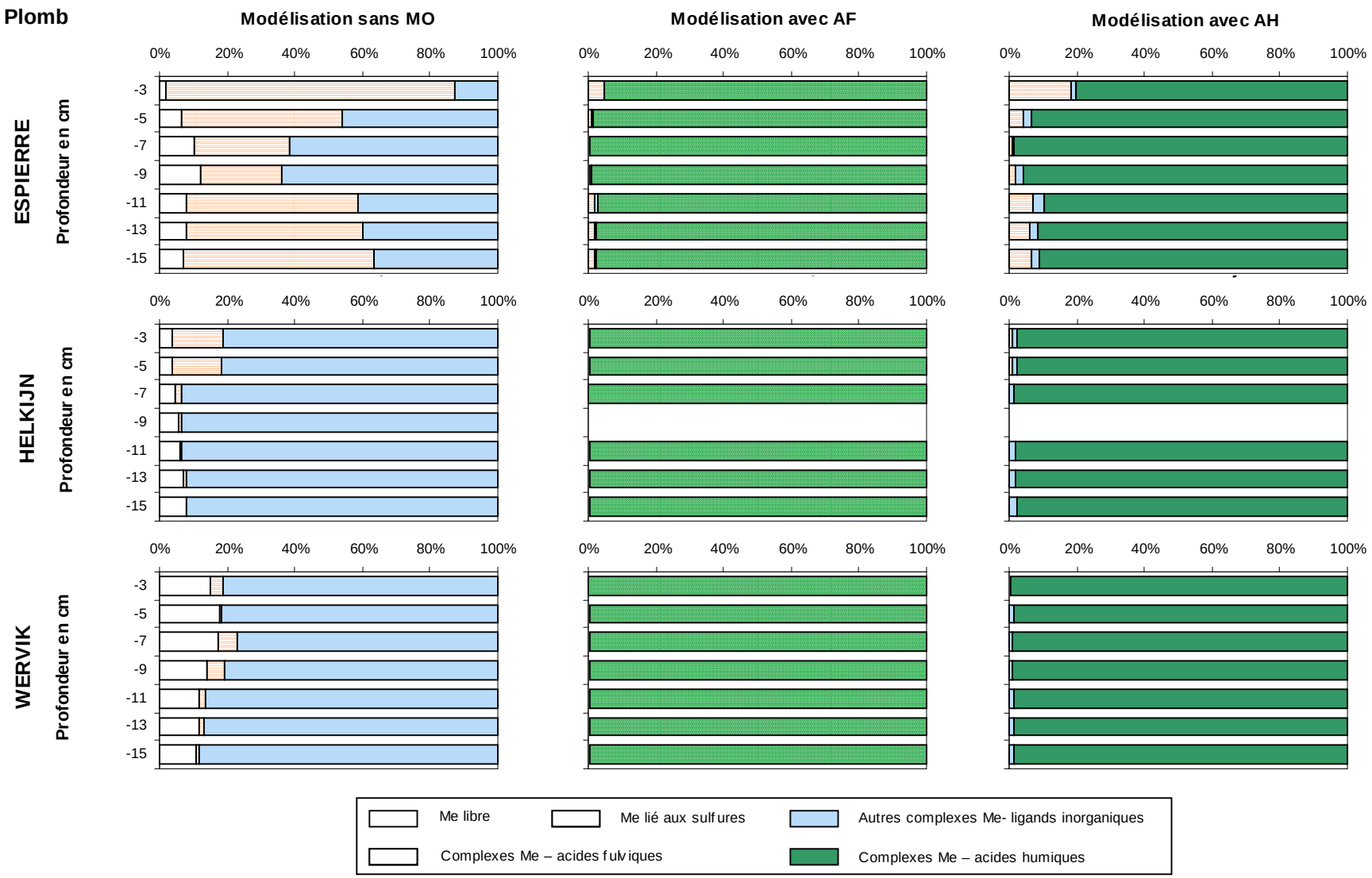

Figure 4.9. *Répartitions (en %) des différentes espèces du plomb en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

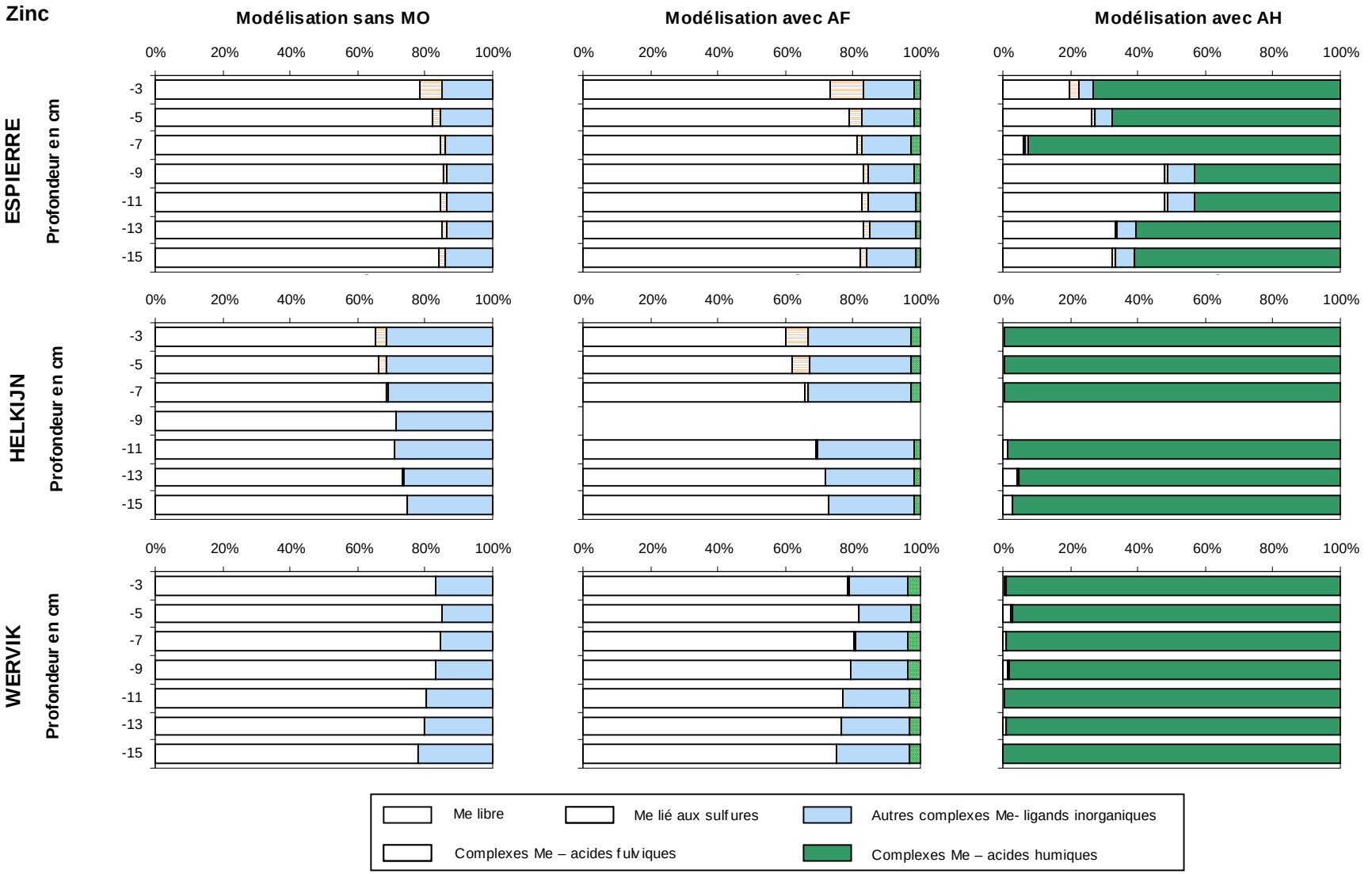

Figure 4.10. *Répartitions (en %) des différentes espèces du zinc en fonction de la profondeur pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik en considérant une modélisation sans matière organique (MO), avec acides fulviques (AF) et avec acides humiques (AH).*

Le plomb – En l'absence de matière organique, la spéciation du plomb est dominée par les formes carbonatées [$PbCO_3$(aq) et $PbHCO_3^+$] pour les sites de Wervik et d'Helkijn (74-93 %) (figure 4.9). Pour le site de l'Espierre, les formes sulfurées [$Pb(HS)_2$(aq)] peuvent devenir majoritaires à certaines profondeurs. Ainsi, à -3 cm de profondeur, le complexe sulfuré atteint 85 % du plomb total alors qu'à -9 cm, seulement 24 % du plomb est associé aux sulfures. Les acides humiques et fulviques complexent généralement le plomb à plus de 90 % ; les sites phénoliques représentant 60-80 % des associations Pb-AH et plus de 95 % des associations Pb-AF. Ce résultat surestime les conclusions de Ouddane *et al.* (2004) qui avaient trouvé le plomb comme étant modérément associé à la MO, c'est à dire à hauteur de 20-60 % dans les eaux interstitielles des sédiments de la Seine.

Le zinc - Le zinc est majoritairement libre et peu complexé par les acides fulviques, une faible part restant associée aux carbonates, aux sulfures et aux sulfates (figure 4.10). En présence d'acides humiques, le zinc est fortement complexé pa les groupements phénoliques et dans une moindre mesure par les groupements carboxyliques. La complexation du zinc par les acides humiques représente globalement 40-90 % pour le site de l'Espierre (le reste étant sous forme libre) et plus de 95 % pour les deux autres sites. Comme dans le cas du plomb, la complexation du zinc par les substances humiques évaluée à partir des calculs thermodynamiques semble être surestimée, notamment par rapport aux mesures réalisées par Ouddane *et al.* (2004).

En résumé, les **éléments majeurs** (Ca, Si, Mg, K, Na, Cl et C_{inorg}) ainsi que le strontium, les fluorures, les phosphates et les sulfates voient leur spéciation relativement peu affectée par la prise en compte de matière organique dissoute. Ces éléments sont principalement présents sous forme libre ou de complexes inorganiques. La spéciation des éléments traces métalliques est plus contrastée. Certains ETM comme le **plomb** et le **cuivre** s'associent dans des proportions très importantes à la matière organique, bien que certaines études expérimentales semblent modérer ces associations métal-matière organique. Cette affinité a néanmoins été mise en évidence dans les études de Balistrieri et Blank (2008) et de Mayer *et al.* (2008) dans le cas du cuivre. A l'inverse, le **manganèse**, le **cobalt** et le **nickel** restent majoritairement sous forme libre ou complexés avec des ligands inorganiques même en présence de substances humiques. Enfin, les **sulfures**, qui peuvent jouer un rôle de piège vis-à-vis des ETM, sont davantage présents sous forme libre (H_2S et HS^-) en présence de substances humiques, ce qui montre que, dans l'ensemble, la complexation des ETM par les acides humiques rentre en compétition avec les sulfures dans nos sites d'étude.

Par ailleurs, le pH semble avoir une influence notable sur l'association entre les métaux traces et les acides humiques et fulviques. La complexation des métaux par la fonction carboxylique a en effet tendance à augmenter avec la profondeur au détriment de la fonction

phénolique. Pour les sites d'Helkijn et de Wervik, où le pH diminue de manière significative avec la profondeur, et dans les cas où les formes phénoliques et carboxyliques coexistent, des corrélations positives et significatives sont notées entre le pH et le rapport de la forme phénolique (AF2 ou AH2) sur la forme carboxylique (AF1 ou AH1) (tableau 4.3). Cette propriété est directement liée aux valeurs de pK_1 et pK_2 des groupements carboxyliques et phénoliques qui engendrent une protonation des groupements phénoliques à des pH plus élevés que pour les groupements carboxyliques.

Tableau 4.3. *Valeurs des coefficients de régression R^2 obtenus entre le pH et le rapport de la forme phénolique (AF2 ou AH2) sur la forme carboxylique (AF1 ou AH1) pour les sites d'Helkijn et de Wervik.*

	$\frac{Cd\ AF2}{Cd\ AF1}$	$\frac{Co\ AH2}{Co\ AH1}$	$\frac{Ni\ AF2}{Ni\ AF1}$	$\frac{Ni\ AH2}{Ni\ AH1}$	$\frac{Pb\ AH2}{Pb\ AH1}$
Helkijn	0,96	0,99	0,98	0,99	0,97
Wervik	0,91	0,96	0,82	0,72	0,96

4.2.4. Discussion

4.2.4.1. Comparaison des modèles NICA-Donnan et SHM

L'influence du modèle utilisé pour la matière organique (SHM ou NICA-Donnan) a été étudiée sur les sédiments de surface (-3 cm) et de fond (-15 cm) des trois carottes sédimentaires. Ces profondeurs ont été sélectionnées afin d'avoir les variations maximales au niveau du pH et des concentrations en sulfates, en sulfures, et en carbone inorganique et organique dissous (voir les profils en annexe A1). Afin de faciliter l'interprétation de ces résultats et de limiter le nombre de calculs, nous avons alors supposé que les substances humiques correspondaient à 80 % à des acides fulviques et 20 % à des acides humiques (Meylan *et al.*, 2004).

Dans la littérature, des différences importantes peuvent être observées dans la spéciation du cuivre et du plomb selon le modèle choisi (Meylan *et al.*, 2004 ; Balistrieri et Blank, 2008). Dans notre cas, le **cuivre** est complexé à hauteur de 100 % avec la matière organique, aucune différence n'étant donc mise en évidence entre les deux modèles (figure 4.11). Pour le **plomb**, qui est également lié dans des proportions très importantes avec la matière organique, le modèle SHM aboutit à des proportions en plomb sous forme inorganique supérieures d'un facteur 5 à 8 par rapport au modèle NICA-Donnan (figure 4.12). Ces formes inorganiques du plomb restent cependant inférieures à 20 % pour l'Espierre et 5 % pour Wervik et Helkijn. De la même manière, la fraction de fer inorganique [Fe^{2+}, $FeCl^+$, $FeHS^+$, $FeSO_4$ (aq), $FeH_2PO_4^+$, $FeHPO_4$ (aq), $FeHCO_3^+$] est plus importante en utilisant le modèle

SHM, les complexes organiques représentant alors moins de 2 % du fer dissous (figure 4.12).

Dans le cas du **manganèse**, il n'y a pas de différences marquées entre les modèles SHM et NICA-Donnan, de sorte que le manganèse reste principalement sous forme Mn^{2+} (figure 4.12). A l'inverse, pour les autres éléments traces métalliques, le modèle SHM estime dans des proportions plus élevées la complexation avec la matière organique. Le modèle SHM aboutit ainsi à des proportions plus importantes de **zinc** (figure 4.12), de **cobalt** et, dans une moindre mesure, de **cadmium** et de **nickel** (figure 4.11), complexés aux acides fulviques. Ainsi, d'après les résultats généraux présentés figures 4.11 et 4.12, la matière organique, prise en compte par les modèles NICA-Donnan et SHM, est plus ou moins complexante pour les ETM étudiés mais les ordres de grandeur restent similaires, sauf pour le fer, où les complexes inorganiques sont quasi-inexistants dans le cas du modèle SHM. Le modèle SHM ne semble donc pas être adapté lorsque l'on considère les résultats expérimentaux où une fraction non négligeable du fer est liée à la matière organique (Elderfield, 1981 ; Ouddane *et al.*, 2004).

Dans un deuxième temps, nous avons évalué l'influence du pourcentage de matière organique active (fraction de la matière organique pouvant complexer les ETM). La modélisation a jusqu'ici été réalisée en supposant que 70 % de la matière organique était active. Des calculs complémentaires ont donc été réalisés, pour les deux modèles (SHM et NICA-Donnan) sur les sédiments de surface et de fond (-3 et –15 cm) des trois sites en doublant de manière arbitraire la quantité de carbone organique dissous. Les proportions de métaux complexés à la matière organique sont alors logiquement plus importantes, ces différences restant néanmoins peu marquées (figures A2, A3, A4 et A5 en annexes). Ainsi, comme on a pu le voir précédemment, si la prise en compte de la matière organique dans la spéciation des ETM est cruciale, dans nos sites d'étude, les variations de concentrations de la MO active, même d'un facteur deux, n'ont qu'un impact limité sur la spéciation des ETM.

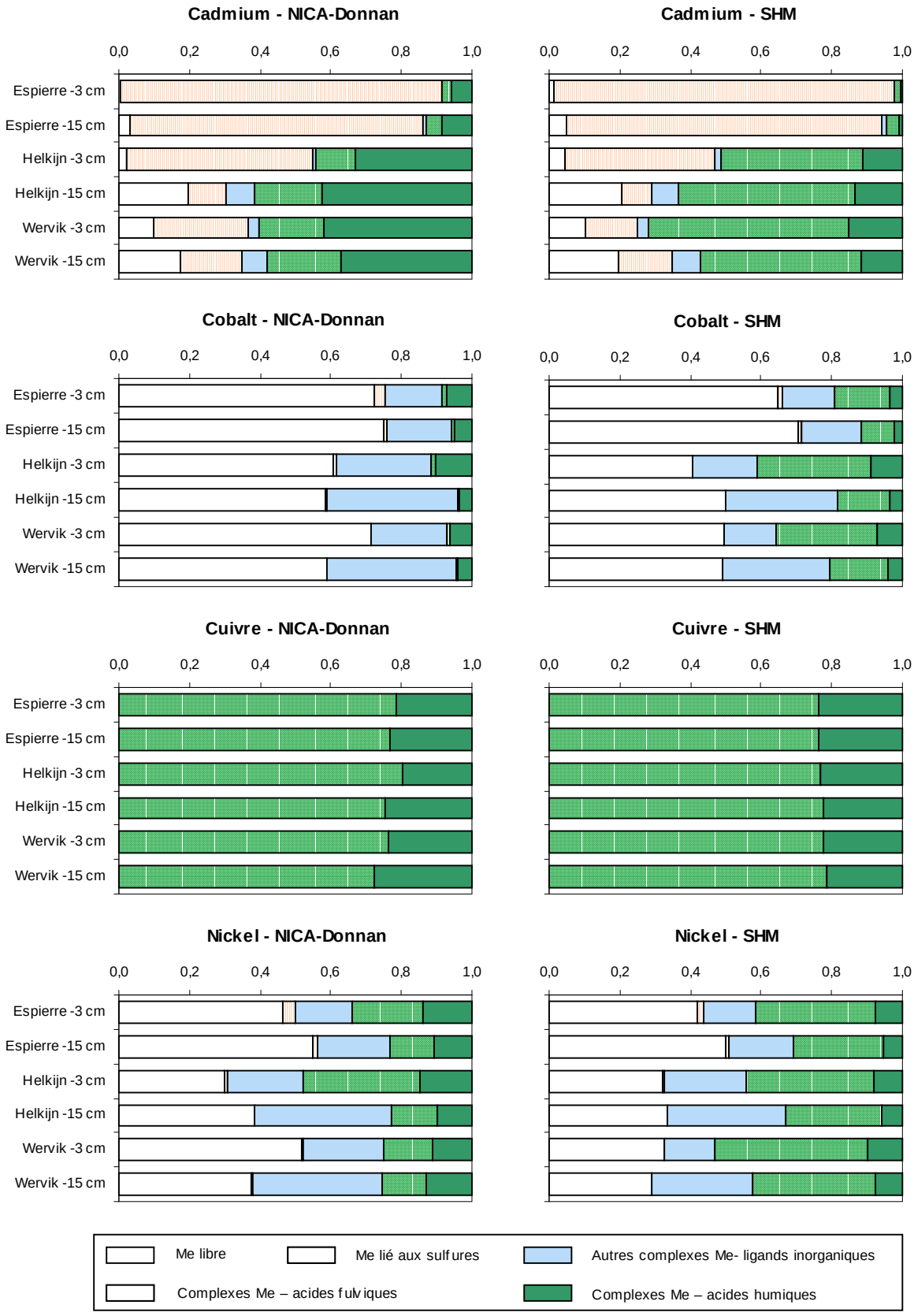

Figure 4.11. *Comparaisons des modèles NICA-Donnan et SHM : répartitions (en %) du cadmium, du cobalt, du cuivre et du nickel entre les formes libre, liée aux sulfures, complexée avec d'autres ligands inorganiques (carbonates, phosphates, sulfates, chlorures) et complexée avec les acides fulviques et humiques, dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn.*

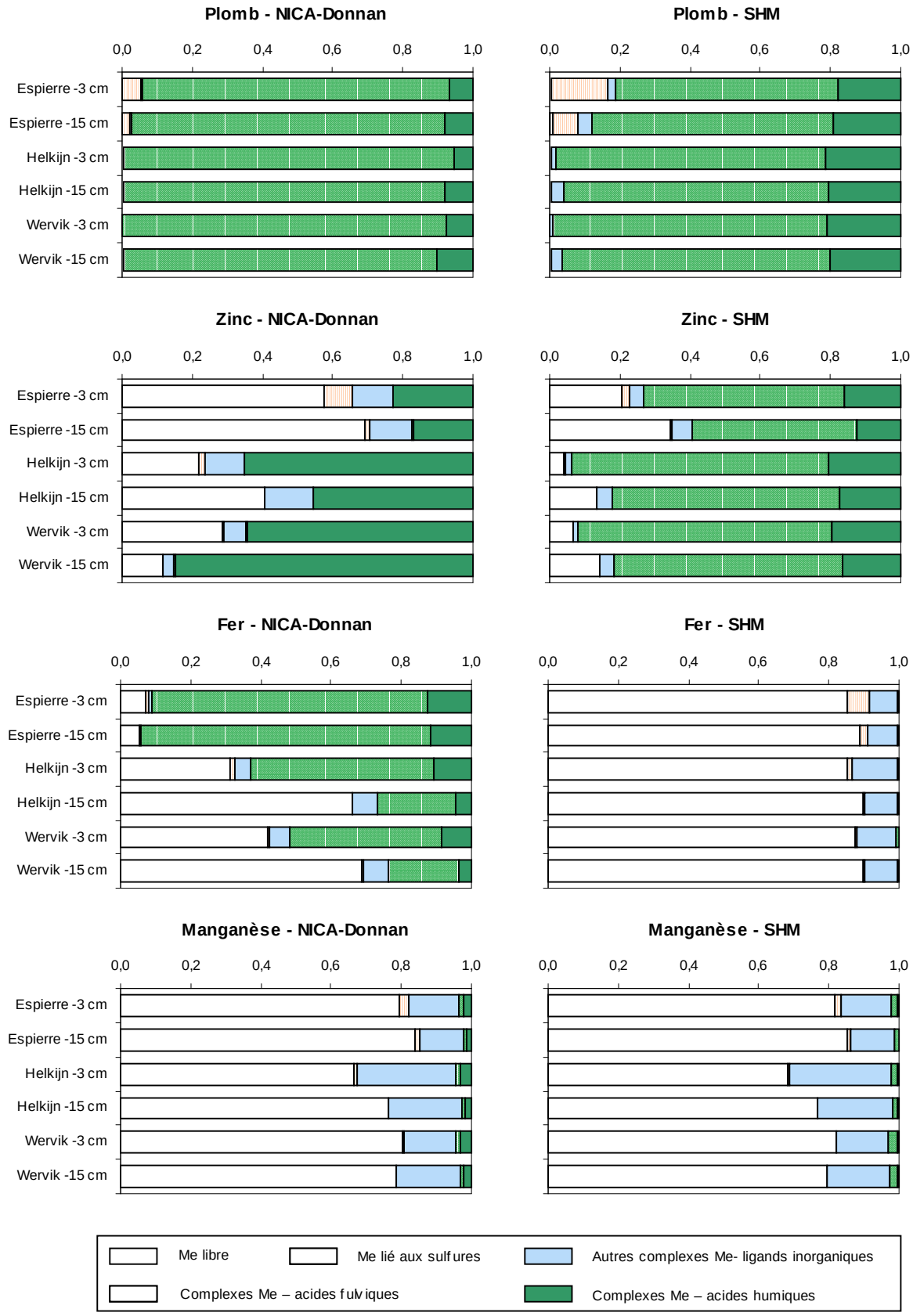

Figure 4.12. *Comparaisons des modèles NICA-Donnan et SHM : répartitions (en %) du plomb, du zinc, du fer et du manganèse entre les formes libre, liée aux sulfures, complexée avec d'autres ligands inorganiques (carbonates, phosphates, sulfates, chlorures) et complexée avec les acides fulviques et humiques, dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn.*

4.2.4.2. Comparaison avec les données DGT

Le déploiement des sondes DGT (Diffusive Gradient in Thin films) au cours des différentes campagnes de prélèvements du programme STARDUST avait pour but, entre autre, de pouvoir estimer les fractions des métaux labiles vis-à-vis de la résine Chelex 100. Cette fraction représente la somme des concentrations des ions métalliques libres, des complexes inorganiques (ligands Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, OH^-) et de certains complexes avec la matière organique, selon leur taille, leur coefficient de diffusion, leur stabilité et leur cinétique de dissociation. Les métaux particulaires ou liés aux colloïdes ne sont pas échantillonnés par les sondes DGT à cause de leur taille excédant la porosité du gel de diffusion.

Cependant, il est important de noter que l'introduction de la sonde DGT dans le sédiment entraîne une accumulation des ETM sur la résine Chelex et donc éventuellement une diminution des teneurs métalliques dans les eaux interstitielles pendant la durée de déploiement de 24 heures. Les flux mesurés à l'aide des sondes DGT ne peuvent être retranscrits en terme de concentrations (notées C_{DGT}) que si le système se trouve à l'équilibre et que la disparition des métaux dans les eaux interstitielles est compensée par le relargage rapide de ces métaux depuis la phase solide (renouvellement de la solution) (Harper *et al.*, 1998). Au cours de la thèse de Yue Gao (Gao, 2009), des sondes DGT présentant des épaisseurs de gel diffusif différentes (0,8 et 1,5 mm) ont été déployées dans les sédiments pendant 24 heures. Les concentrations en ETM calculées à partir de ces deux sondes étant relativement similaires, on peut supposer que, dans ce cas, le système est renouvelé.

Les concentrations mesurées par ICP après centrifugation et filtration à 0,45 µm correspondent aux concentrations totales dissoutes (notées C_t). Une première approche a tout d'abord consisté à supposer que les valeurs de concentrations issues des sondes DGT ne représentaient que la fraction inorganique des ETM, ce qui nous a permis de comparer le rapport C_{DGT} / C_t à la fraction des formes inorganiques (F_{inorg}) calculée précédemment à l'aide du logiciel Visual Minteq et du modèle NICA-Donnan. L'ensemble des résultats pour les trois sites est regroupé dans le tableau 4.4 mais le comportement du cuivre est traité à part à la fin de cette partie. Par ailleurs, les résultats liés au zinc n'apparaissent pas ici car une contamination des DGT par le zinc a rendu les résultats inexploitables pour cet élément.

Tableau 4.4. *Rapports des concentrations obtenues par DGT et centrifugation (C_{DGT} / C_t) et fractions des formes inorganiques (F_{inorg}) obtenues en modélisant la matière organique par les acides fulviques ou humiques pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

ESPIERRE	C_{DGT} / C_t					F_{inorg} (acides fulviques)					F_{inorg} (acides humiques)				
Profondeur (cm)	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**
-3	0,08	0,48	0,08	0,14	0,03	0,94	0,93	0,00	0,68	0,05	0,73	0,71	0,00	0,46	0,19
-5	0,04	0,31	0,07	0,15	0,02	0,88	0,95	0,00	0,75	0,01	0,54	0,78	0,00	0,54	0,06
-7	0,08	0,38	0,04	0,02	0,05	0,55	0,88	0,00	0,57	0,00	0,25	0,62	0,00	0,32	0,01
-9	0,08	0,26	0,18	0,04	0,11	0,79	0,95	0,00	0,76	0,00	0,45	0,77	0,00	0,54	0,04
-11	0,11	0,25	0,44	0,14	0,19	0,91	0,96	0,00	0,81	0,02	0,68	0,82	0,00	0,62	0,10
-13	0,26	0,29	0,72	0,29	0,29	0,87	0,95	0,00	0,80	0,02	0,64	0,81	0,00	0,60	0,08
-15	0,24	0,29	0,74	0,32	0,19	0,85	0,94	0,00	0,77	0,02	0,64	0,79	0,00	0,56	0,09
Moyenne	0,13	0,32	0,32	0,16	0,13	0,83	0,94	0,00	0,73	0,02	0,56	0,76	0,00	0,52	0,08
Ecart-type	0,09	0,08	0,31	0,11	0,10	0,13	0,03	0,00	0,09	0,01	0,16	0,07	0,00	0,10	0,06

HELKIJN	C_{DGT} / C_t					F_{inorg} (acides fulviques)					F_{inorg} (acides humiques)				
Profondeur (cm)	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**
-3	0,47	0,83	0,17	0,63	0,13	0,77	0,93	0,00	0,57	0,00	0,15	0,59	0,00	0,37	0,02
-5	0,26	0,54	0,23	0,40	0,13	0,78	0,93	0,00	0,60	0,00	0,18	0,62	0,00	0,38	0,02
-7	0,18	0,26	0,42	0,26	0,13	0,48	0,93	0,00	0,61	0,00	0,04	0,66	0,00	0,38	0,01
-11	0,17	0,14	0,30	0,18	0,30	0,41	0,96	0,00	0,76	0,00	0,05	0,80	0,00	0,55	0,02
-13	0,11	0,09	0,42	0,16	0,17	0,47	0,97	0,00	0,79	0,00	0,08	0,83	0,00	0,58	0,02
-15	0,18	0,10	0,67	0,33	0,22	0,43	0,97	0,00	0,80	0,00	0,08	0,84	0,00	0,58	0,02
Moyenne	0,23	0,33	0,37	0,32	0,18	0,56	0,95	0,00	0,69	0,00	0,10	0,72	0,00	0,47	0,02
Ecart-type	0,13	0,30	0,18	0,17	0,07	0,17	0,02	0,00	0,11	0,00	0,05	0,11	0,00	0,11	0,00

WERVIK	C_{DGT} / C_t					F_{inorg} (acides fulviques)					F_{inorg} (acides humiques)				
Profondeur (cm)	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Ni**	**Pb**
-3	0,05	0,60	0,24	0,63	0,03	0,49	0,94	0,00	0,77	0,00	0,08	0,73	0,00	0,54	0,01
-5	0,05	0,79	0,32	0,70	0,02	0,45	0,95	0,00	0,83	0,00	0,11	0,81	0,00	0,61	0,01
-7	0,04	0,64	0,32	0,69	0,03	0,51	0,94	0,00	0,78	0,00	0,16	0,77	0,00	0,50	0,01
-9	0,03	0,43	0,46	0,76	0,04	0,50	0,94	0,00	0,75	0,00	0,15	0,77	0,00	0,46	0,01
-11	0,03	0,25	0,33	0,65	0,04	0,45	0,95	0,00	0,77	0,00	0,12	0,81	0,00	0,50	0,02
-13	0,02	0,17	0,56	0,55	0,07	0,41	0,95	0,00	0,76	0,00	0,11	0,81	0,00	0,48	0,01
-15	0,02	0,07	0,53	0,36	0,10	0,41	0,96	0,00	0,78	0,00	0,11	0,82	0,00	0,50	0,02
Moyenne	0,03	0,42	0,39	0,62	0,05	0,46	0,95	0,00	0,78	0,00	0,12	0,79	0,00	0,51	0,01
Ecart-type	0,01	0,27	0,12	0,13	0,03	0,04	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	0,03	0,00	0,05	0,00

D'une manière générale et lorsqu'on évalue F_{inorg}, il apparaît que le cobalt et le nickel sont les deux métaux les plus labiles. Le rapport C_{DGT} / C_t est également important mais a tendance à diminuer avec la profondeur, ce que l'on ne retrouve pas à partir des données théoriques de spéciation. En effet, en ne tenant compte que des acides fulviques, les valeurs de F_{inorg} restent supérieures à 0,88 pour le **cobalt** et varient entre 0,57 et 0,81 pour le **nickel**, ceci quel que soit le site et sans tendance particulière avec la profondeur (tableau 4.4).

Dans le cas des acides humiques, les valeurs de F_{inorg} diminuent de 30-40 % étant donné le caractère plus complexant de ce type de MO par rapport aux acides fulviques (voir paragraphe 4.2.2). Il semblerait donc que l'enfouissement de la MO dans la colonne sédimentaire entraîne une augmentation du caractère complexant qui pourrait être provoquée par la sulfuration des acides humiques et fulviques (Francois, 1987 ; Brüchert et Pratt, 1996). Finalement, pour le cobalt et le nickel, la modélisation de la MO par les acides humiques permet d'aboutir à une meilleure adéquation entre F_{inorg} et le rapport C_{DGT} / C_t , que par les acides fulviques.

Pour le **plomb**, où les acides humiques sont légèrement moins complexants que les acides fulviques, les valeurs expérimentales et théoriques sont en relativement bonne adéquation pour les sites de Wervik et Espierre (valeurs inférieures à 0,1). Pour le site d'Helkijn, le pouvoir complexant des acides humiques semble être surestimé. En effet, les valeurs de F_{inorg} pour ce site ne dépassent pas 0,02 alors que le rapport C_{DGT} / C_t varie entre 0,13 et 0,30.

D'après les données expérimentales, le **cadmium** est peu labile pour les sites de l'Espierre et de Wervik, avec des valeurs moyennes du rapport C_{DGT} / C_t égales respectivement à 0,13 et 0,03. Les valeurs du rapport C_{DGT} / C_t pour le site d'Helkijn sont comprises entre 0,11 et 0,47, les valeurs les plus élevées étant notées dans les premières couches sédimentaires. Pour les sites d'Helkijn et de Wervik, on note que les valeurs du rapport C_{DGT} / C_t et de F_{inorg} (acides humiques) sont dans l'ensemble inférieures à 0,2. Dans le cas de l'Espierre, la modélisation ne rend pas assez compte de la complexation du cadmium par les acides humiques, ce qui entraîne des valeurs de F_{inorg} pouvant atteindre 0,7. Ainsi, de manière générale, il apparaît que la modélisation de la MO par les acides humiques permet de trouver de meilleures adéquations entre le rapport C_{DGT} / C_t et F_{inorg} que par les acides fulviques.

Le nickel et le cobalt apparaissent donc comme les métaux les plus labiles, suivis du cadmium et enfin du plomb. Néanmoins, au vu de ce qui précède, on remarque qu'il n'est pas forcément aisé d'établir des relations générales entre les données expérimentales et les calculs de spéciation. En effet, ces derniers supposent d'une part que le système est en

équilibre et d'autre part que l'ensemble de la fraction inférieure à 0,45 µm est dissoute. De plus, la modélisation de la MO par les acides humiques et fulviques est encore trop simpliste. Inversement, les concentrations obtenues par DGT sont par contre le résultat du flux dynamique des ETM à travers le gel diffusif jusqu'à la résine Chélex 100, ce qui ne correspond donc probablement pas aux concentrations à l'équilibre. Par ailleurs, certaines études ont montré que les métaux liés aux acides fulviques étaient complètement labiles mais que la diffusion des complexes métaux-matière organique à travers le gel diffusif était plus lente que pour les ions libres et les complexes inorganiques (Balistrieri et Blank, 2008).

Une seconde approche a donc consisté à calculer une concentration dynamique maximale en tenant compte des constantes de diffusion des ETM liés aux substances humiques dans le gel d'agarose de la sonde DGT. On suppose alors que la diffusion des complexes organiques au sein du gel est plus lente que pour les espèces libres mais que la complexation sur la Chelex reste rapide et que le flux est donc maximal. Cette concentration est dite « maximale » car, dans les conditions naturelles, le flux peut être limité par une décomplexation incomplète de l'ETM depuis la matière organique vers la résine Chelex.

Les calculs ont été réalisés sur les trois sites et pour deux profondeurs (-3 et –15 cm) en utilisant le modèle NICA-Donnan à partir des relations et des données présentées dans le travail de Balistrieri et Blank (2008) (équation 4.6) :

$$C_{dyn\ max} = F_{inorg}\ C_t + [(F_{FA}\ C_t\ D_{FA}) / D_{inorg}] + [(F_{HA}\ C_t\ D_{HA}) / D_{inorg}] \qquad \textbf{4.6}$$

avec : - F_{inorg}, F_{FA} et F_{HA} les fractions de l'ETM dissous qui sont respectivement sous forme inorganique (libre ou complexée), liée aux acides fulviques et liée aux acides humiques ;

- D_{inorg} , D_{FA} et D_{HA} les coefficients de diffusion de ces différentes fractions métalliques à l'intérieur du gel de diffusion ;

- C_t la somme des concentrations de toutes les espèces dissoutes de l'ETM (obtenue par ICP après centrifugation des eaux interstitielles).

La figure 4.13 présente les valeurs obtenues de $C_{dyn\ max}$ en fonction des concentrations C_{DGT}, pour les trois sites et dans le cas d'une modélisation par les acides fulviques ou les acides humiques. La zone du graphique correspondant à des valeurs de C_{DGT} supérieures aux valeurs de $C_{dyn\ max}$ est matérialisée en gris.

Pour le **cadmium**, le **cobalt** et le **nickel**, le rapport C_{DGT} / C_t était généralement inférieur à la F_{inorg} de sorte que l'introduction dans la fraction labile d'une fraction supplémentaire liée aux substances humiques accentue encore cette différence. Pour le **plomb,** le fait de considérer

les substances humiques comme labiles rend généralement les valeurs de concentrations issues des DGT bien inférieures à la concentration dynamique maximale (figure 4.13).

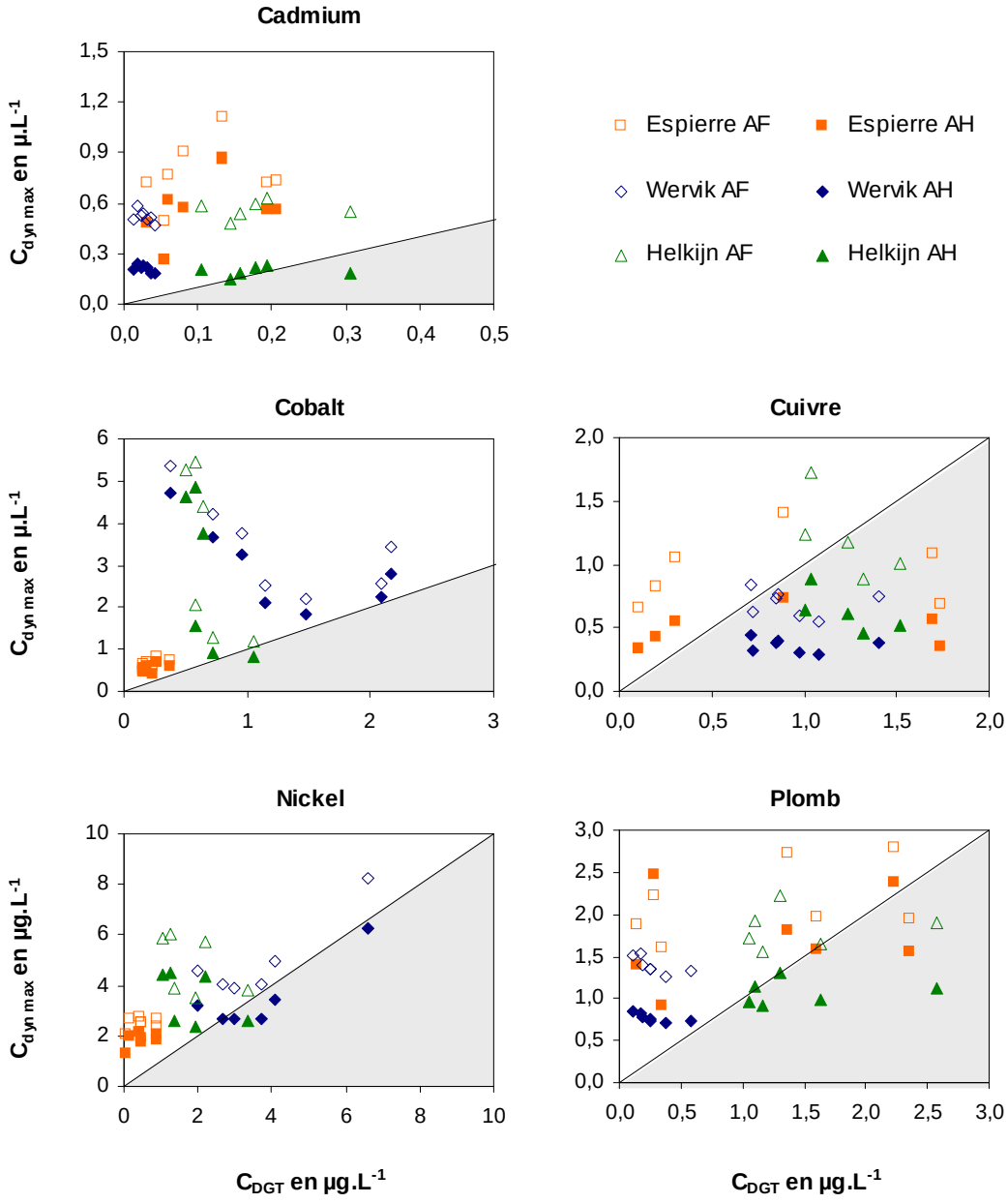

Figure 4.13. *Comparaison entre les concentrations obtenues par DGT (C_{DGT} en µg.L^{-1}) et les concentrations dynamiques maximales ($C_{dyn\ max}$ en mg.kg^{-1}) pour les trois sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik (profondeurs –3 et –15 cm) en considérant la modélisation de la matière organique par les acides fulviques (AF) et par les acides humiques (AH).*

L'ensemble de ces résultats indique donc que, pour notre système complexe, l'introduction de facteurs de diffusion des substances humiques à travers le gel de polyacrylamide ne semble pas être adaptée en tant que telle. Au vu des données expérimentales et des calculs de F_{inorg}, il semble en effet cohérent de considérer les métaux liés à la fraction humique comme peu labile, au moins d'un point de vue cinétique. Il est en effet probable que la

décomplexation des métaux liés aux substances humiques sédimentaires ne soit finalement pas quantitative sur 24 heures, qui est le temps de déploiement des sondes DGT.

Cas particulier du cuivre – D'après les résultats du tableau 4.4, il apparaît qu'une fraction non négligeable du cuivre est labile. Les rapports C_{DGT} / C_t varient en effet entre 0,07 et 0,74 avec une moyenne de 0,32, 0,37 et 0,39 respectivement pour les sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Les valeurs de ce rapport ont tendance à augmenter avec la profondeur, contrairement à ce qui a été observé précédemment dans le cas du cobalt et du nickel. D'autre part, les valeurs de F_{inorg} calculées pour le cuivre sont proches de zéro, et ce quels que soient le site et la substance humique considérée. Ainsi, d'après les calculs thermodynamiques, la totalité du cuivre est associée à la MO. Dans ce cas, il est alors légitime de considérer qu'une partie du cuivre lié aux substances humiques se trouve complexée à la résine Chélex 100 de la sonde DGT lors de son déploiement. Les résultats des concentrations dynamiques maximales reflètent les difficultés rencontrées dans la modélisation des interactions cuivre-matière organique. Dans la majorité des cas, les valeurs de $C_{dyn\ max}$ sont ainsi inférieures aux valeurs des concentrations obtenues par DGT (figure 4.13). Deux hypothèses ont alors été émises afin d'expliquer ces résultats contradictoires : (i) l'absence de prise en compte par le modèle thermodynamique de certains ligands forts présents dans les eaux interstitielles et (ii) la possibilité qu'une fraction du cuivre se trouve sous forme de Cu (I).

Ainsi, Meylan *et al.* (2004) ont intégré dans la modélisation de la spéciation du cuivre un complexant organique fort : le NTA (nitrilotriacetate). Ce composé, utilisé notamment dans le traitement des eaux résiduaires urbaines et industrielles, a été mesuré à des concentrations d'environ 1 $\mu g.L^{-1}$ dans des cours d'eau allemands (Knepper, 2003). La présence d'autres agents complexants, comme l'EDTA, peut également être relevée dans le milieu aquatique. Le complexe Cu-NTA est labile et est mesurable à la fois par DGT et par techniques voltamétriques (Scally *et al.*, 2003 ; Alvarez *et al.*, 2004). Dans notre cas, la prise en compte du NTA, à une concentration de 1,8 nM (Meylan *et al.*, 2004), a entraîné une décomplexation de l'ensemble des métaux et en particulier du cuivre. Cette décomplexation est cependant exagérée dans le cas des autres métaux et il semble donc actuellement difficile d'établir des paramètres de modélisation convenant à la fois au cuivre et aux autres ETM.

Par ailleurs, Huerta-Diaz *et al.* (1998) rappellent le rôle primordial joué par les polysulfures dans la spéciation du cuivre. Nous avons donc été amenés à ajouter dans la base de données du code de calcul de Visual Minteq les constantes de complexation du cuivre (II) pour plusieurs polysulfures (tableau 4.5), et nous avons considéré que l'activité de S° était égale à 1. Pour les trois sites étudiés, $CuS(S)_5^{2-}$ est le polysulfure de cuivre prépondérant. Dans les eaux interstitielles de l'Espierre, il devient même l'espèce majoritaire (> 90 % du

cuivre) en raison des teneurs modérées en matière organique pour ce site (environ 10-20 mg $C.L^{-1}$). Dans les sédiments d'Helkijn et de Wervik, les proportions en polysulfures varient entre 7 et 94 %, notamment en fonction des concentrations en carbone organique dissous dans les eaux interstitielles.

Tableau 4.5. *Tableau des équilibres entre les polysulfures étudiés et les différents constituants (H^+, Cu^{2+}, HS^- et $S°$) [valeurs des constantes d'équilibre d'après Giggenbach (1974) (a), Shea et Helz (1988) (b) et Schwarzenbach et Fischer (1960) (c)].*

Espèces	H^+	Cu^{2+}	HS^-	S°	Log K	Références
HS_4^-	0	0	1	3	-2,74	(a) (b)
H_2S_4	1	0	1	3	1,46	(a) (b)
HS_5^-	0	0	1	4	-3,46	(a) (b)
H_2S_5	1	0	1	4	0,44	(a) (b)
$CuS(HS)_3^{3-}$	-1	1	4	0	16,91	(c)
$CuS(HS)_2^{2-}$	-1	1	3	0	15,98	(c)
$CuS(S)_5^{2-}$	-2	1	2	4	8,76	(a) (c)
$CuS_4S_5^{3-}$	-5/2	1	5/2	13/2	5,24	(a) (c)
$CuS(S_5)_2^{3-}$	-5/2	1	5/2	15/2	4,89	(a) (c)

Enfin, contrairement aux autres ETM étudiés ici, le cuivre peut se présenter sous deux états d'oxydation : Cu (I) et Cu (II). Dans le cas extrême où la totalité du cuivre est sous forme cuivreux, Cu (I) se trouve majoritairement associé aux chlorures sous la forme de CuCl (aq). En supposant la présence de polysulfures, comme dans le cas de Cu (II), Cu (I) se trouve alors exclusivement sous la forme de $Cu(S_4)_2^{3-}$ et de $CuS_4S_5^{3-}$. Il est cependant important de noter que l'état d'oxydation du cuivre n'a pas été mis en évidence expérimentalement dans les eaux interstitielles au cours de ce travail. Néanmoins, en intégrant dans le logiciel Visual Minteq les valeurs de potentiel rédox (Eh) mesurées expérimentalement, il apparaît que le rapport Cu (II) / Cu (I) est supérieur à 100 dans le cas des sites de Wervik et d'Helkijn. A l'inverse, dans le cas des eaux interstitielles de l'Espierre et aux profondeurs où l'anoxie est très marquée (valeurs du potentiel Eh proches de – 300 mv par rapport à Ag/AgCl), le rapport Cu (II) / Cu (I) est proche de 1.

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'établissement de la spéciation du cuivre dans les eaux interstitielles à l'aide de calculs d'équilibres thermodynamiques chimiques pose encore de nombreux problèmes. En effet, les concentrations mesurées dans les eaux interstitielles par prélèvements DGT indiquent une labilité du cuivre de l'ordre de 30 % tandis que les calculs thermodynamiques montrent une association Cu – MO de 100 %. De plus, nous avons montré que la prise en compte des polysulfures et l'éventuelle présence de Cu (I) étaient de nature à modifier significativement la spéciation du cuivre dans les eaux

interstitielles. La prise en compte de ces deux paramètres supplémentaires permettrait alors de sortir en partie les données de la zone où $C_{DGT} > C_{dyn\ max}$ (figure 4.13).

En conclusion de cette partie, les calculs de spéciation des ETM dans les eaux interstitielles ont permis de mettre en évidence le rôle important joué par les substances humiques sur la labilité des ETM. Ces résultats théoriques s'accordent partiellement avec ceux issus des mesures par DGT. Les différences observées peuvent en partie s'expliquer par le fait que les DGT prennent en compte non seulement les formes dissoutes dans les eaux interstitielles mais également la fraction mobilisable des ETM depuis la phase solide. De nombreuses questions restent posées concernant la réelle nature complexante de la MO, le pouvoir complexant de la Chélex 100 vis-à-vis des métaux associés à la MO et également la spéciation du cuivre dans son ensemble.

Nous allons maintenant, à partir des données issues des calculs thermodynamiques, discuter de la présence éventuelle de précipités dans les sédiments. Etant donné leurs trop faibles concentrations dans la phase solide sédimentaire, ces précipités ne peuvent pas pour la plupart être directement mis en évidence par des techniques microscopiques ou spectroscopiques. Par ailleurs, afin de préciser la présence des ETM dans certaines phases sédimentaires, des extractions séquentielles ont été réalisées sur plusieurs échantillons des sites d'Helkijn, de Wervik et de l'Espierre. Le protocole suivi pour ces extractions est celui proposé par le BCR (Bureau communautaire européen de référence) et détaillé dans le chapitre 2 de ce manuscrit.

4.3. Etats de saturation des eaux interstitielles

Rappelons brièvement que, pour un minéral de formule X_nY_m, le **produit d'activité ionique** (PAI) se définit de la manière suivante :

$$PAI = (X)^n . (Y)^m \qquad \textbf{4.6}$$

où (X) et (Y) représentent les activités de X et de Y estimées à partir des calculs d'équilibre thermodynamiques.

Ce produit d'activité ionique permet de quantifier l'état de saturation de l'élément X par rapport au minéral X_nY_m. Pour ce faire, il est pratique de calculer le logarithme décimal de l'indice de saturation (IS), qui correspond au rapport PAI / Ks. Ainsi, par comparaison avec le produit de solubilité K_s du minéral X_nY_m, trois cas de figures peuvent se présenter :

- si PAI < K_s ou log (IS) < 0 : l'élément X est dit sous-saturé par rapport au précipité X_nY_m ;

- si PAI = K_s ou log (IS) = 0 : l'élément X est dit à l'équilibre thermodynamique par rapport au précipité X_nY_m ;

- si PAI > K_s ou log (IS) > 0 : l'élément est dit sur-saturé par rapport au précipité X_nY_m.

La sous-saturation d'un minéral se rencontre lorsque : (i) l'activité de l'ion libre en solution est limitée par des réactions de sorption, (ii) une phase minérale moins soluble limite l'activité d'un ou plusieurs ions communs, et/ou (iii) les concentrations des constituants ne sont pas suffisantes pour atteindre l'état de saturation (USEPA, 1998). En cas de sur-saturation, le logiciel Visual Minteq peut permettre aux minéraux concernés de précipiter. Cette option n'a pas été sélectionnée dans notre cas.

Dans cette étude, nous avons considéré les principaux minéraux carbonatés, phosphatés ainsi que les sulfures métalliques. Les valeurs logarithmiques des PAI ont été calculées par le logiciel Visual Minteq, en considérant tout d'abord les données obtenues par centrifugation avec ou sans la présence des substances humiques, puis en intégrant dans les calculs les données DGT. Pour ces différents cas, les profils de log (PAI) ont été tracés pour les trois sites d'étude (Espierre, Helkijn et Wervik) avec, en complément, les valeurs de log (Ks) pour chacun des précipités (figures 12, 13, 15 et 16, se référer en annexes au tableau A10 pour les valeurs exactes des Ks et les références utilisées).

4.3.1. Les minéraux carbonates

Calcium, magnésium et strontium - D'après les extractions séquentielles (figure 4.14), une part importante du calcium est associée à la fraction carbonatée. Il n'est donc pas surprenant de constater ici que $CaCO_3$ est à l'équilibre dans les eaux interstitielles (figure 4.16).

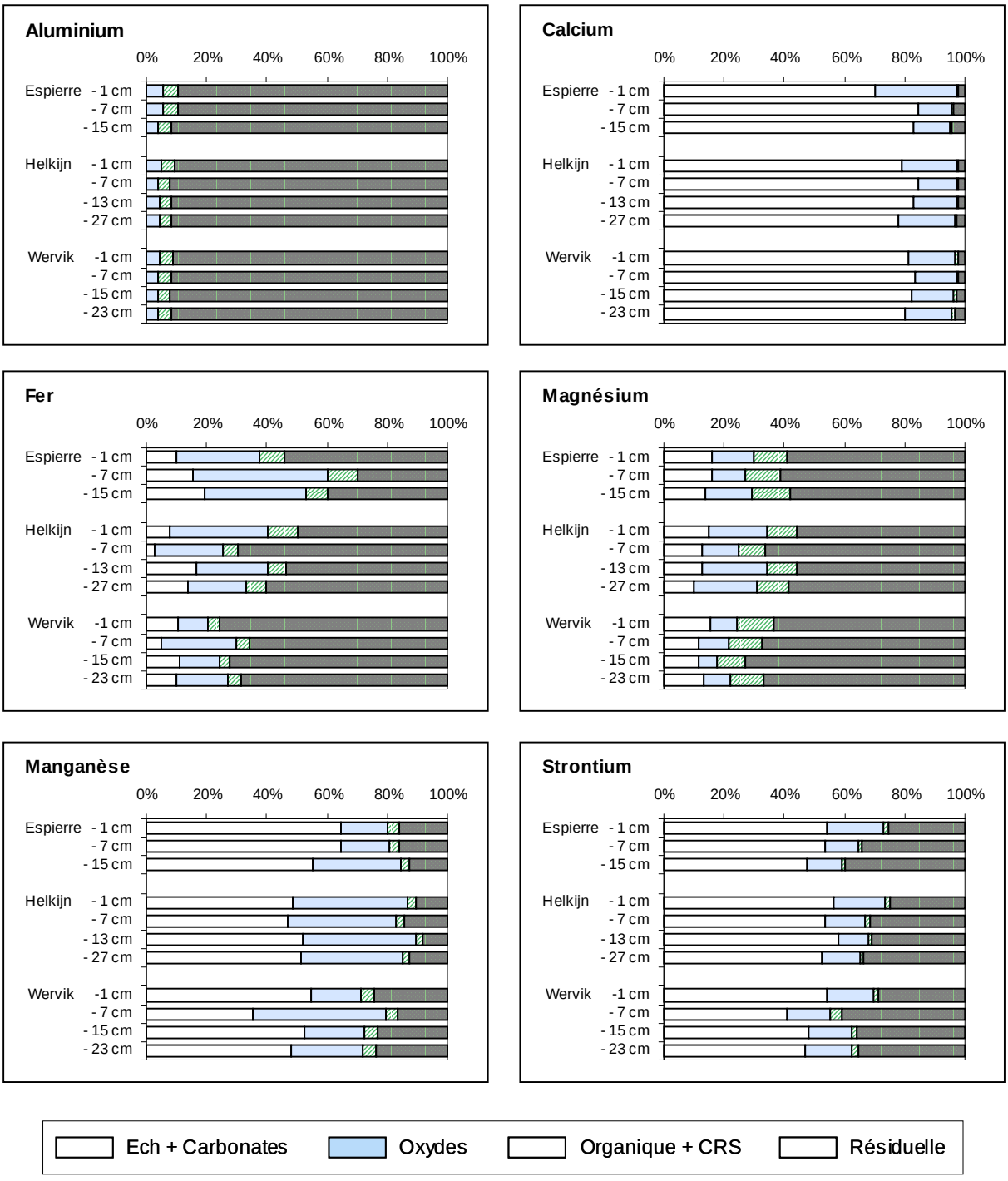

Figure 4.14. *Répartitions (en %) de l'aluminium, du calcium, du fer, du magnésium, du manganèse et du strontium dans les fractions sédimentaires échangeable + carbonate, oxydes, organique + CRS et résiduelle.*

Les formes cristallines du carbonate de calcium sont la calcite, l'aragonite et la vatérite, la forme la plus stable d'un point de vue thermodynamique étant la calcite. La présence de calcite a été validée dans les sédiments (secs et non tamisés) de nos trois sites d'études grâce à des analyses minéralogiques effectuées par diffraction des rayons X. Pour les sites de l'Espierre et de Wervik, la calcite est également la forme cristalline la plus en accord avec les valeurs de PAI (figure 4.16). En revanche, pour le site d'Helkijn qui se caractérise par des valeurs d'alcalinité et des concentrations en calcium dissous similaires au site de Wervik mais par des valeurs de pH plus élevées, les valeurs de PAI semblent indiquer la présence de vatérite. L'existence dans le milieu aquatique de cette forme rare, instable et plus soluble que la calcite et l'aragonite est cependant controversée (Lucas et Andrews, 1996) et n'a été clairement mise en évidence que dans certains environnements extrêmes (Grasby, 2003). Pour ce site d'Helkijn, l'état de saturation de la dolomite semblerait indiquer que les concentrations en calcium soient davantage contrôlées par la formation de dolomite. La présence de dolomite reste cependant hypothétique car les analyses par diffraction des rayons X n'ont pas mis ce minéral en évidence. Il semble donc que, dans nos sédiment, le magnésium présent dans la fraction carbonate (figure 4.14) se trouve sous la forme d'une solution solide de type $Ca_xMg_{1-x}CO_3$. A noter enfin, que le strontium, malgré sa large présence dans la phase carbonatée des sédiments (figure 4.14), est également significativement sous-saturé de sorte qu'il forme probablement avec la calcite une solution solide de type $Ca_x\ Sr_{1-x}\ CO_3$.

Manganèse - Dans un certain nombre d'études antérieures (Morse et Arakaki, 1993 ; Huerta-Diaz *et al.*, 1998 ; Billon, 2001 ; Billon *et al.*, 2002b), il a été montré que le carbonate de manganèse ne précipitait pas en tant que phase pure mais plutôt que le manganèse s'insérait dans la calcite. Cette caractéristique avait été mise en évidence, notamment par des mesures RPE (résonance paramagnétique électronique) (Hund *et al.*, 1954 ; Beltran-Lopez et Castro-Tello, 1980 ; Wartel *et al.*, 1990 ; Billon *et al.*, 2002b). Ici, les concentrations élevées en manganèse laissent penser, qu'au moins sur les sites de l'Espierre et d'Helkjin, la rhodocrosite pourrait exister en tant que phase pure. Par ailleurs, le manganèse est apparu précédemment comme un élément peu associé à la matière organique. Nous verrons par la suite que Mn^{2+} est largement sous-saturé par rapport à MnS. Il semble donc cohérent de trouver le manganèse principalement dans la première étape des extractions séquentielles, c'est à dire la fraction échangeable et liée aux carbonates (figure 4.14).

Fer - Enfin, la sidérite ($FeCO_3$) est saturée voire sur-saturée dans les sédiments d'Helkjin et de Wervik alors qu'elle semble être sous-saturée pour les sédiments de l'Espierre, surtout lorsque l'on intègre dans les calculs d'équilibre les substances humiques. Cette sous-saturation peut s'expliquer par la précipitation importante du fer ferreux sous forme d'AVS (Acid Volatile Sulphides) et de CRS (Chromium reducible Sulphur), qui dans le cas des

sédiments de l'Espierre atteignent des concentrations 4-5 fois plus grandes que sur les deux autres sites (Lesven, 2008).

Eléments traces métalliques - Les ETM (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Zn) ne forment pas de phases pures avec les carbonates car les calculs indiquent des sous-saturations importantes.

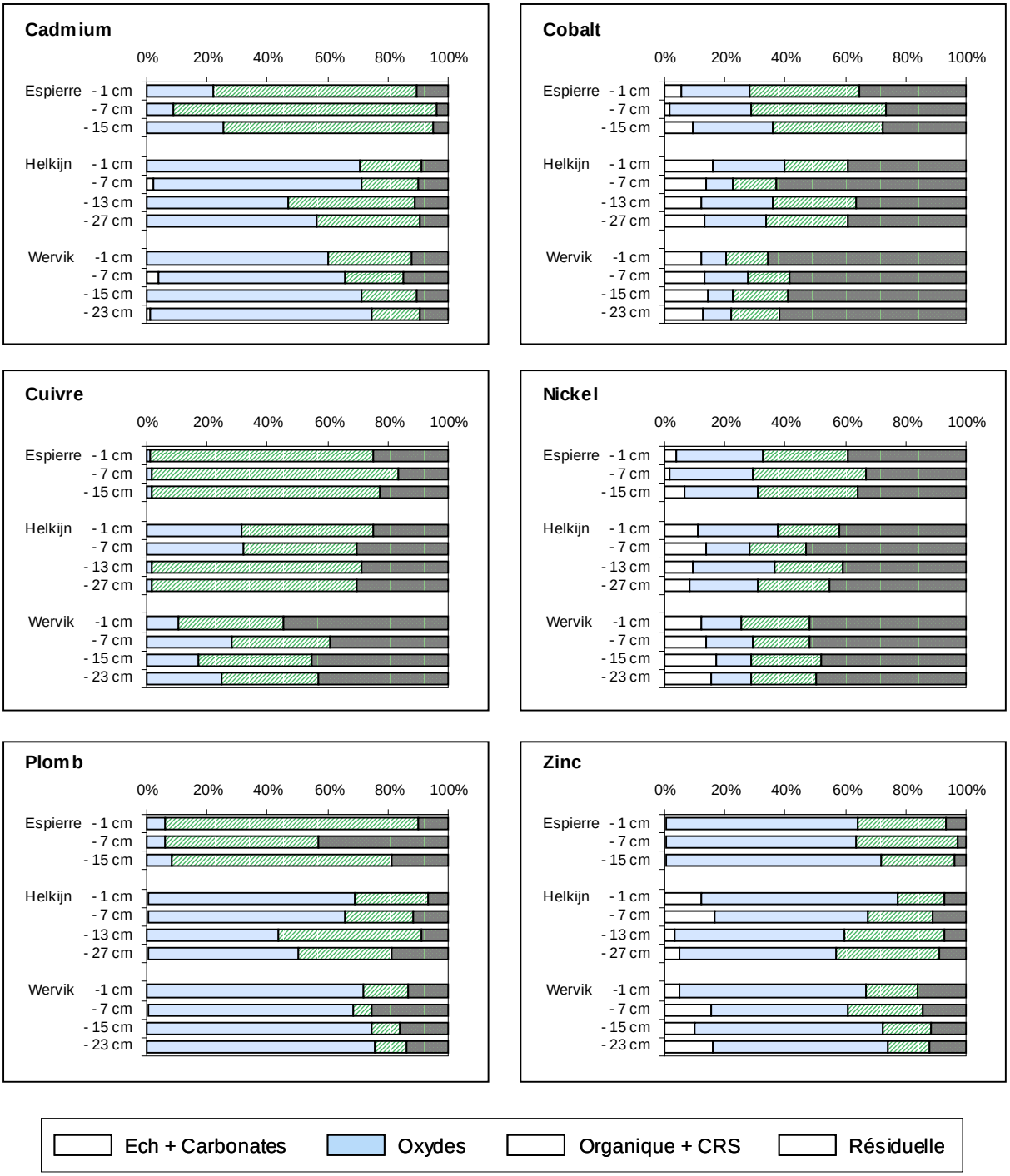

Figure 4.15. *Répartitions (en %) du cadmium, du cobalt, du cuivre, du nickel, du plomb et du zinc dans les fractions sédimentaires échangeable + carbonate, oxydes, organique + CRS et résiduelle.*

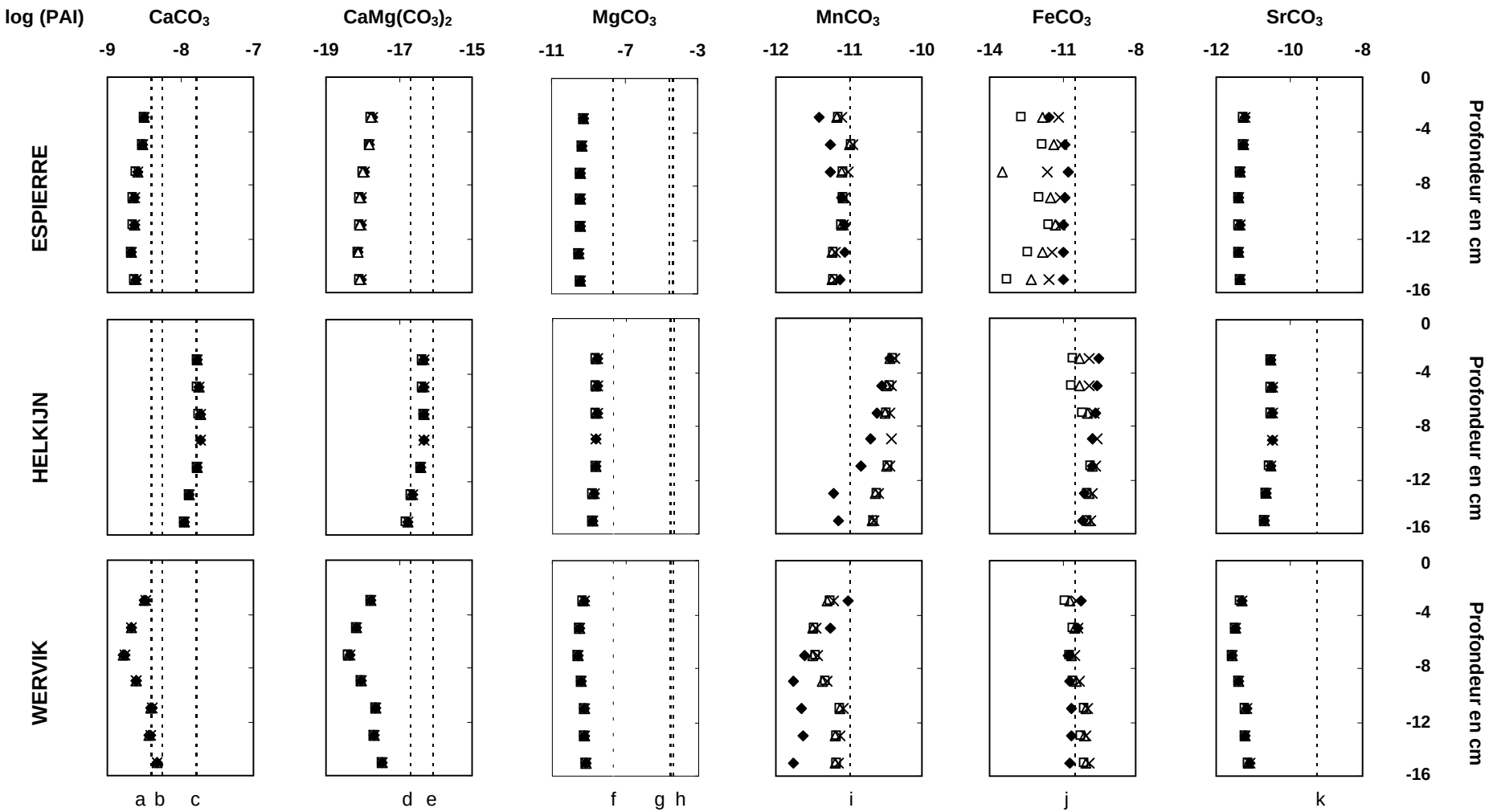

Figure 4.16. *Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux carbonatés $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $SrCO_3$ dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : calcite (a), aragonite (b), vatérite (c), dolomite ordonnée (d) et désordonnée (e), magnésite (f),$MgCO_3$, $5H_2O$ (g), nesquehonite (h), rhodochrosite (i), sidérite (j) et strontianite (k) (voir le tableau A10 pour les valeurs exactes et les références).*

Cette sous-saturation est en particulier à relier à la présence de sulfures dans les eaux interstitielles, qui semble contrôler en grande partie la solubilité de ces ETM. Ceci correspond bien aux résultats des extractions séquentielles, qui montrent que Cd, Cu et Pb sont présents de façon négligeable dans la fraction carbonate, et que Co, Ni et Zn y sont faiblement présents (1-20 %) (figure 4.15).

4.3.2. Les minéraux phosphatés

Le phosphore est présent dans l'environnement aquatique sous diverses formes minérales et organiques, dissoutes et particulaires, qui peuvent être d'origine terrigène, authigène ou biogène (Matthiesen, 1998). Les formes terrigènes des minéraux phosphatés sont d'une très grande variété. Nriagu et Moore (1984) ont ainsi identifié plus de trois cents minéraux différents, dont le plus stable d'un point de vue thermodynamique est l'apatite de formule générale Me_{10} $(PO_4)_6$ X_2 (avec Me : Ca, Pb, Sr ou Ba et X : F, Cl ou OH) (Nriagu et Dell, 1974). L'hydroxyapatite et la fluoroapatite sont généralement considérées comme les variétés les plus importantes (Quantin, 2001). Le phosphore particulaire se rencontre également sous forme de phosphates amorphes ou adsorbés à la surface des argiles et des oxydes de fer, de manganèse ou d'aluminium (Matthiesen, 1998). Après leur dépôt à la surface du sédiment, ces phases vont subir une redistribution importante en lien avec les processus diagénétiques (Hensen *et al.*, 2006). En effet, le phosphore ne subit pas directement de modification de son état d'oxydation mais son affinité très importante pour les oxydes de fer le rend sensible aux variations des conditions rédox. De nombreux minéraux phosphatés sont également susceptibles de se former au sein de la colonne sédimentaire. Ces formes authigènes comprennent notamment des minéraux comme l'apatite et la vivianite [Fe_3 $(PO_4)_2$, $8H_2O$] ainsi que des formes adsorbées ou incluses dans les oxydes de fer authigènes ou le carbonate de calcium (Matthiesen, 1998 ; Baldwin *et al.*, 2002).

L'étude du comportement et de la spéciation du phosphore dans la phase solide est rendue particulièrement complexe par cette grande diversité de formes et passe notamment par des techniques spécifiques d'extraction séquentielle (Ruttenberg, 1992). Ces expérimentations n'ont pas été réalisées dans notre cas. Cependant, la détermination des concentrations en orthophosphates dans les eaux interstitielles a été effectuée par chromatographie ionique. On se propose donc ici de faire un bilan thermodynamique des éventuels précipités qui peuvent être en équilibre avec les eaux interstitielles.

A la surface du sédiment, la dégradation de la matière organique et la réduction des oxydes de fer libèrent du phosphore dans les eaux interstitielles de sorte que les concentrations en phosphates dans les eaux interstitielles sont généralement significativement plus importantes que dans la colonne d'eau (Sundby *et al.*, 1992). On retrouve globalement cette

caractéristique dans les eaux interstitielles des trois sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn où les concentrations moyennes en PO_4^{3-} sont respectivement égales à 6,4 ± 1,7 ; 8,3 ± 2,8 et 5,9 ± 2,0 mg.L^{-1}, alors qu'elles sont respectivement de l'ordre de 1,0 ; 2,0 et 1,5 mg.L^{-1} dans la colonne d'eau. Les résultats de l'état de saturation des eaux interstitielles vis-à-vis des principaux composés phosphatés sont regroupés dans les figures 4.13 et 4.15. Généralement, les valeurs de PAI les plus importantes se rencontrent dans les sédiments de surface, probablement en raison de la minéralisation de la matière organique biodégradable et de la réduction des oxydes de fer qui contribuent à libérer des phosphates dans les eaux interstitielles.

Quels que soient le site et la profondeur, on observe une sur-saturation des apatites dans les eaux interstitielles {par exemple, les log (IS) de l'hydroxyapatite [$Ca_5(PO_4)_3OH$] et de la fluoroapatite [$Ca_5(PO_4)_3F$] sont toujours supérieurs à 5 et 15 respectivement}, ce qui montre que la cinétique de formation d'apatite authigène est probablement très lente dans nos sédiments (figure 4.17). La formation de ce minéral dans les sédiments est d'ailleurs une hypothèse qui est encore soumise de nos jours à discussion. En effet, bien que ce minéral soit thermodynamiquement le plus stable des précipités comprenant du phosphore (Nriagu et Dell, 1974), il apparaît que sa précipitation n'est pas toujours mise en évidence. Récemment, Anschutz *et al.* (2007) ont néanmoins mis en évidence la précipitation de minéraux phosphatés authigènes dans certains sédiments du lagon de Thau, probablement de l'apatite. Les autres minéraux associant PO_4^{3-} et Ca^{2+} ont des log (IS) variables mais souvent négatifs (figure 4.13). Le phosphore ne semble donc pas contrôler le comportement du calcium dissous dans les trois sites étudiés, à l'exception éventuellement du site de l'Espierre où l'on observe une légère sur-saturation de $Ca_3(PO_4)_2$ et une légère sous-saturation de $CaCO_3$.

L'association du phosphore et du fer sous forme de vivianite [$Fe_3(PO_4)_2$] est tout à fait envisageable malgré des états de légère sur-saturation dans les sites d'Helkijn et de Wervik (figure 4.19). Dans les eaux interstitielles de l'Espierre, des variations significatives de log (PAI) sont observées lors de la prise en compte de la MO, en raison des faibles teneurs en fer qui s'associe quantitativement avec les groupements carboxyliques présents dans les acides fulviques. Contrairement à la formation authigène de l'apatite, celle de la vivianite a souvent été mentionnée dans des études antérieures dans des sédiments de rivière (Nriagu et Dell, 1974 ; Woodruff *et al.*, 1999 ; House, 2003). Ainsi, dans les eaux interstitielles, il semble que les sulfures et les phosphates contrôlent les concentrations de Fe (II). Enfin, la présence de phase authigène associant le manganèse et le phosphate est peu envisageable en raison des fortes sur-saturations de $MnHPO_4$ dans les eaux interstitielles des trois sites (IS > 2).

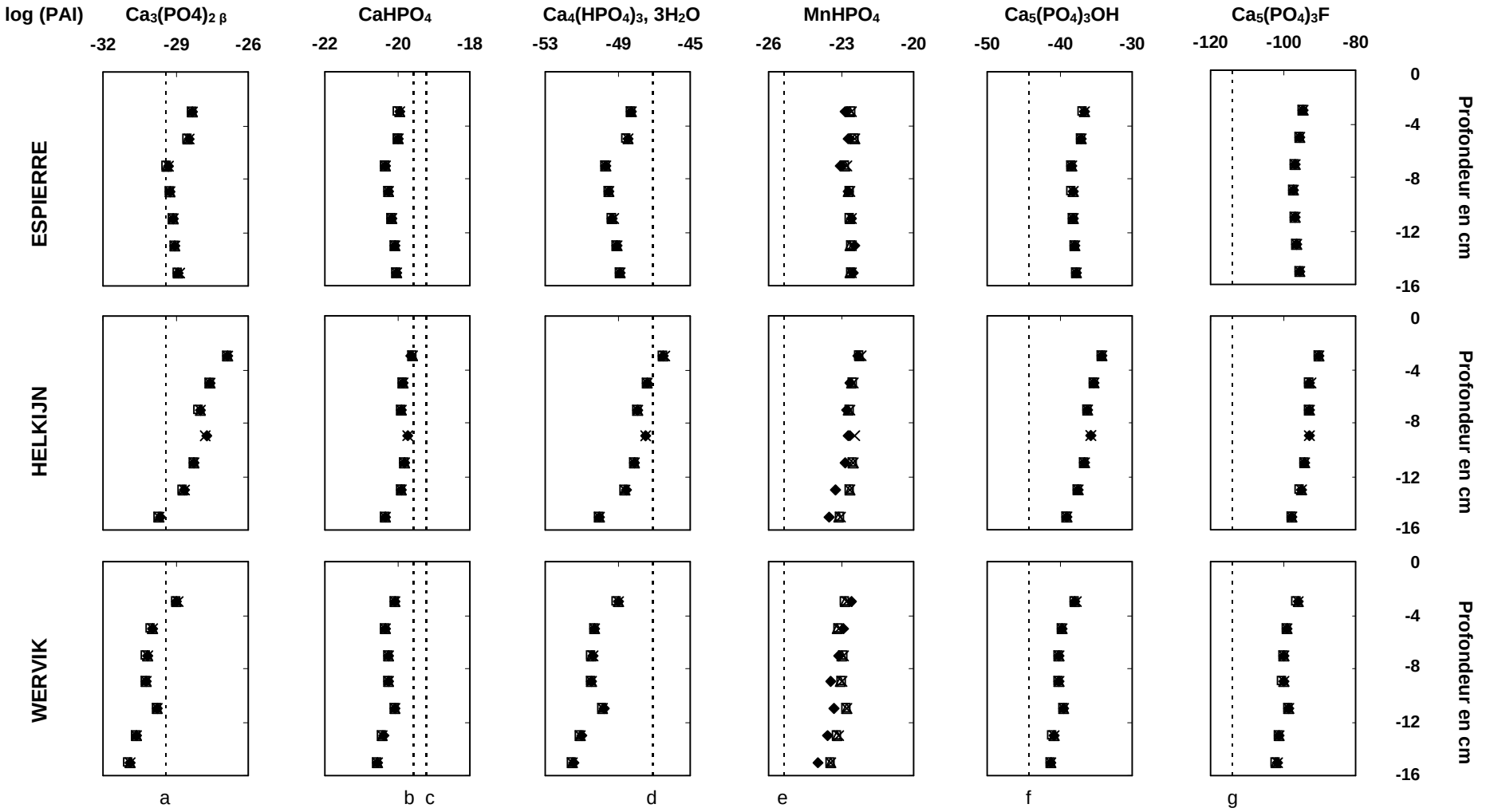

Figure 4.17. *Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux phosphatés dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : $Ca_3(PO_4)_{2\,\beta}$ (a), $CaHPO_4$ (b), $CaHPO_4$, 2 H_2O (c), $Ca_4(HPO_4)_3$, 3H_2O (d), $MnHPO_4$ (e), hydroxyapatite (f) fluoroapatite (g) (voir tableau A10).*

4.3.3. Les sulfures métalliques

Dans les sédiments anoxiques, les sulfures, provenant de la réduction des sulfates par les bactéries, précipitent généralement avec un nombre important de métaux et principalement avec le fer ferreux. Le fer forme ainsi avec le soufre réduit différents composés amorphes ou cristallisés, parmi lesquels la pyrite (FeS_2) apparaît comme le plus stable thermodynamiquement. La spéciation des éléments traces métalliques est fortement influencée, soit directement par la formation de sulfures métalliques, soit par la co-précipitation ou l'adsorption sur les sulfures de fer (Morse et Luther, 1999). Ainsi, même si ces métaux traces sont libérés dans les eaux interstitielles suite à la réduction des oxydes de fer et de manganèse, auxquels ils sont en partie associés, leurs concentrations dans la phase liquide restent généralement faibles car ils s'associent rapidement avec les sulfures dissous pour former des AVS et des CRS (Howarth *et al.*, 1992 ; Rickard et Morse, 2005).

Pour former ces minéraux soufrés, la sphère d'hydratation entourant l'ion métallique $[Me(H_2O)_6^{2+}]$ doit être remplacée par des sulfures HS^-. Morse et Luther (1999) proposent ainsi le composé $Me(H_2O)_5(HS)^+$ comme premier intermédiaire dans la formation du sulfure métallique MeS. En plus de facteurs thermodynamiques, la formation des sulfures métalliques dépendra donc également de la cinétique d'échange de l'eau par les sulfures. Les éléments ayant une cinétique d'échange plus rapide que celle du fer (Mn, Zn, Cu, Cd, Hg, Pb) auront tendance à former leur propre sulfure métallique (figure 4.18).

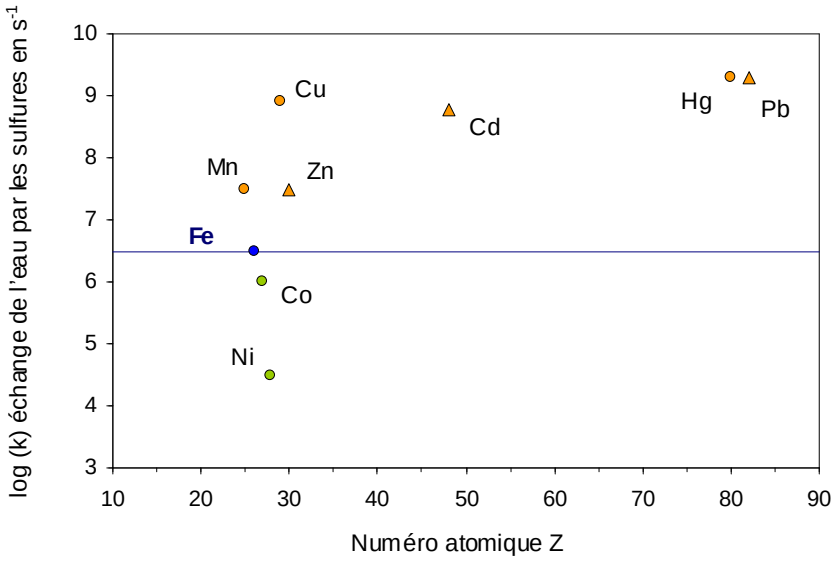

Figure 4.18. *Cinétiques d'échange de l'eau par les sulfures en fonction du numéro atomique. Les éléments symbolisés par un triangle (Zn, Cd et Pb) ne sont pas pyritisés de manière significative [d'après Morse et Luther (1999)].*

Les autres éléments, qui ont une cinétique d'échange plus lente (Co, Ni), ont tendance à co-précipiter ou à s'adsorber avec les sulfures de fer et à s'incorporer dans la pyrite (Morse et Luther, 1999). Les résultats obtenus dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik sont présentés dans les figures 4.19 et 4.20.

Le fer - La présence de sulfures de fer dans les sédiments de ces trois sites a été mise en évidence par l'intermédiaire des mesures d'AVS (Lesven *et al.*, 2008). Dans les eaux interstitielles, la saturation est généralement atteinte en l'absence de prise en compte des substances humiques, sauf pour le site de Wervik où une légère sous-saturation des sulfures de fer est observée (figure 4.19).

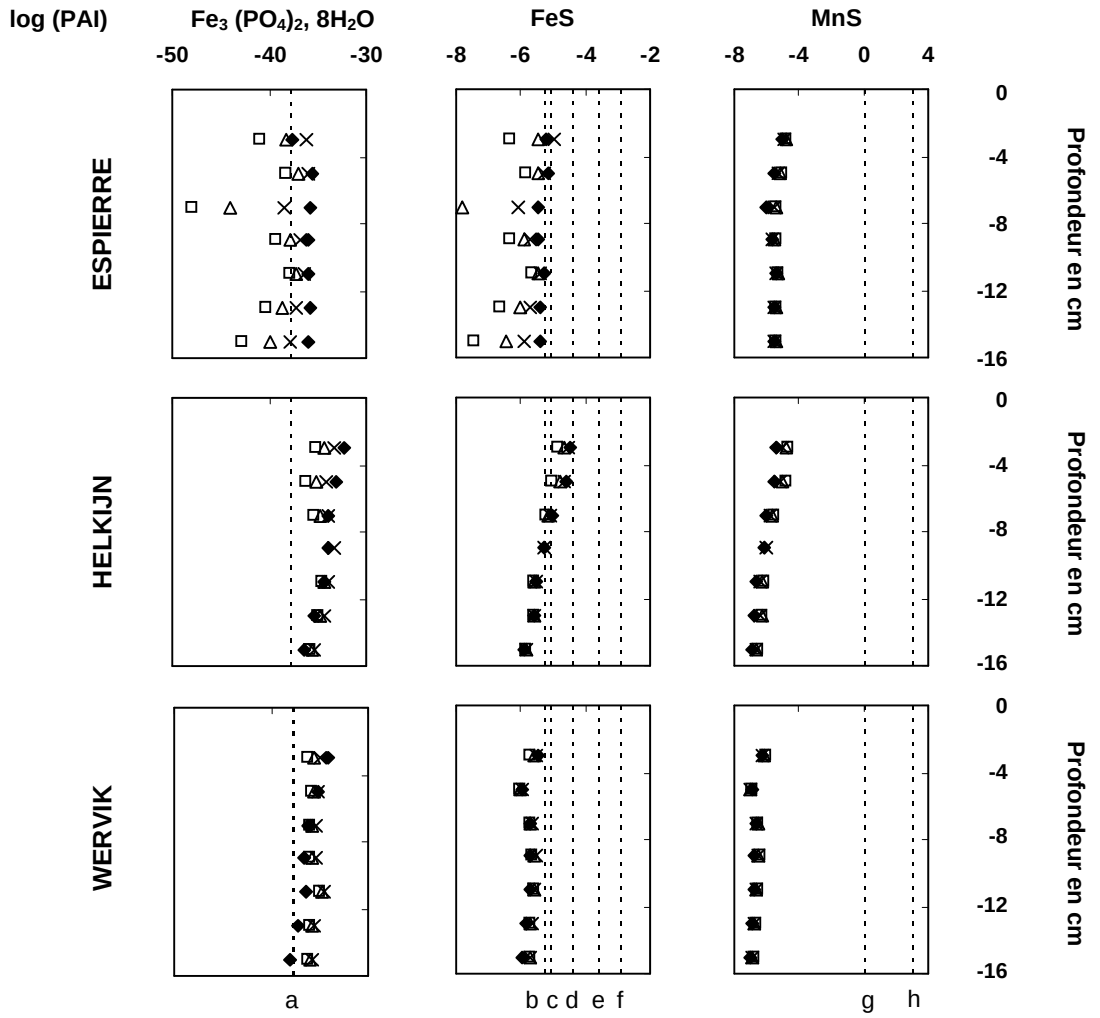

Figure 4.19. *Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux soufrés FeS et MnS dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : vivianite (a), troilite (b), pyrrhotite (c), greigite (d), mackinawite (e), FeS amorphe (f), MnS green (g) et MnS pink (h) (voir le tableau A10).*

Dans tous les cas, il semble que la troillite soit la forme existante, ce qui est en accord avec certains résultats publiés par Huerta-Diaz *et al.* (1998). Pour les sédiments de l'Espierre, où les concentrations en fer ferreux dissous sont faibles, la prise en compte des substances humiques entraînent, comme pour la vivianite, une sous-saturation des sulfures de fer.

Le manganèse - Le sulfure de manganèse est largement sous-saturé quel que soit le site (figure 4.19). Ce résultat semble en accord avec la spéciation du manganèse (partie 4.2.3), cet élément étant majoritairement présent sous forme libre dans les eaux interstitielles, y compris lorsque les substances humiques avaient été prises en compte. D'après les extractions séquentielles, le manganèse ne se retrouve pratiquement pas dans les fractions 3 (figure 4.14), ce qui signifie que cet ETM est faiblement associé à la matière organique particulaire et à la pyrite. Ce résultat est en accord avec les travaux de Morse et Luther (1999) qui constatent que Mn n'est incorporé dans la pyrite qu'à des valeurs de DOP (degré de pyritisation) supérieures à 0,4 alors que les valeurs de DOP sont inférieures à 0,2 dans nos sédiments quel que soit le site (Lesven, 2008). Ceci confirme le fait que le manganèse ne précipite généralement pas directement avec les sulfures mais s'insére plutôt dans les sulfures de fer (Morse et Arakaki, 1993).

Le cobalt et le nickel – Le cobalt et le nickel ont des cinétiques d'échange de l'eau par les sulfures plus lentes que Fe^{2+} (figure 4.18) et sont donc préférentiellement incorporés dans la pyrite. Co et Ni ayant des affinités limitées pour la matière organique (voir paragraphe 4.2.3), il est ainsi envisageable de considérer qu'une fraction non-négligeable du cobalt et du nickel extraits lors de l'étape 3 soit associée à la pyrite (figure 4.15). Cette incorporation du cobalt et du nickel a été mise en évidence de manière qualitative par microscopie électronique à balayage et analyse EDS dans des lames minces de nos échantillons sédimentaires. Les teneurs étant faibles, une analyse de ces échantillons par micro-sonde électronique, technique plus sensible, est envisagée afin d'estimer la fraction de cobalt et de nickel incorporée dans la pyrite. On peut d'ailleurs souligner le fait que la proportion de Co et de Ni dans la fraction 3 est plus importante dans le cas des sédiments de l'Espierre, c'est à dire pour le site où les concentrations en pyrite sont maximales (Lesven, 2008). Cependant, contrairement au manganèse, les sulfures de cobalt et de nickel semblent être présents dans nos sédiments. La millérite semble être le sulfure de nickel le plus probable alors que pour Co, la forme majoritaire serait CoS_α en surface pour tendre vers CoS_β plus en profondeur (figure 4.20). Ces résultats diffèrent légèrement de ceux obtenus par Huerta-Diaz *et al.* (1998) et Canavan *et al.* (2007) qui montrent que les formes prédominantes du cobalt et du nickel semblent être CoS_α et NiS_α.

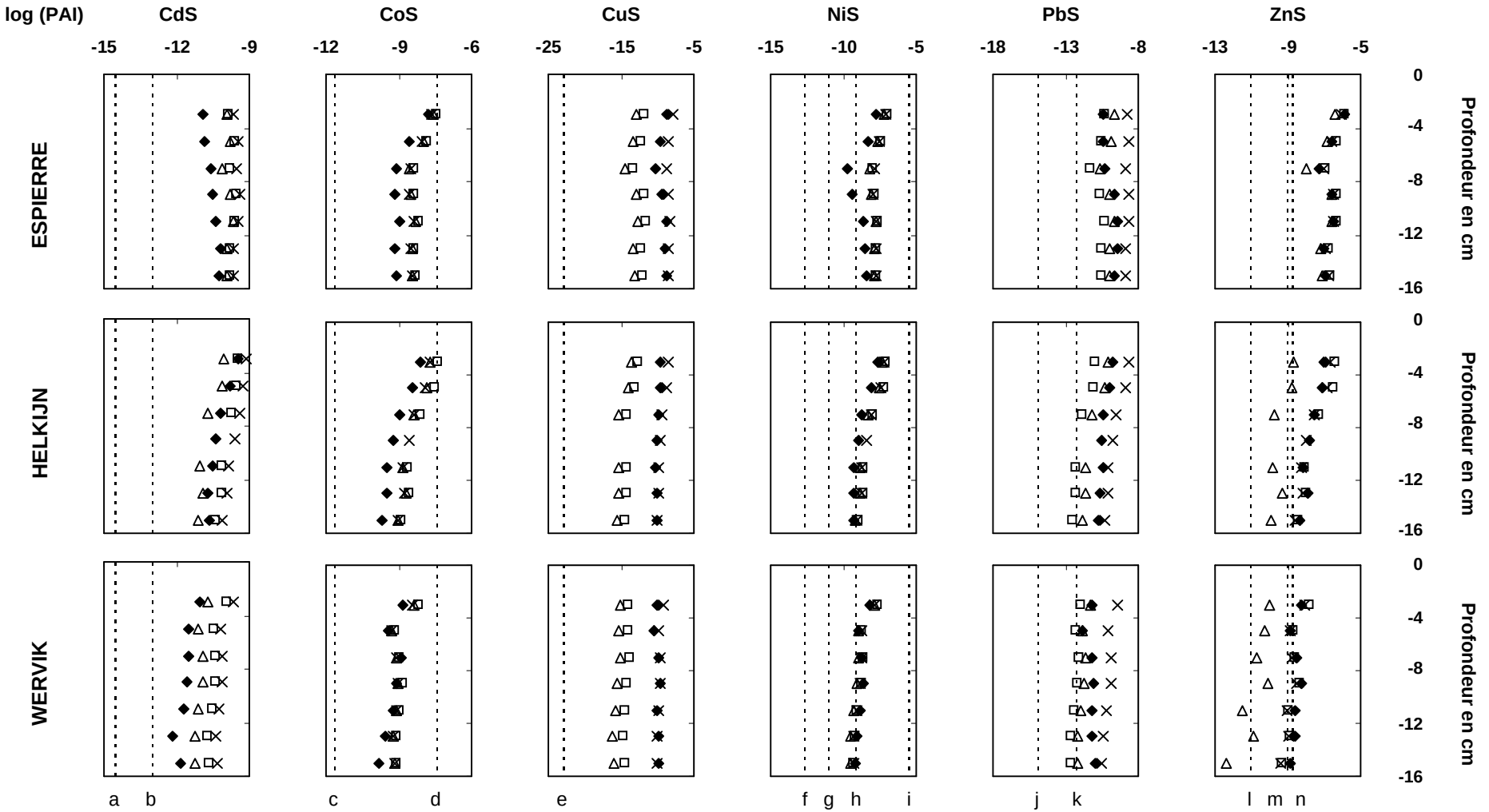

Figure 4.20. *Profils des valeurs logarithmiques du produit d'activité ionique (PAI) pour les minéraux soufrés CdS, CoS, CuS, NiS, PbS et ZnS dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik. Le log (PAI) a été calculé sans tenir compte de la matière organique à partir des données DGT (◆) et centrifugation (×) et en faisant intervenir 100 % d'acides humiques (△) et 100 % d'acides fulviques (□). Ces valeurs sont comparées aux produits de solubilité des minéraux suivants : CdS greenockite (a), CdS amorphe (b), CoS β (c), CoS α (d), CuS covellite (e), NiS γ (f), NiS β (g), NiS millerite (h), NiS α (i), PbS amorphe (j), PbS galène (k), ZnS spharelite (l), ZnS amorphe (m) et ZnS wurtzite (n) (voir le tableau A10).*

Le cadmium, le plomb et le zinc – Le cadmium, le plomb et le zinc ont des cinétiques d'échange avec l'eau plus rapides que Fe^{2+} (figure 4.20) et forment généralement leurs propres sulfures MeS avant la formation de FeS et de pyrite (Morse et Luther, 1999). La comparaison des valeurs de PAI avec les produits de solubilité du sulfure de cadmium amorphe et de la greenockite indique une sur-saturation importante par rapport à ces deux minéraux. Le plomb est sur-saturé par rapport à la galène, sauf pour les sites d'Helkijn et de Wervik lorsqu'on fait intervenir les acides fulviques (figure 4.20). Le zinc est sur-saturé par rapport à la wurtzite pour le site de l'Espierre (figure 4.20). Pour le site d'Helkijn, la prise en compte des acides humiques permet d'atteindre la saturation par rapport au sulfure de zinc amorphe et à la wurtzite. Pour le site de Wervik, la forme dominante est alors la spharelite.

On constate donc pour ces trois métaux l'importance de prendre en considération la matière organique dans les calculs d'équilibres thermodynamiques. Cela conduit à diminuer significativement log (PAI), permettant dans la plupart des cas de se rapprocher de l'état de saturation des sulfures métalliques. Un affinement de la composition et de la réactivité de cette matière organique devrait à terme conduire à des valeurs encore plus réalistes de l'indice de saturation. Si l'on compare maintenant ces résultats à ceux issus des extractions séquentielles des sédiments d'Helkijn et de Wervik (figure 4.15), il apparaît que Cd, Pb et Zn sont extraits principalement dans la fraction 2, qui correspond à celle dans laquelle les minéraux CdS, PbS et ZnS sont mis en solution.

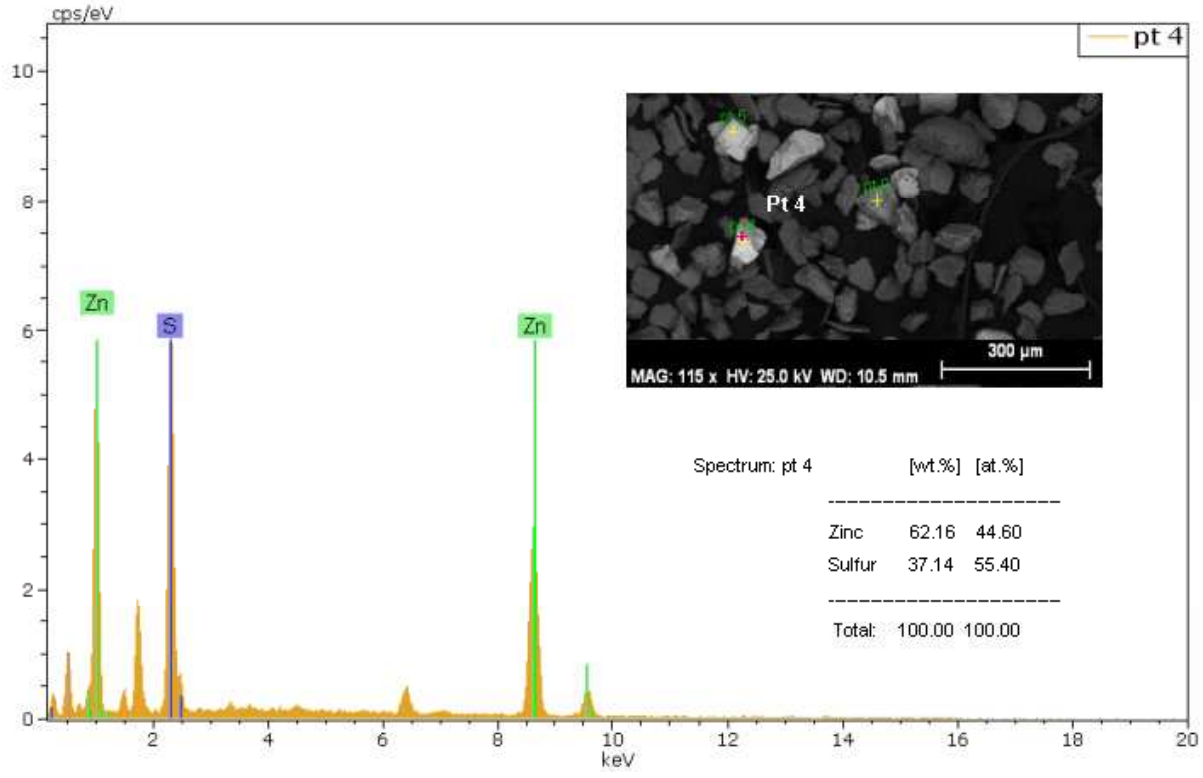

Figure 4.21. *Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 4 (cas du sédiment de l'Espierre, 15 cm de profondeur).*

Les analyses EDS réalisées sur les phases lourdes et décarbonatées des sédiments ont d'ailleurs mis en évidence la présence d'associations Zn–S et Pb–S pour les trois sites étudiés (figures 4.21 et 4.22). Dans les sédiments de l'Espierre, les fortes concentrations en pyrite conduisent Cd et Pb à être extraits majoritairement dans la fraction 3, laissant supposer la présence de composés pyritique d'origine anthropique, et riches en ces deux métaux. En effet, d'après les résultats de Morse et Luther (1999), le cadmium n'est pas pyritisé de façon authigène, même lorsque les valeurs du degré de pyritisation (DOP) sont de l'ordre de 0,8.

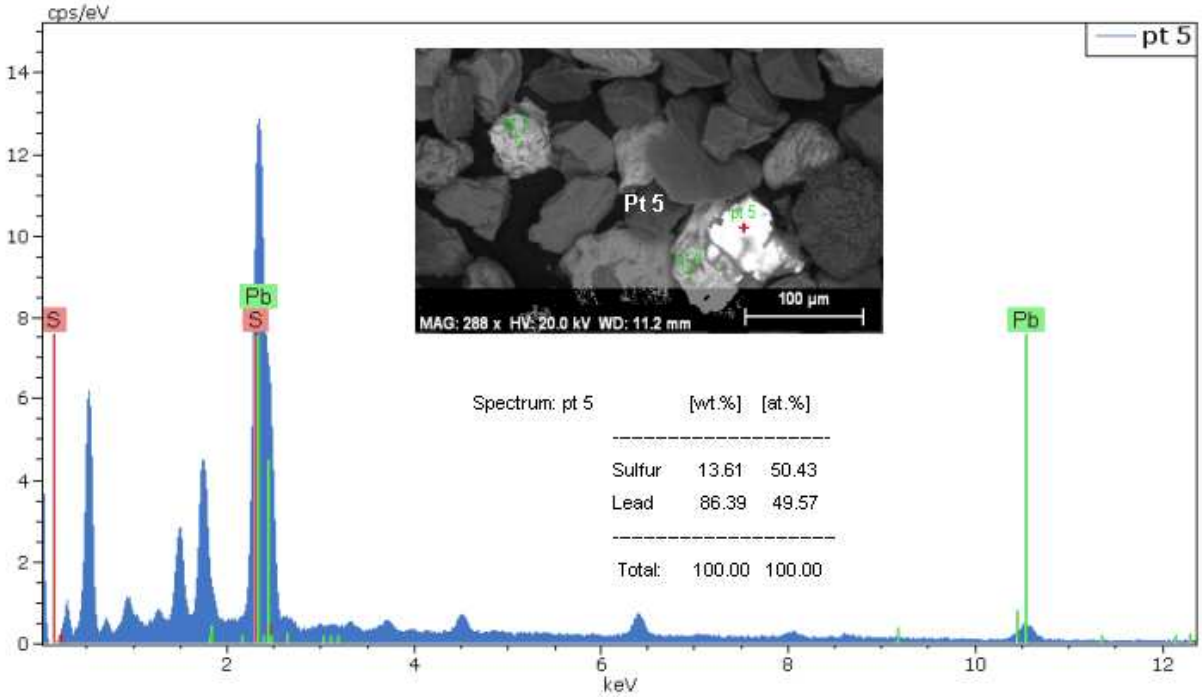

Figure 4.22. *Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 5 (cas du sédiment d'Helkijn, 15 cm de profondeur).*

Le cuivre – Le cuivre, qui a également une cinétique d'échange de l'eau par les sulfures plus rapide que Fe^{2+} (figure 4.18), forme différents sulfures qui comprennent ou non du fer (Morse et Luther, 1999). Le cuivre apparaît comme l'élément le plus en état de sur-saturation dans les eaux interstitielles par rapport à la covellite (CuS) et à la chalcopyrite ($CuFeS_2$) (figure 4.20). Ce fait, qui a également été observé par Huerta-Diaz *et al.* (1998) et van den Berg *et al*. (1999), semble de nouveau indiquer une complexation importante par les substances humiques, les polysulfures, ainsi que certains composés soufrés organiques (thiols). Néanmoins, des associations Cu–Fe–S ont pu être identifiées, comme dans le cas présenté figure 4.23. Dans notre cas, la prise en compte des acides fulviques et surtout humiques permet de mieux rendre compte de la saturation par rapport à la covellite. Ce minéral reste cependant sur-saturé [6 < log (SI) < 11] mais nettement moins que lorsque l'on

ne considère que les complexants inorganiques [11 < log (SI) < 14]. Les calculs complémentaires que nous avons effectués en intégrant dans le modèle d'autres complexants comme les polysulfures et le NTA permettent d'aboutir pour la covellite à des log (SI) proches de 6-8 et de 7-10 respectivement.

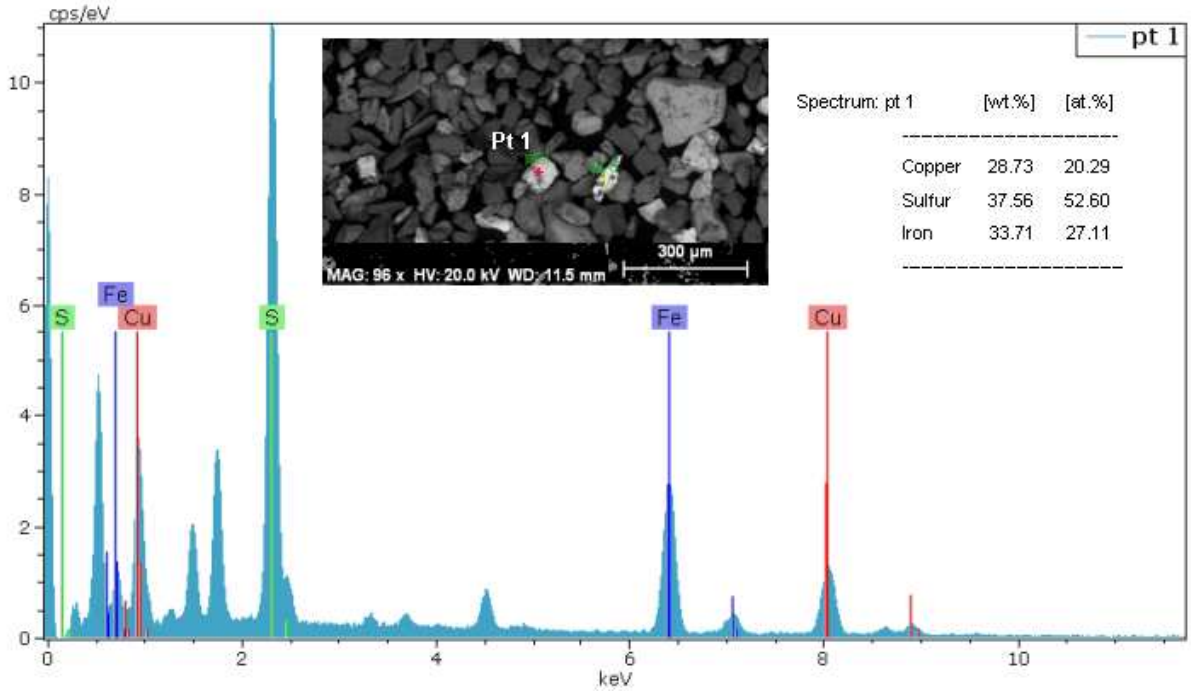

Figure 4.23. *Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive pour le point 1 (cas du sédiment d'Helkijn, 15 cm de profondeur).*

Une autre difficulté relative à l'étude des sulfures de cuivre est l'existence du cuivre à deux degrés d'oxydation (+I et +II). Huerta-Diaz *et al.* (1998) ont donc également considéré dans leur étude le sulfure de cuivre (I) (chalcocite, Cu_2S). Ce minéral apparaît également en état de sur-saturation dans les eaux interstitielles [7 < log (SI) < 12]. Néanmoins, étant donné que la complexation de Cu (I) par les substances humiques ne figure pas dans la base de données, nous n'avons pas pu approfondir les calculs vis-à-vis du constituant Cu (I). Les résultats des extractions séquentielles indiquent clairement que le cuivre est majoritairement présent dans la fraction 3 (figure 4.15), ce qui est en accord avec le fait que Cu se complexe facilement avec la matière organique et que les sulfures de cuivre sont généralement plus réfractaires que les autres sulfures métalliques (tels que CdS, PbS, FeS) qui sont eux principalement extraits au cours de la deuxième étape (Cooper et Morse, 1998). Dans les sédiments d'Helkijn et de Wervik, le pourcentage de cuivre peut atteindre 30 % dans cette fraction 2, laissant supposer que certaines associations de type Cu–S et/ou Fe–S sont plus labiles.

4.4. Conclusion

Le comportement des éléments traces métalliques dans les sédiments de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn a été étudié à partir de résultats expérimentaux et à l'aide de calculs d'équilibres thermodynamiques chimiques. Dans les eaux interstitielles, les concentrations des ETM ont été déterminées de deux manières différentes : après centrifugation et filtration à 0,45 µm et à partir de sondes DGT. Ces deux approches ont permis de dresser un classement des ETM selon leur degré de complexation décroissant ; on trouve Cu ~ Co ~ Ni > Cd > Pb (Lesven, 2008). Les calculs d'équilibres thermodynamiques ont permis de préciser la spéciation de chaque élément trace et de voir dans quelle mesure la prise en compte de la matière organique dans les calculs pouvait influencer cette spéciation.

D'une manière générale, la forme majoritaire du manganèse est Mn^{2+} avec ou sans matière organique, conférant à cet élément une labilité importante. Le cobalt et, dans une moindre mesure, le nickel restent également principalement sous forme libre ou associés à des ligands inorganiques. A l'opposé, le cadmium et le plomb s'associent fortement aux groupements phénoliques des acides humiques, avec un taux de complexation plus important dans le cas du plomb. Ainsi, en supposant que la fraction inorganique d'un métal traduit sa labilité, un classement très similaire au précédent peut être établi à partir des calculs d'équilibres thermodynamiques : Mn > Co ~ Ni > Cd > Pb > Cu. La spéciation du fer et du cuivre ont abouti dans les eaux interstitielles des sédiments étudiés à des incohérences partielles. Pour le fer, l'importance de sa complexation avec la matière organique dépend du modèle utilisé. Avec le modèle SHM (Stockholm Humic Model), l'association Fe – substances humiques est négligeable tandis que cette association peut atteindre 90 % dans le cas du modèle NICA-Donnan. Néanmoins, considérant les résultats issus des sondes DGT et de la centrifugation (Lesven, 2008), il semble que le modèle NICA-Donnan conduit à une sur-estimation de la complexation de Fe (II) par les substances humiques, alors que le modèle SHM la sous-estime considérablement.

D'après les calculs, le cuivre est complexé à hauteur de 100 % par les substances humiques, quel que soit le modèle considéré (SHM ou NICA-Donnan), alors que les valeurs obtenues par DGT montrent que ce métal peut présenter une fraction labile importante. Dans le but d'obtenir une meilleure adéquation dans les résultats obtenus, plusieurs tests ont été réalisés : l'introduction des polysulfures de cuivre dans la base de données, la prise en compte de Cu (I) selon le potentiel redox Eh mesuré ainsi que des calculs de labilité à partir des DGT en considérant les substances humiques comme partiellement labiles. Ce nouveau paramètrage du modèle (prise en compte des polysulfures et du potentiel redox) a permis de diminuer les différences observées entre les résultats issus des calculs et les mesures expérimentales.

Les calculs d'équilibres thermodynamiques chimiques ont également permis de prédire l'existence de certains précipités présents à l'état de traces dans la phase solide, et qui ne peuvent pas forcément être identifiés à l'aide d'outils microscopiques et/ou spectroscopiques. Ces résultats ont de plus été couplés à des extractions séquentielles réalisées sous diazote et à des analyses EDS (energy dispersive spectroscopy).

Il apparaît que la solubilité du fer (II) serait contrôlée en grande partie par les sulfures, mais également à certaines profondeurs par les phosphates et les carbonates. Le manganèse ne forme à priori pas de phase pure mais s'insérerait plutôt dans la calcite et les sulfures de fer. Son association avec la pyrite est plus hypothétique dès lors que les valeurs de DOP (degré de pyritisation) sont inférieures à 0,4. Les concentrations en cobalt et en nickel dans les eaux interstitielles ne semblent pas être contrôlées par leurs minéraux carbonatés mais plutôt par leurs sulfures métalliques (CoS et NiS respectivement).

Concernant le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc, les minéraux carbonatés auxquels ils sont associés sont largement sous saturés tandis que leur minéraux soufrés présentent une sur-saturation importante. Dans le cas du plomb et du zinc, dont les associations Me – S ont été mise en évidence par analyse EDS, la prise en compte des substances humiques dans les calculs d'équilibres thermodynamiques permet alors de simuler l'état de saturation pour ces deux minéraux. Les sulfures de cuivre, et dans une moindre mesure de cadmium, restent sur-saturés même lorsque les interactions avec la matière organique sont prises en compte dans le modèle, suggérant une base de données incomplète et/ou peu adaptée pour les eaux interstitielles anoxiques, probablement riches en matière organique soufrée. Néanmoins, d'après les résultats des extractions séquentielles, il semble que ces deux métaux sont principalement associés à des composés soufrés et organiques.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'est focalisé sur l'étude des contaminants organiques et métalliques présents dans le compartiment sédimentaire fluvial. En effet, comme il l'a été rappelé dans le premier chapitre de ce manuscrit, les processus biogéochimiques sédimentaires jouent un rôle prépondérant dans le devenir des contaminants au sein du milieu aquatique. Pleinement intégré dans le programme européen INTERREG III STARDUST (Spatial and Temporal Assessment of high Resolution Depth profiles Using novel Sampling Technologies), ce travail s'est particulièrement intéressé à trois sites ateliers situés sur des canaux transfrontaliers de la France et de la Belgique : l'Escaut, l'Espierre et la Lys. Ces cours d'eau font partie du bassin versant de l'Escaut, qui est une zone fortement anthropisée avec une densité de population et une industrialisation parmi les plus fortes d'Europe. Ces cours d'eau présentent des caractéristiques diverses et ont été classés à risque de non-atteinte du bon potentiel écologique en 2015, sur la base de critères hydromorphologiques, biologiques et physico-chimiques. Dans le but d'évaluer l'impact des activités anthropiques sur les niveaux de contamination et de mieux appréhender le comportement des contaminants en lien avec les processus diagénétiques, des carottes sédimentaires ont été prélevées en novembre et décembre 2005 dans les sites de l'Espierre, de l'Escaut (à Helkijn) et de la Lys (à Wervik).

D'une manière générale, il apparaît que le site de l'Espierre est le plus contaminé à la fois par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les éléments traces métalliques (ETM). L'étude réalisée précédemment par Lesven (2008) a ainsi montré une contamination plus importante du site de l'Espierre notamment pour le cadmium, le plomb et le zinc. Les sites d'Helkijn et de Wervik présentent, dans l'ensemble, des niveaux de contamination similaires et plus faibles.

L'examen quantitatif et qualitatif des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques a permis d'évaluer les niveaux et de préciser les sources de cette contamination. Les sédiments prélevés à proximité de la métropole lilloise dans les cours d'eau de l'Escaut, de la Lys et plus particulièrement de l'Espierre se caractérisent par des concentrations relativement élevées en HAP et par la présence, dans la fraction aliphatique, d'un massif d'hydrocarbures

non résolus (unresolved complex mixture : UCM). A l'inverse, les sédiments prélevés dans les fleuves côtiers de l'Yser et de la Canche, qui s'écoulent dans des zones moins anthropisées du DHI Escaut (District Hydrographique International), se caractérisent logiquement par des niveaux de contamination inférieurs. L'étude de certains composés et rapports caractéristiques, a permis d'apporter des informations sur l'origine (biogénique, pyrolytique ou pétrogénique) de la contamination par les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

Concernant la fraction aromatique, les différents critères utilisés concordent vers une origine majoritairement pyrolytique de la contamination des sédiments, ce qui est généralement le cas à proximité de zones fortement urbanisées et industrialisées telles que le bassin versant de l'Escaut. Cette empreinte pyrolytique apparaît comme relativement homogène au sein d'un même site et également entre les différents sites d'étude.

De leur côté, les hydrocarbures aliphatiques proviennent de sources biogéniques et anthropiques diverses. Les composés généralement majoritaires sont les *n*-alcanes lourds et impairs, qui proviennent des végétaux supérieurs terrestres. Néanmoins, l'observation d'un UCM important dans le cas des carottes sédimentaires suggère la présence de produits pétroliers dégradés et donc des apports anthropiques non négligeables sur ces sites. Dans ces mêmes carottes sédimentaires, des tendances décroissantes avec la profondeur des concentrations totales en *n*-alcanes et du rapport *n*-C18 / phytane suggèrent une dégradation de ces hydrocarbures dans les sédiments superficiels et tendent à confirmer le caractère moins réfractaire des hydrocarbures aliphatiques par rapport aux HAP.

Afin d'évaluer le risque potentiel associé à la contamination des sédiments par les HAP, nous nous sommes basés sur différentes valeurs guides sédimentaires. La contamination des sédiments de la Canche et de l'Yser révèlent un risque relativement faible pour les organismes aquatiques. A l'inverse, les sédiments de l'Espierre, ayant des concentrations élevées en HAP avec un maximum se situant à environ 15 cm sous l'interface eau-sédiment, peuvent représenter un risque pour les organismes aquatiques, notamment si les couches sédimentaires les plus contaminées se trouvent en contact avec la colonne d'eau lors d'épisodes de remise en suspension du sédiment ou de travaux de dragage. Ces résultats devront être complétés à l'avenir par une évaluation écotoxicologique et biologique du risque associé aux HAP dans les sédiments. Par ailleurs, des effets de synergie entre les contaminants métalliques et organiques sont à craindre dans ces sédiments qui présentent également des teneurs en éléments traces métalliques (ETM) relativement élevées.

La spéciation des ETM, qui joue un rôle clé dans la biodisponibilité de ces contaminants, a donc été évaluée dans les sédiments et les eaux interstitielles des sites de l'Espierre,

d'Helkijn et de Wervik. Cette étude vient compléter celle réalisée précédemment par Lesven (2008) qui s'était principalement axée sur les niveaux de contamination et le rôle joué par les sulfures dans le piégeage des ETM. L'implication de ces recherches dans le programme INTERREG III - STARDUST et les collaborations qui en ont découlé nous ont permis d'obtenir des informations très complètes à la fois sur les concentrations en contaminants et sur l'évolution de certains paramètres (alcalinité, teneurs en sulfures dissous …) au cours de la diagenèse précoce.

Dans un premier temps, ces données ont été intégrées dans un modèle d'équilibres thermodynamiques chimiques (Visual Minteq), permettant ainsi d'évaluer la spéciation des métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans les eaux interstitielles. Les interactions entre les ETM et la matière organique dissoute ont été prises en compte grâce aux modèles NICA-Donnan et SHM (Stockholm Humic Model). Par ailleurs, ces résultats issus de la modélisation ont été comparés aux concentrations dites « labiles » en ETM déterminées à la suite du déploiement des sondes DGT. D'une manière générale, nous avons pu établir que :

- le manganèse, le cobalt et le nickel sont majoritairement présents sous forme libre ou associée à des ligands inorganiques ;

- le cadmium se trouve essentiellement sous forme de complexes organiques dans le cas des sédiments d'Helkijn et de Wervik, tandis qu'il s'associe préférentiellement aux sulfures dans le cas de l'Espierre ;

- le zinc et le plomb présentent une forte affinité pour la matière organique, quels que soient le site et le modèle utilisé (NICA-Donnan ou SHM) ;

- le choix du modèle semble à l'inverse avoir une influence notable sur la spéciation du fer, les modèles NICA-Donnan et SHM conduisant respectivement à une sur-estimation et à une sous-estimation de la complexation de Fe (II) par les substances humiques ;

- le cuivre, qui présente une fraction labile importante d'après les données DGT, est totalement complexé par les substances humiques d'après nos calculs. La prise en compte de la présence de Cu (I) et de certains ligands inorganiques, tels que les polysulfures, a permis de mieux faire correspondre les données expérimentales à celles estimées par le calcul.

Ces résultats obtenus par modélisation ont donc permis dans un premier temps d'établir un classement par ordre croissant du degré de complexation des métaux traces : Mn > Co ~ Ni > Cd > Zn > Pb > Cu. Dans un deuxième temps, une prédiction de la présence dans les

sédiments de certains précipités (minéraux carbonatés, phosphatés ou sulfurés) et / ou d'insertions éventuelles des ETM dans la calcite ou la pyrite a pu être réalisée.

Concernant les minéraux carbonatés, il a notamment été montré que seuls $CaCO_3$ et, selon les sites et la profondeur, $FeCO_3$ et $MnCO_3$ formaient des phases pures dans les sédiments. Le magnésium et le strontium sembleraient plutôt s'associer à la calcite sous la forme de solutions solides. Pour les sulfures métalliques, les minéraux FeS, PbS, CuS, CoS, NiS, ZnS et CdS sont systématiquement présents alors que le manganèse semble davantage s'insérer dans les sulfures minéraux existants. Ces conclusions ont d'ailleurs été partiellement validées grâce aux résultats expérimentaux obtenus par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie).

Finalement, et de la même manière que dans les eaux interstitielles, le manganèse, le cobalt et le nickel présents sur les particules sont les métaux les plus labiles. Le cuivre, et dans une moindre mesure le plomb et le cadmium, sont à l'inverse associés à des phases plus réfractaires.

PERSPECTIVES

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'apporter de nombreuses informations sur l'état de la contamination de carottes sédimentaires de la partie amont du bassin versant de l'Escaut. Certaines questions restant en suspens, ces recherches devront être approfondies au cours des prochaines années.

Ainsi, en complément des informations apportées par la modélisation des équilibres thermodynamiques, il serait intéressant d'évaluer expérimentalement de manière plus précise la **spéciation des éléments traces métalliques** (ETM) dans les eaux interstitielles. Les techniques prometteuses de ce point de vue sont les techniques électrochimiques, l'utilisation de résines spécifiques (C18 par exemple) ou le couplage de la chromatographie liquide à la détection par ICP-MS. Ce travail apparaît comme particulièrement délicat dans les eaux interstitielles car l'anoxie du milieu doit impérativement être préservée lors de l'ensemble de la procédure analytique. Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la prise en compte de la matière organique (MO) dans l'étude de la spéciation des métaux traces. Afin de modéliser au mieux les interactions MO - ETM, il serait nécessaire d'étudier plus précisément les caractéristiques de la **matière organique dissoute** (taille, fonctions chimiques, polarité …) ainsi que leur évolution avec la profondeur. Ce travail permettrait de mieux appréhender la capacité de la matière organique à complexer les ETM et donc, sans doute, de mieux faire correspondre les résultats expérimentaux et ceux issus de la modélisation, notamment dans le cas du cuivre. Des analyses réalisées par diffraction des rayons X et par microscopie électronique ont permis d'apporter des informations sur les principales phases porteuses des contaminants métalliques dans les sédiments. Des analyses par micro-sonde électronique, qui est une technique plus sensible, sont en cours afin notamment d'évaluer de manière quantitative l'association des métaux traces avec les sulfures de fer.

Pour les **contaminants organiques**, les travaux réalisés dans le cadre du programme STARDUST se sont jusqu'ici focalisés sur les composés de type dioxines et, dans notre cas, sur les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. A l'avenir, les études devront s'étendre à

d'autres contaminants organiques, notamment les contaminants dits émergents (composés pharmaceutiques, retardateurs de flamme bromés, …) qui suscitent de plus en plus l'intérêt des organismes gestionnaires des milieux aquatiques mais pour lesquels les techniques d'analyse sont encore délicates à mettre en œuvre. Cette étude a par ailleurs mis en évidence de fortes disparités régionales sur les niveaux de contamination. D'autres cours d'eau tels que la Somme, qui connaît une contamination récurente par les PCB, ainsi que certaines zones portuaires devront être étudiés à l'avenir. Nous avons pu évaluer les sources de contamination pyrolytiques, pétrogéniques et biogéniques grâce à différents indicateurs aliphatiques et aromatiques. L'étude de certains biomarqueurs tels que les hopanes ou les acides gras permettrait d'apporter des informations plus précises ou complémentaires sur l'origine de la contamination. La dégradation et la remobilisation de ces contaminants organiques en cas de perturbation du sédiment n'ont pas pu être étudiées au cours de ce travail. Il serait intéressant de coupler ces manipulations à une caractérisation plus précise de la phase sédimentaire et notamment du « black carbon ». En effet, de nombreuses études concordent sur le fait que les hydrocarbures d'origine pyrolytique sont adsorbés sur des particules de suie qui limitent leur partition entre la phase solide et la phase aqueuse et donc leur biodisponibilité vis-à-vis des organismes aquatiques. L'étude de la contamination des phases aqueuses (colonne d'eau et eaux interstitielles) devra se faire par l'intermédiaire de certaines techniques d'échantillonnage passif qui sont désormais disponibles pour les contaminants organiques (SPMD : semipermeable membranes devices…). Ces techniques permettraient, de la même manière que les sondes DGT pour les métaux traces, d'accéder à la fraction biodisponible des contaminants organiques.

D'une manière générale, il serait intéressant de coupler les prochaines recherches à une détermination des taux de sédimentation ou à une datation du sédiment. Ceci serait possible uniquement dans les cours d'eau où les dépôts sédimentaires ne sont pas perturbés par la navigation et les opérations de dragage. Cette information complémentaire permettrait, par exemple pour le site de l'Espierre, de relier l'évolution des teneurs en HAP à l'intensité de l'activité industrielle et d'éventuellement confirmer les hypothèses émises au cours de cette thèse.

Dans le contexte actuel de mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau, les prochaines recherches devront être transdisciplinaires et englober les points de vue chimiques, biologiques et écotoxicologiques. Ces partenariats entre laboratoires, qui se sont noués au cours d'autres projets de recherche, permettraient en particulier de travailler sur l'évaluation des risques liés à la contamination des sédiments par les polluants métalliques et organiques, et de proposer des valeurs guides pertinentes dans ce compartiment aquatique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abbasse G., Ouddane B. and Fischer J.C. (2002) Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* ; 17 ; 1354-1358.

Abbasse G., Ouddane B. and Fischer J.C. (2003) Determination of Trace Metal Complexes by Natural Organic and Inorganic Ligands in Coastal Seawater. *Analytical Sciences* ; 19 ; 529-535.

Aboul-Kassim T.A.T. and Simoneit B.R.T. (1995) Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Particulate Fallout of Alexandria, Egypt: Sources and Implications. *Environmental Science and Technology* ; 29 ; 2473-2483.

Aboul-Kassim T.A.T. and Simoneit B.R.T. (1996) Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources. *Marine Chemistry* ; 54 ; 135-158.

Adriano D.C. (2001) Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, Berlin, Allemagne.

AEAP. (2005) Etat des lieux des districts hydrographiques. Escaut, Somme et Côtiers Manche Mer du Nord, Meuse (partie Sambre). Agence de l'Eau Artois-Picardie, from http://www.eau-artois-picardie.fr, Douai, France.

Allison J.D., Brown D.S. and Novo-Gradac K.J. (1991) MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual.

Alvarez M.B., Malla M.E. and Batistoni D.A. (2004) Performance evaluation of two chelating ion-exchange sorbents for the fractionation of labile and inert metal species from aquatic media. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* ; 378 ; 438-446.

Alzieu C.L., Sanjuan J., Deltreil J.P. and Borel M. (1986) Tin contamination in Arcachon Bay: Effects on oyster shell anomalies. *Marine Pollution Bulletin* ; 17 ; 494-498.

Amiard-Triquet C. and Rainbow P.S. (2009) Environmental Assessment of Estuaries Ecosystems. A Case Study. CRC Press, Boca Raton, Etats-Unis.

Anschutz P., Chaillou G. and Lecroart P. (2007) Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science. Biogeochemical and contaminant cycling in sediments from a human-impacted coastal lagoon* ; 72 ; 447-456.

Ayrault S., Bonté P., Roy-Barman M., Le Cloarec M.F., Lefèvre I., Priadi C., Carbonaro-Lestel L., Mouchel J.M., Eurin J., Tamtam F., Dinh T., Lorgeoux C., Jung J., Tassin B., Moilleron R., Le Bot B. and Göpel C. (2008) Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin, pp. 19. Rapport d'activité du programme PIREN-Seine.

Baeyens W. (1998) Trace metals in the Westerschelde Estuary: a case-study of a polluted, partially anoxic estuary. *Kluwer Academic Publishers, Hydrobiologia* ; 366 ; 167.

Baldwin D.S., Mitchell A.M. and Olley J.M. (2002) Pollutant-Sediment Interactions: Sorption, Reactivity and Transport of Phosphorus. In: Agriculture, Hydrology and Water Quality, (Ed. by P. J. Haygarth), pp. 265-280. CAB international, Londres, Royaume Uni.

Balistrieri L.S. and Blank R.G. (2008) Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in the South Fork Coeur d'Alene River, Idaho: Comparisons among chemical equilibrium models and implications for biotic ligand models. *Applied Geochemistry* ; 23 ; 3355-3371.

Barron M.G., Heintz R. and Rice S.D. (2004) Relative potency of PAHs and heterocycles as aryl hydrocarbon receptor agonists in fish. *Marine Environmental Research. Twelfth International Symposium on Pollutant Responses in Marine Organisms* ; 58 ; 95-100.

Baumard P. (1997) Biogéochimie des composés aromatiques dans l'environnement marin. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, France.

Beltran-Lopez V. and Castro-Tello J. (1980) EPR lineshapes in polycrystalline samples: (6S 5/2) ions in axial and cubic crystal fields. *Journal of Magnetic Resonance* ; 39 ; 437–460.

Benedetti M.F., Milne C.J., Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H. and Koopal L.K. (1995) Metal Ion Binding to Humic Substances: Application of the Non-Ideal Competitive Adsorption Model. *Environmental Science and Technology* ; 29 ; 446-457.

Benedetti M.F., Van Riemsdijk W.H. and Koopal L.K. (1996) Humic Substances Considered as a Heterogeneous Donnan Gel Phase. *Environmental Science and Technology* ; 30 ; 1805-1813.

Berner R. (1980) Early diagenesis, a theorical approach, Princeton, New Jersey, Etats-Unis.

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 des Sciences et Technologies de Lille, France.

Billon G., Ouddane B., Gengembre L. and Boughriet A. (2002a) On the chemical properties of sedimentary sulfur in estuarine environments. *Physical Chemistry Chemical Physics* ; 4 ; 751-756.

Billon G., Ouddane B., Recourt P. and Boughriet A. (2002b) Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* ; 55 ; 167-181.

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.

Bonnet C., Babut M., Férard J.-F., Martel L. and Garric J. (2000) Assessing the potential toxicity of resuspended sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 19 ; 1290-1296.

Boucheseiche C., Cremille E., Pelte T. and Pojer K. (2002) Guide Technique n°7. Pollution toxique et écotoxicologique : notions de base. Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse.

Boulegue J., Lord III C.J. and Church T.M. (1982) Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore waters of Great Marsh, Delaware. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 46 ; 453-464.

Bourg A.C.M. and Loch J.P.G. (1995) Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions. In: Biogeodynamic of Pollutants in Soils and Sediments, (Salomons, B., Editors), pp. 87–102. Springer, Berlin, Allemagne.

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 et Cosmochimica Acta* ; 60 ; 2325-2332.

Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Pierard C. and Garrigues P. (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* ; 58 ; 85-97.

Buffle J. and Chalmers R.A. (1988) Complexation reactions in aquatic systems. John Wiley and Sons Inc., New York, Etats-Unis.

Burton J., G. Allen. (2002) Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* ; 3 ; 65-76.

Butler B.A., Ranville J.F. and Ross P.E. (2008) Observed and modeled seasonal trends in dissolved and particulate Cu, Fe, Mn, and Zn in a mining-impacted stream. *Water Research* ; 42 ; 3135-3145.

Cachot J., Geffard O., Augagneur S., Lacroix S., Le Menach K., Peluhet L., Couteau J., Denier X., Devier M.H., Pottier D. and Budzinski H. (2006) Evidence of genotoxicity related to high PAH content of sediments in the upper part of the Seine estuary (Normandy, France). *Aquatic Toxicology* ; 79 ; 257-267.

Caetano M., Madureira M.-J. and Vale C. (2003) Metal Remobilisation during Resuspension of Anoxic Contaminated Sediment: Short-Term Laboratory Study. *Water, Air, and Soil Pollution* ; 143 ; 23-40.

Calow P. (1994) Handbook of Ecotoxicology. Blackwell Scientific Publications, Oxford, Royaume-Uni.

Canavan R.W., Van Cappellen P., Zwolsman J.J.G., van den Berg G.A. and Slomp C.P. (2007) Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of The Total Environment* ; 381 ; 263-279.

Cantwell M.G., Burgess R.M. and Kester D.R. (2002) Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension. *Environmental Science and Technology* ; 36 ; 5328-5334.

Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Herve D. and Thevenot D. (2002) Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *The Science of the Total Environment* ; 299 ; 57-72.

Cass G.R. (1998) Organic molecular tracers for particulate air pollution sources. *Trends in Analytical Chemistry* ; 17 ; 356-366.

Cerniglia C.E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* ; 3 ; 351-368.

Chapman P.M., Wang F., Janssen C., Persoone G. and Allen H.E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* ; 55 ; 2212-2243.

Charriau A., Bodineau L., Ouddane B. and Fischer J.-C. (2009) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and *n*-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment. *Journal of Environmental Monitoring* ; 11 ; 1086-1093.

Chen G. and White P.A. (2004) The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research. The Sources and Potential Hazards of Mutagens in Complex Environmental Matrices* ; 567 ; 151-225.

Chiou C.T., McGroddy S.E. and Kile D.E. (1998) Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environmental Science and Technology* ; 32 ; 264-269.

CIE. (2005) Rapport sur la qualité des eaux de l'Escaut en 2005. Sur la base des mesures du réseau de mesures homogène. Commission Internationale de l'Escaut, Disponible sur le site internet http://www.isc-cie.com/.

Clarisse O. (2003) Approche géochimique du fonctionnement et de la dynamique des vasières de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Coates J., Woodward J., Allen J., Philp P. and Lovley D. (1997) Anaerobic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes in petroleum-contaminated marine harbor sediments. *Applied and Environmental Microbiology* ; 63 ; 3589-3593.

Colombo J.C., Cappelletti N., Lasci J., Migoya M.C., Speranza E. and Skorupka C.N. (2006) Sources, Vertical Fluxes, and Equivalent Toxicity of Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediments of the Río de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* ; 40 ; 734-740.

Colombo J.C., Pelletier E., Brochu C., Khalil M. and Catoggio J.A. (1989) Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* ; 23 ; 888-894.

Commendatore M.G., Esteves J.L. and Colombo J.C. (2000) Hydrocarbons in Coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and Probable Sources. *Marine Pollution Bulletin* ; 40 ; 989-998.

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 ; 1076-1078.

Cornell R.M. and Schwertmann U. (1996) The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurence and use, Weinheim, Allemagne.

Cornwell J.C. and Sampou P.A. (1995) Environmental Controls on Iron Sulfide Mineral Formation in a Coastal Plain Estuary. In: Geochemical Transformations of Sedimentary

Sulfur, (Ed. by V.A. Schoonen), pp. 224-242. American Chemical Society, Washington, Etats-Unis.

Covaci A., Gheorghe A., Voorspoels S., Maervoet J., Steen Redeker E., Blust R. and Schepens P. (2005) Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. *Environment International* ; 31 ; 367-375.

Culotta L., De Stefano C., Gianguzza A., Mannino M.R. and Orecchio S. (2006) The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry. AQUACHEM - 04 - Mediterranean Conference on Chemistry of Aquatic Systems, Reggio Calabria, Italy, 4th-8th September 2004* ; 99 ; 117-127.

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

Davison W. (1991) The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* ; 53 ; 309-329.

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

DCE. (2000) Directive 2000/60/EC du Parlement Européen et du Conseil, du 23 Octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000, p. 1–73.

De Luca G., Furesi A., Leardi R., Micera G., Panzanelli A., Costantina Piu P. and Sanna G. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Chemistry* ; 86 ; 15-32.

De Luca G., Furesi A., Micera G., Panzanelli A., Piu P.C., Pilo M.I., Spano N. and Sanna G. (2005) Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy). *Marine Pollution Bulletin* ; 50 ; 1223-1232.

Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson K.E., Liu K., Arzayus K.M., Walker S.E., Edgecombe G., Gaylor M.O. and MacDonald E.H. (2000) Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology* ; 34 ; 4635-4640.

Di Toro D.M. and Mc Grath J.A. (2000) Technical basis for narcotic chemicals and polycyclic aromatic hydrocarbons criteria. II. Mixtures and sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*; 19 ; 1971-1982.

Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M. and Redmond M.S. (1990) Toxicity of cadmium in sediments : the role of Acid Volatile Sulfide. *Environmental Toxicity and Chemistry* ; 9 ; 1487-1502.

Douben P.E.T. (2003) PAHs: An Ecotoxicological Perspective. John Wiley and Sons, Chichester, Royaume-Uni.

Douglas G.S., Bence A.E., Prince R.C., McMillen S.J. and Butler E.L. (1996) Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. *Environmental Science and Technology* ; 30 ; 2332-2339.

Douglas G.S., Mills G.L. and Quinn J.G. (1986) Organic copper and chromium complexes in the interstitial waters of Narragansett Bay sediments. *Marine Chemistry* ; 19 ; 161-174.

Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B., Meers E. and Tack F.M.G. (sous presse) Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Science of The Total Environment* ; DOI:10.1016/j.scitotenv.2008.1007.1025.

Dudal Y. and Gérard F. (2004) Accounting for natural organic matter in aqueous chemical equilibrium models: a review of the theories and applications. *Earth-Science Reviews* ; 66 ; 199-216.

Duffus J.H. (2002) "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* ; 74 ; 793-807.

Duport E. (2006) Quantification de la bioturbation dans les écosystèmes marins côtiers : caractérisation des groupes fonctionnels responsables du remaniement sédimentaire. Thèse de Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, France.

Durou C., Poirier L., Amiard J.-C., Budzinski H., Gnassia-Barelli M., Lemenach K., Peluhet L., Mouneyrac C., Roméo M. and Amiard-Triquet C. (2007) Biomonitoring in a clean and a multi-contaminated estuary based on biomarkers and chemical analyses in the endobenthic worm Nereis diversicolor. *Environmental Pollution* ; 148 ; 445-458.

Eggleton J. and Thomas K.V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* ; 30 ; 973-980.

Elderfield H. (1981) Metal-organic associations in interstitial waters of Narragansett Bay sediments. *American Journal of Science* ; 281 ; 1184-1196.

Farrah H., Hatton D. and Pickering W.F. (1980) The affinity of metal ions for clay surfaces. *Chemical Geology* ; 28 ; 55-68.

Faure P., Landais P., Schlepp L. and Michels R. (2000) Evidence for Diffuse Contamination of River Sediments by Road Asphalt Particles. *Environmental Science and Technology* ; 34 ; 1174-1181.

Förstner U. (1989) Contaminated Sediments: Lectures on Environmental Aspects of Particle-Associated Chemicals in Aquatic Systems, Berlin, Allemagne.

Förstner U. (1995) Non-linear release of metals from aquatic sediments. In: Biogeodynamics of pollutants in soil and sediments: risk assessment of delayed and non-linear responses, (Ed. by S. W. e. Salomons W), pp. 247–307. Springer, Berlin, Allemagne.

Förstner U. and Wittman G. (1983) Metal pollution in the aquatic environment. Springer Verlag, Berlin, Allemagne.

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

Fulton M., Key P., Wirth E., Leight A., Daugomah J., Bearden D., Sivertsen S. and Scott G. (2006) An evaluation of contaminated estuarine sites using sediment quality guidelines and ecological assessment methodologies. *Ecotoxicology* ; 15 ; 573-581.

Gabelle C. (2006) Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Gambrell R.P. (1994) Trace and Toxic Metals in Wetlands A Review. *Journal of Environmental Quality* ; 23 ; 883-891.

Gao Y. (2009) Trace Metal Behavior in Sedimentary Environments. Thèse de Doctorat, Vrije Universiteit Brussel, Belgique.

Gao X. and Chen S. (2008) Petroleum pollution in surface sediments of Daya Bay, South China, revealed by chemical fingerprinting of aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* ; 80 ; 95-102.

Gao Y., Leermakers M., Gabelle C., Divis P., Billon G., Ouddane B., Fischer J.-C., Wartel M. and Baeyens W. (2006) High-resolution profiles of trace metals in the pore waters of riverine sediment assessed by DET and DGT. *Science of The Total Environment* ; 362 ; 266-277.

Garnier C. (2004) Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Thèse de Doctorat, Université du Sud, Toulon, France.

Geffard O. (2001) Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France.

Ghosh U., Talley J.W. and Luthy R.G. (2001) Particle-Scale Investigation of PAH Desorption Kinetics and Thermodynamics from Sediment. *Environmental Science and Technology* ; 35 ; 3468-3475.

Giggenbach W.F. (1974) Equilibriums involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240.deg. *Inorganic Chemistry* ; 13 ; 1724-1730.

Gogou A., Bouloubassi I. and Stephanou E.G. (2000) Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. *Marine Chemistry* ; 68 ; 265-282.

Gough M.A. and Rowland S.J. (1990) Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature* ; 344 ; 648-650.

Gourlay C. (2004) Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris, France.

Gouzy A. (2004) Etude du comportement du plutonium au cours de la diagenèse précoces des sédiments marins: applications à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés. Thèse de Doctorat, Université de Caen, France.

Grasby S.E. (2003) Naturally precipitating vaterite ([mu]-CaCO3) spheres: unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 67 ; 1659-1666.

Grossi V., Massias D., Stora G. and Bertrand J.-C. (2002) Burial, exportation and degradation of acyclic petroleum hydrocarbons following a simulated oil spill in bioturbated Mediterranean coastal sediments. *Chemosphere* ; 48 ; 947-954.

Gustafsson J.P. (2001) Modeling the Acid-Base Properties and Metal Complexation of Humic Substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* ; 244 ; 102-112.

Gustafsson J.P. (2006) Visual MINTEQ. Royal Institute of Technology, Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Suède.

Halsall C.J., Sweetman A.J., Barrie L.A. and Jones K.C. (2001) Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmospheric Environment* ; 35 ; 255-267.

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 ; 2757-2770.

Hartmann P.C., Quinn J.G., Cairns R.W. and King J.W. (2004) The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. *Marine Pollution Bulletin* ; 48 ; 351-358.

Hartwig A. (1998) Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition. *Toxicology Letters* ; 102-103 ; 235-239.

Henneke E., Luther 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 ; 307-321.

Hensen C., Zabel M. and Schulz H. (2006) Benthic Cycling of Oxygen, Nitrogen and Phosphorus. In: Marine Geochemistry, pp. 207-240.

Hinga K.R. (2003) Degradation rates of low molecular weight PAH correlate with sediment TOC in marine subtidal sediments. *Marine Pollution Bulletin* ; 46 ; 466-474.

Horowitz A.J. and Loch J.P.G. (1988) Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect. In: Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredge spoils, and drilling muds, 976, (Ed. by W. A. Lichrenberg JJ, Weber CI, Fradkin L (eds)), pp. 114-128. American Society for Testing and Materials, Special Technical Publication, Philadelphia, Etats-Unis.

House W.A. (2003) Geochemical cycling of phosphorus in rivers. *Applied Geochemistry* ; 18 ; 739-748.

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

Huang W., Peng P., Yu Z. and Fu J. (2003) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry* ; 18 ; 955-972.

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

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

Hyötyläinen T. and Olkari A. (1999) The toxicity and concentrations of PAHs in creosote-contaminated lake sediment. *Chemosphere* ; 38 ; 1135-1144.

Jeanneau L. (2007) Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France.

Jeanneau L., Faure P., Montarges-Pelletier E. and Ramelli M. (2006) Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: Changes in organic markers. *Science of The Total Environment* ; 372 ; 183-192.

Jenkins R.O., Craig P.J., Francesconi K.A. and Harrington C.F. (2007) Environmental and Biological Aspects of Organometallic Compounds. In: Comprehensive Organometallic Chemistry III, (Ed. by R. H. Crabtree and D. M. P. Mingos), pp. 603-661. Elsevier, Oxford, Royaume-Uni.

Kaag N.H.B.M., Scholten M.C.T. and Van Straalen N.M. (1998) Factors affecting PAH residues in the lugworm Arenicola marina, a sediment feeding polychaete. *Journal of Sea Research* ; 40 ; 251-261.

Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* ; 13 ; 241-248.

Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K. and Van Riemsdijk W.H. (1996) Metal Ion Binding by Humic Acid: Application of the NICA-Donnan Model. *Environmental Science and Technology* ; 30 ; 1687-1698.

Knepper T.P. (2003) Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment. *Trends in Analytical Chemistry* ; 22 ; 708-724.

Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D., Van Noort P.C.M. and Gustafsson Ö. (2006) Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* ; 63 ; 365-377.

Koopal L.K., Saito T., Pinheiro J.P. and Riemsdijk W.H.v. (2005) Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA-Donnan model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. A Selection of Papers from the Third*

International Conference "Interfaces against Pollutions" (IAP 2004), May 24-27, Jülich, Germany ; 265 ; 40-54.

Kramer J.R. and Allen H.E. (1988) Metal Speciation: Theory, Analysis and Application. Lewis Publishers, Chelsea, Etats-Uni.

Lachambre M. and Fisson C. (2007) La contamination chimique : quel risque en estuaire de Seine. Fiche substance : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)., pp. 37. Groupement d'intérêt public Seine-Aval, France.

Latimer J.S., Davis W.R. and Keith D.J. (1999) Mobilization of PAHs and PCBs from In-Place Contaminated Marine Sediments During Simulated Resuspension Events. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* ; 49 ; 577-595.

Latimer J.S. and Zheng J. (2003) The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment. In: PAHs: An Ecotoxicological Perspective, (Ed. by P. E. T. Douben), pp. 7-33.

LeBlanc L.A., Gulnick J.D., Brownawell B.J. and Taylor G.T. (2006) The influence of sediment resuspension on the degradation of phenanthrene in flow-through microcosms. *Marine Environmental Research* ; 61 ; 202-223.

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 ; 265-286.

Lesven L. (2008) Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France.

Lesven L., Gao Y., Billon G., Leermakers M., Ouddane B., Fischer J.-C. and Baeyens W. (2008) Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Science of The Total Environment* ; 407 ; 447-459.

Lin J.-G. and Chen S.-Y. (1998) The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International* ; 24 ; 345-352.

Lintelmann J., Katayama A., Kurihara N., Shore L. and Wenzel A. (2003) Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* ; 75 ; 631-681.

Lipiatou E. and Saliot A. (1991) Hydrocarbon contamination of the Rhone delta and western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* ; 22 ; 297-304.

Lojen S., Cermelj B. and Wartel M. (2007) Sulfur Cycling and the Sulfurization of Humic and Fulvic Acids in the Sediments of the rivers Rupel (Belgium) and Authie (northern France). *Oceanological and Hydrobiological Studies* ; 36 ; 83-101.

Long E., Macdonald D., Smith S. and Calder F. (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* ; 19 ; 81-97.

Lucas D. and Andrews J.E. (1996) A re-examination of reported lacustrine vaterite formation in Holkham Lake, Norfolk, U.K. *Journal of Sedimentary Research* ; 66 ; 474-476.

MacCarthy P. (1987) Aquatic Humic Substances. Influence on Fate and Treatment of Pollutants. American Chemical Society, Washington DC, Unites States, 193rd National Meeting of the American Chemical Society (Denver, Etats-Unis).

MacDonald J.D. and Hendershot W.H. (2006) Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters. *Environmental Pollution* ; 143 ; 228-240.

Mahler B.J., VanMetre P.C., Bashara T.J., Wilson J.T. and Johns D.A. (2005) Parking Lot Sealcoat: An Unrecognized Source of Urban Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* ; 39 ; 5560-5566.

Martell A.E., Smith R.M. and Motekaitis R.J. (2002) NIST Standard Reference Database 46: Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes. *National Institute of Standards and Technologies*.

Mason A. and Jenkins K. (1995) Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, Royaume-Uni.

Matthiesen H. (1998) Phosphate release from marine sediments: by diffusion, advection and resuspension. Thèse de Doctorat, University of Aarhus, Danemark.

Mayer T., Rochfort Q., Borgmann U. and Snodgrass W. (2008) Geochemistry and toxicity of sediment porewater in a salt-impacted urban stormwater detention pond. *Environmental Pollution* ; 156 ; 143-151.

McCauley D.J., DeGraeve G.M. and Linton T.K. (2000) Sediment quality guidelines and assessment: overview and research needs. *Environmental Science and Policy* ; 3 ; 133-144.

McGroddy S.E. and Farrington J.W. (1995) Sediment Porewater Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology* ; 29 ; 1542-1550.

McNally D.L., Mihelcic J.R. and Lueking D.R. (1999) Biodegradation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons under aerobic and nitrate-reducing conditions. *Chemosphere Degradation Processes in the Environment* ; 38 ; 1313-1321.

Merdy P., Huclier S. and Koopal L.K. (2006) Modeling Metal–Particle Interactions With an Emphasis on Natural Organic Matter. *Environmental Science and Technology* ; 40 ; 7459–7466.

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 Paris 7 - Denis Diderot.

Meybeck M., Lestel L., Bonté P., Moilleron R., Colin J.-L., Rousselot O., Hervé D., De Pontevès C., Grosbois C. and Thévenot D. R. (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of the Total Environment* ; 375 ; 204-231.

Meylan S., Odzak N., Behra R. and Sigg L. (2004) Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta* ; 510 ; 91-100.

Miller J. and Orbock Miller S. (2007) Sediment-Trace Metal Interactions. In: Contaminated Rivers: an overview, pp. 33-67.

Milne C.J., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H. and Tipping E. (2003) Generic NICA-Donnan Model Parameters for Metal-Ion Binding by Humic Substances. *Environmental Science and Technology* ; 37 ; 958-971.

Mitra A.P., Morawska L., Sharma C. and Zhang J. (2002) Chapter two: methodologies for characterisation of combustion sources and for quantification of their emissions. *Chemosphere* ; 49 ; 903-922.

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

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

Neff J.M. (1979) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fate and Biological Effects. Applied Science Publishers LTD, London, Royaume-Uni.

Newman M.C. and McIntosh A.W. (1991) Metal Ecotoxicology: Concepts and Applications. Lewis Publishers, Chelsea, Etats-Unis.

Nicodem D.E., Guedes C.L.B., Correa R.J. and Fernandes M.C.Z. (1997) Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry* ; 39 ; 121-138.

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

Nordstrom D.K., Plummer L.N., Langmuir D., Busenberg E., May H.M., Jones B.F. and Parkhurst D.L. (1990) Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. *in: D.C. Melchior and R.L. Bassett, Editors, Chemical Modeling of Aqueous Systems II, American Chemical Society* ; 398-413.

Novotny V. (1995) Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on receiving Waters. In: Heavy Metals, (Ed. by S. Verlag), pp. 33-52, Berlin, Allemagne.

Nriagu J.O. and Dell C.I. (1974) Diagenetic Formation of lron Phosphates in Recent Lake Sediments. *American Mineralogist* ; 59 ; 934-946.

Nriagu J.O. and Moore P.B. (1984) Phosphate Minerals. *Springer-Verlag* ; 70 ; 796.

Ollivon D., Garban B. and Chesterikoff A. (1995) Analysis of the distribution of some polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended matter in the River Seine (France). *Water, Air, and Soil Pollution* ; 81 ; 135-152.

Oros D.R. and Ross J.R.M. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Estuary sediments. *Marine Chemistry* ; 86 ; 169-184.

Ouddane B., Abbasse G., Halwani J. and Fischer J.C. (2004) Determination of metal partitioning in porewater extracted from the Seine River Estuary sediment (France). *Journal of Environmental Monitoring* ; 6 ; 243-253.

Ouddane B., Boust D., Martin E., Fischer J. and Wartel M. (2001) The post-depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of a macrotidal estuarine system. *Estuaries and Coasts* ; 24 ; 1015-1028.

Payne J.F., Fancey L.L., Hellou J., King M.J. and Fletcher G.L. (1995) Aliphatic hydrocarbons in sediments: a chronic toxicity study with winter flounder (Pleuronectes americanus) exposed to oil well drill cuttings. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* ; 52 ; 2724-2735.

Peters K.E. and Moldowan J.M. (1993) The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments, Prentice Hall, Englewood Cliffs, Etats-Unis.

Peters K.E., Walters C.C. and Moldowan J.M. (2004) The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the environment and Human History. Cambridge University Press, Cambridge, Royaume-Uni.

Petersen W., Willer E. and Willamowski C. (1997) Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air, and Soil Pollution* ; 99 ; 515-522.

Peterson G.S., Ankley G.T. and Leonard E.N. (1996) Effects of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 15 ; 2147-2155.

Pettigrove V. and Hoffmann A. (2005) Effects of long-chain hydrocarbon-polluted sediment on freshwater macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 24 ; 2500-2508.

Pignatello J.J. and Xing B. (1996) Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environmental Science and Technology* ; 30 ; 1-11.

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

Power E.A. and Chapman P.M. (1992) Assessing sediment quality, Lewis, Etats-Unis.

Prygiel J., Rosso-Darmet A., Lafont M., Lesniak C., Durbec A. and Ouddane B. (1999) Use of oligochaete communities for assessment of ecotoxicological risk in fine sediment of rivers and canals of the Artois-Picardie water basin (France). *Hydrobiologia* ; 410 ; 25-37.

Quantin C. (2001) Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants oragniques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, France.

Quantin C., Joner E.J., Portal J.M. and Berthelin J. (2005) PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *Environmental Pollution* ; 134 ; 315-322.

Quevauvillier P., Rauret G., López-Sánchez J.F., Rubio R., Ure A. and Muntau H. (1996) EUR 17554. The certification of the EDTA-extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential extraction procedure - CRM 601. *European Commission. BCR information series* ; 59 pp.

Ramade F. (1998) Dictionnaire Encyclopédique des sciences de l'eau - Biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience International, Paris, France.

Rand G.M., Wells P.G. and McCarthy L.S. (1995) Introduction to Aquatic Toxycology. In: Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment, (Ed. by G. M. Rand). Taylor & Francis, Etats-Unis.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.-F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. and Quevauviller P. (2000) Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* ; 2 ; 228-233.

Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J.-P., Catinni C. and Mee L.D. (2002) Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* ; 44 ; 48-62.

Readman J.W., Mantoura R.F.C., Llewellyn C.A., Preston M.R. and Reeves A.D. (1986) The Use of Pollutant and Biogenic Markers as Source Discriminants of Organic Inputs to Estuarine Sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* ; 27 ; 29-54.

Readman J.W., Mantoura R.F.C. and Rhead M.M. (1987) A record of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the Tamar Estuary, U.K.: Evidence for non-equilibrium behaviour of PAH. *The Science of The Total Environment* ; 66 ; 73-94.

Reid B.J., Jones K.C. and Semple K.T. (2000) Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments--a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* ; 108 ; 103-112.

Rickard D. and Morse J.W. (2005) Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* ; 97 ; 141-197.

Rocher V. (2003) Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France.

Rönnback P., Aström M. and Gustafsson J.-P. (2008) Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden. *Applied Geochemistry* ; 23 ; 1862-1880.

Ruttenberg K.C. (1992) Development of a Sequential Extraction Method for Different Forms of Phosphorus in Marine Sediments. *Limnology and Oceanography* ; 37 ; 1460-1482.

Saliot A. (1994) Biogéochimie Organique Marine. In: Cours d'océanographie européens, 20, pp. 1-197. OCEANIS, séries de documents océanographiques, Paris, France.

Salminen J.M., Tuomi P.M., Suortti A.-M. and Jørgensen K.S. (2004) Potential for Aerobic and Anaerobic Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Boreal Subsurface. *Biodegradation* ; 15 ; 29-39.

Sanctorum H., Elskens M., Leermakers M., Charriau A., Gao Y., Goscinny S., Windal I., De Cooman W., Detemmerman L., Goeyens L. and Baeyens W. (en préparation) Risk assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in sediments from the Upper Scheldt and Yser rivers (France and Belgium) and comparison with other pollutants.

Sanctorum H., Windal I., Hanot V., Goeyens L. and Baeyens W. (2007) Dioxin and Dioxin-Like Activity in Sediments of the Belgian Coastal Area (Southern North Sea). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* ; 52 ; 317-325.

Saulnier I. and Mucci A. (2000) Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* ; 15 ; 191-210.

Scally S., Davison W. and Zhang H. (2003) In Situ Measurements of Dissociation Kinetics and Labilities of Metal Complexes in Solution Using DGT. *Environmental Science and Technology* ; 37 ; 1379-1384.

Scarlett A., Galloway T. and Rowland S. (2007) Chronic toxicity of unresolved complex mixtures (UCM) of hydrocarbons in marine sediments. *Journal of Soils and Sediments* ; 7 ; 200-206.

Schimmerling P., Sisson J.-C. and Zaïdi A. (1998) Pratique des plans d'expériences. Lavoisier Tec et Doc, Paris, France.

Schwarzenbach G. and Fischer A. (1960) Die Acidität der Sulfane und die Zusammensetzung wässeriger Polysulfidlösungen. *Helvetica Chimica Acta* ; 43 ; 1365-1390.

Scott G.R. and Sloman K.A. (2004) The effects of environmental pollutants on complex fish behaviour: integrating behavioural and physiological indicators of toxicity. *Aquatic Toxicology* ; 68 ; 369-392.

Sebastia J. (2004) Prise en compte de la réactivité de différentes fractions des matières organiques du sol dans la prévision de la spéciation des métaux : cas du cuivre. Thèse de Doctorat, Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, AgroParisTech, France.

Serrano A., Gallego M., Gonzalez J.L. and Tejada M. (2008) Natural attenuation of diesel aliphatic hydrocarbons in contaminated agricultural soil. *Environmental Pollution* ; 151 ; 494-502.

Shea D. and Helz G.R. (1988) The solubility of copper in sulfidic waters: Sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 52 ; 1815-1825.

Shimada T. and Fujii-Kuriyama Y. (2004) Metabolic activation of polycyclic aromatic hydrocarbons to carcinogens by cytochromes P450 1A1 and1B1. *Cancer Science* ; 95 ; 1-6.

Sigg L., Stumm W. and Behra P. (1992) Chimie des eaux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, France.

Silliman J.E., Meyers P.A., Ostrom P.H., Ostrom N.E. and Eadie B.J. (2000) Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. *Organic Geochemistry* ; 31 ; 1133-1142.

Simoneit B.R.T. (1985) Application of Molecular Marker Analysis to Vehicular Exhaust for Source Reconciliations. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* ; 22 ; 203-232.

Skrabal S.A., Donat J.R. and Burdige D.J. (2000) Pore water distributions of dissolved copper and copper-complexing ligands in estuarine and coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 64 ; 1843-1857.

Smith R.M., Martell A.E. and Motekaitis R.J. (2003) NIST crititically selected stability constants of metal complexes database. NIST standard reference database 46, version 7.0. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Etats-Unis.

Soclo H.H., Garrigues P. and Ewald M. (2000) Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. *Marine Pollution Bulletin* ; 40 ; 387-396.

Stigliani W.M. (1991) Chemical Time Bombs: Definition, concepts and examples. Executive Report 16. International Institute for Applied Systems Analysis, Luxembourg.

Stronkhorst J. and van Hattum B. (2003) Contaminants of Concern in Dutch Marine Harbor Sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* ; 45 ; 306-316.

Sumpter J.P. (2005) Endocrine Disrupters in the Aquatic Environment: An Overview. *Acta hydrochimica et hydrobiologica* ; 33 ; 9-16.

Sundby B., Gobeil C., Silverberg N. and Mucci A. (1992) The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography* ; 37 ; 1129-1145.

Swartz R.C. (1999) Consensus sediment quality guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbon mixture. *Environmental Toxicology and Chemistry* ; 18 ; 780-787.

Tronczynski J., Munschy C., Héas-Moisan K., Guiot N. and Truquet I. (2005) Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins. Méthodes d'analyse en milieu marin, Editions IFREMER, Plouzané, France.

Tronczynski J., Munschy C. and Moisan K. (2006) Organic contaminants that leave traces. Sources, transport and fate. GIP Seine-Aval, Editions Quæ, Versailles, France.

Unsworth E.R., Warnken K.W., Zhang H., Davison W., Black F., Buffle J., Cao J., Cleven R., Galceran J., Gunkel P., Kalis E., Kistler D., van Leeuwen H.P., Martin M., Noel S., Nur Y., Odzak N., Puy J., van Riemsdijk W., Sigg L., Temminghoff E., Tercier-Waeber M.-L., Toepperwien S., Town R.M., Weng L. and Xue H. (2006) Model Predictions of Metal Speciation in Freshwaters Compared to Measurements by In Situ Techniques. *Environmental Science and Technology* ; 40 ; 1942-1949.

Ure A.M. and Davidson C.M. (2002) Chemical Speciation in the Environment. Blackwell Publishing, Oxford, Royaume-Uni.

USEPA. (1993) Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA/600/R-93/089. United States Environmental Protection Agency (USEPA), Office of Research and Development, Washington DC, Etats-Unis.

USEPA. (1998) MINTEQA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems: user manual supplement for version 4.0.

USEPA. (2003) Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. EPA/600/R-02/013.

van den Berg G.A., Gustav Loch J.P., van der Heijdt L.M. and Zwolsman J.J.G. (1999) Mobilisation of Heavy Metals in Contaminated Sediments in the River Meuse, The Netherlands. *Water, Air, and Soil Pollution* ; 116 ; 567-586.

van den Berg G.A., Meijers G.G.A., van der Heijdt L.M. and Zwolsman J.J.G. (2001) Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Research* ; 35 ; 1979-1986.

Van Metre P.C. and Mahler B.J. (2005) Trends in Hydrophobic Organic Contaminants in Urban and Reference Lake Sediments across the United States, 1970-2001. *Environmental Science and Technology* ; 39 ; 5567-5574.

Van Metre P.C., Mahler B.J. and Furlong E.T. (2000) Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature. *Environmental Science and Technology* ; 34 ; 4064-4070.

van Schaik J.J. (2008) Binding of metals to macromolecular organic acids in natural waters. Does Organic Matter ? Thèse de Doctorat, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Suède.

Van Zoest R. and Van Eck G. (1993) Behaviour of selected PCBs, PAHs and gamma-HCH in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands. *Aquatic Ecology* ; 27 ; 301-308.

Vandecasteele J.P. (2005) Microbiologie pétrolière. Concepts, Implications environnementales, Applications industrielles. IFP Publications, Paris, France.

Vane C.H., Harrison I. and Kim A.W. (2007) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, U.K. *Science of The Total Environment* ; 374 ; 112-126.

Vignati D. (2004) Trace metal partitioning in freshwater as a function of environmental variables and its implications for metal bioavailability. Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Université de Genève, Suisse.

Viguri J., Verde J. and Irabien A. (2002) Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Santander Bay, Northern Spain. *Chemosphere* ; 48 ; 157-165.

Wakeham S.G., Schaffner C. and Giger W. (1980) Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* ; 44 ; 415-429.

Wang X.-C., Zhang Y.-X. and Chen R.F. (2001) Distribution and Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Different Size Fractions in Sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* ; 42 ; 1139-1149.

Wang Z., Fingas M. and Page D.S. (1999) Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* ; 843 ; 369-411.

Warren N., Allan I.J., Carter J.E., House W.A. and Parker A. (2003) Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments-a review. *Applied Geochemistry* ; 18 ; 159-194.

Wartel M., Skiker M., Auger Y. and Boughriet A. (1990) Interaction of manganese(II) with carbonates in seawater: Assessment of the solubility product of $MnCO_3$ and Mn distribution coefficient between the liquid phase and $CaCO_3$ Particles. *Marine Chemistry* ; 29 ; 99-117.

Warwick R.M. (2001) Evidence for the Effects of Metal Contamination on the Intertidal Macrobenthic Assemblages of the Fal Estuary. *Marine Pollution Bulletin* ; 42 ; 145-148.

Wenning R.J. (2005) Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments: Proceedings from the Pellston Workshop on Use of Sediment Quality Guidelines and Related Tools for the Assessment of Contaminated Sediments, 18-22 August 2002, Fairmont, Montana, USA. SETAC Society.

White P.A. (2002) The genotoxicity of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* ; 515 ; 85-98.

Woodruff S.L., House W.A., Callow M.E. and Leadbeater B.S.C. (1999) The effects of a developing biofilm on chemical changes across the sediment-water interface in a freshwater environment. *International Review of Hydrobiology* ; 84 ; 509-532.

Wu Y., Zhang J., Mi T.-Z. and Li B. (2001) Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry* ; 76 ; 1-15.

Yamaguchi S., Miura C., Ito A., Agusa T., Iwata H., Tanabe S., Tuyen B.C. and Miura T. (2007) Effects of lead, molybdenum, rubidium, arsenic and organochlorines on spermatogenesis in fish: Monitoring at Mekong Delta area and in vitro experiment. *Aquatic Toxicology* ; 83 ; 43-51.

Yang Z., Feng J., Niu J. and Shen Z. (2008) Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension. *Environmental Pollution* ; 155 ; 366-374.

Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D. and Sylvestre S. (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* ; 33 ; 489-515.

Zhang X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q. and Liu S.Z. (2005) Source Diagnostics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Species Ratios: A Multimedia Approach. *Environmental Science and Technology* ; 39 ; 9109-9114.

Zhu Y., Liu H., Cheng H., Xi Z., Liu X. and Xu X. (2005) The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing. *Organic Geochemistry* ; 36 ; 475-483.

Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L. and Calmano W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of The Total Environment* ; 266 ; 195-202.

ANNEXES

Figure A1. Evolutions en fonction de la profondeur du potentiel Eh (en mV par rapport à Ag/AgCl), du pH, du carbone organique dissous (COD, en $mg.L^{-1}$), de l'alcalinité (en $mmol.L^{-1}$), des concentrations en sulfates (en $mmol.L^{-1}$) et en sulfures (en $\mu mol.L^{-1}$) et de l'oxygène dissous en ($mg.L^{-1}$, échelle des ordonnées en mm) dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …… 204

Tableau A1. Coordonnées géographiques des points de prélèvements de carottes sédimentaires et de sédiments superficiels ainsi que les points de référence (Agence de l'Eau Artois-Picardie et VMM) dans le cas des sédiments de l'Yser …… 205

Tableaux A2 à A7. Tableaux de valeurs des concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques et en *n*-alcanes dans les sédiments de l'Espierre, d'Helkijn, de Wervik, de la Canche et de l'Yser …… 206

Tableau A8. Evolutions en fonction de la profondeur du pH, du carbone organique dissous (COD), de l'alcalinité et des concentrations en ions chlorures, phosphates, sulfates, sulfures et nitrates dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …… 212

Tableau A9. Concentrations en éléments traces métalliques et en éléments majeurs dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik …… 213

Figure A2. Spéciations (en %) obtenues pour le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (NICA-Donnan 1) ou en doublant cette quantité (NICA-Donnan 2) …… 214

Figure A3. Spéciations (en %) obtenues pour le plomb, le zinc, le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (NICA-Donnan 1) ou en doublant cette quantité (NICA-Donnan 2) …… 215

Figure A4. Spéciations (en %) obtenues pour le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (SHM 1) ou en doublant cette quantité (SHM 2)…… 216

Figure A5. Spéciations (en %) obtenues pour le plomb, le zinc, le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (SHM 1) ou en doublant cette quantité (SHM 2) …… 217

Tableau A10. Valeurs du produit de solubilité (Ks) pour les différents minéraux étudiés …… 218

Article. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and *n*-alkanes in sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment …… 219

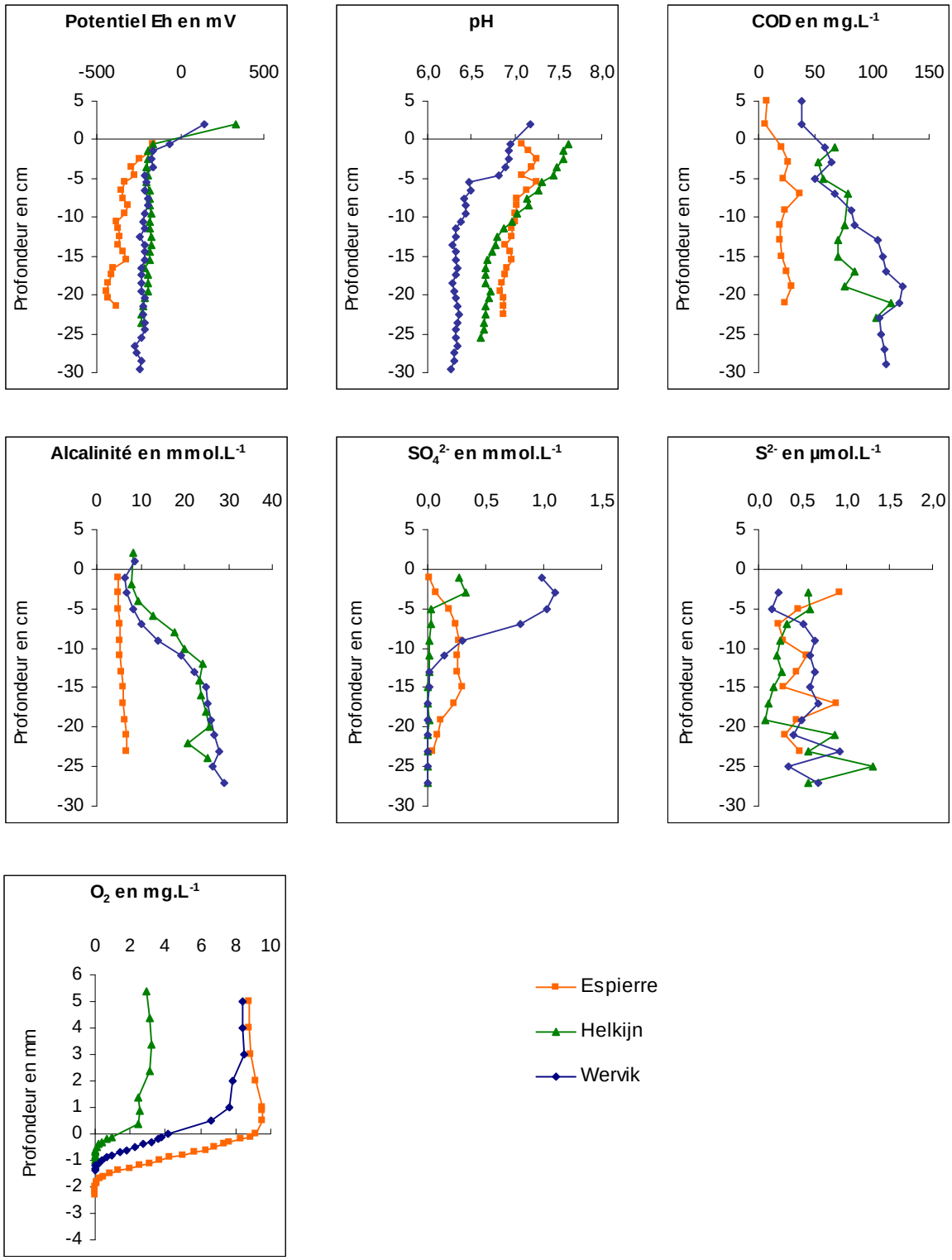

Figure A1 : *Evolutions en fonction de la profondeur du potentiel Eh (en mV par rapport à Ag/AgCl), du pH, du carbone organique dissous (COD, en mg.L^{-1}), de l'alcalinité (en mmol.L^{-1}), des concentrations en sulfates (en mmol.L^{-1}) et en sulfures (en µmol.L^{-1}) et de l'oxygène dissous en (mg.L^{-1}, échelle des ordonnées en mm) dans les eaux interstitielles des sites de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Tableau A1 *: Coordonnées géographiques des points de prélèvements de carottes sédimentaires et de sédiments superficiels ainsi que les points de référence (Agence de l'Eau Artois-Picardie et VMM) dans le cas des sédiments de l'Yser.*

Carottes sédimentaires	Coordonnées GPS	
	Nord	Est
Espierre (canal de l'Espierre)	50°42'55''	03°21'35''
Helkijn (canal de l'Escaut)	50°43'07''	03°21'55''
Wervik (canal de la Lys)	50°46'26''	03°02'18''

Sédiments superficiels de la Canche	pK (km)	Coordonnées GPS	
		Nord	Est
Rivière	0,0	50°29'25''	01°43'26''
	2,5	50°29'30''	01°41'46''
	5,5	50°30'06''	01°40'52''
	7,7	50°30'36''	01°38'36''
Rive droite de l'estuaire	8,9	50°31'96	01°37'93''
	9,3	50°31'11''	01°37'74''
	9,6	50°31'20''	01°37'51''
	10,1	50°31'42''	01°37'31''
	10,8	50°31'73''	01°36'92''
	11,5	50°23'02''	01°36'57''
	11,8	50°32'14''	01°36'37''
	12,1	50°32'31''	01°36'17''
	12,4	50°32'32''	01°35'92''
Rive gauche de l'estuaire	8,1	50°30'38''	01°38'15''
	8,4	50°30'74''	01°38'10''
	9,0	50°30'94''	01°37'87''
	9,1	50°30'95''	01°37'76''
	10,6	50°31'57''	01°36'97''
	10,8	50°31'66''	01°36'82''
	10,9	50°31'74''	01°36'71''
	11,6	50°31'97''	01°36'24''
	12,3	50°32'16''	01°35'72''

Sédiments superficiels de l'Yser	Référence de la station	pK (km)	Coordonnées GPS	
			Nord	Est
La Cloche	AE89100	0	50°52''55''	02°24'40''
Bambecque	917000	15	50°54'00''	02°34'40''
Poperinge	916000	20	50°55'05''	02°37'20''
Alveringem	914000	25	50°56'30''	02°10'20''
Lo-Reninge	913000	29	50°56'60''	02°43'15''
Lo-Reninge	912000	33	50°57'30''	02°46'50''
Diksmuide	911000	36	50°58'55''	02°48'25''
Diksmuide	910550	43	51°01'50''	02°51'15''
Diksmuide	910500	49	51°04'35''	02°50'15''
Nieuwport	91000	58	51°07'35''	02°48'05''

Tableau A2 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en hydrocarbures aromatiques polycyliques et en n-alcanes en fonction de la profondeur dans les sédiments de l'Espierre.*

Profondeur cm	-1	-3	-5	-7	-9	-11	-13	-15	-17	-19	-21
C org	2,44	3,34	3,18	3,71	2,81	2,54	3,66	3,73	4,71	4,53	4,21
< 63	55,0	55,2	60,4	65,0	55,7	54,2	56,1	67,5	69,8	63,5	51,4
N	2,64	2,48	3,29	3,37	3,44	3,31	3,91	5,26	6,03	4,20	3,36
Acy	0,36	0,31	0,49	0,43	0,42	0,40	0,51	0,92	0,68	0,55	0,34
Ace	1,63	1,52	2,76	2,57	2,42	2,77	3,48	6,12	5,30	4,35	3,45
F	2,50	2,24	3,81	3,41	2,90	2,98	3,87	8,72	5,98	4,52	3,34
P	4,16	3,78	4,91	5,34	5,19	5,68	7,26	10,94	10,13	6,40	4,17
A	2,19	2,09	2,65	2,91	2,79	3,12	4,01	5,39	5,41	3,60	2,89
Fl	9,51	8,94	11,88	12,43	9,86	12,10	14,18	18,63	18,39	15,21	14,11
Pyr	6,41	5,99	7,66	8,89	6,43	8,62	11,29	14,04	15,67	11,07	10,27
BaA	2,97	2,67	3,68	4,07	3,14	3,77	4,96	6,33	6,68	4,66	3,99
Chrys	3,06	2,40	3,25	3,83	3,30	3,32	4,07	5,72	5,29	4,06	3,73
BbF	3,07	2,35	3,66	3,68	3,16	3,32	4,09	5,07	4,84	4,18	3,45
BkF	1,15	0,88	1,31	1,35	1,15	1,20	1,69	1,46	2,23	5,08	1,28
BaP	2,38	2,14	2,85	3,03	2,48	2,61	3,60	3,81	4,75	3,37	2,89
IdP	1,27	0,94	1,42	1,44	1,38	1,07	1,45	1,53	1,80	1,49	1,28
DaA	0,29	0,16	0,37	0,36	0,37	0,26	0,40	0,47	0,43	0,42	0,36
BPer	1,10	0,88	1,21	1,28	1,20	0,93	1,23	1,35	1,54	1,28	1,09
Total	44,68	39,75	55,18	58,40	49,61	55,47	69,98	95,76	95,13	74,42	59,97
C12	0,07	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,08
C13	0,34	0,07	0,07	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,07	0,07	0,09
C14	0,12	0,11	0,11	0,12	0,10	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,11
C15	0,14	0,13	0,13	0,13	0,12	0,09	0,08	0,08	0,09	0,09	0,12
C16	0,16	0,14	0,14	0,15	0,14	0,10	0,10	0,09	0,11	0,11	0,13
C17	0,41	0,39	0,52	0,43	0,32	0,25	0,23	0,30	0,25	0,28	0,29
C18	0,07	0,04	0,01	0,01	0,05	0,01	0,07	0,01	0,01	0,39	0,02
phy	0,49	0,47	0,64	0,44	0,36	0,25	0,42	0,39	0,31	-	0,33
C19	0,15	0,14	0,11	0,14	0,14	0,10	0,10	0,08	0,11	0,10	0,13
C20	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,01	0,01	0,05	0,01	0,03
C21	0,14	0,13	0,15	0,14	0,15	0,13	0,14	0,14	0,13	0,15	0,13
C22	0,09	0,09	0,15	0,10	0,23	0,18	0,20	0,19	0,17	0,22	0,23
C23	0,16	0,15	0,17	0,17	0,18	0,16	-	0,16	0,19	0,17	0,17
C27	0,51	0,43	0,42	0,41	0,88	0,49	0,39	0,34	0,32	0,36	0,42
C28	0,14	0,13	0,12	0,12	0,17	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09	0,12
C29	1,10	0,98	0,90	0,94	1,67	0,11	0,81	0,67	0,68	0,73	0,88
C30	0,14	0,37	0,34	0,40	0,15	0,21	0,33	0,31	0,31	0,35	0,13
C31	0,34	0,33	0,35	0,30	0,37	0,29	0,29	0,25	0,27	0,31	0,26
C32	0,03	0,03	0,05	0,04	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,03
C33	0,17	0,17	0,12	0,15	0,18	0,09	0,11	0,10	0,08	0,10	0,12
C34	0,06	0,04	0,03	0,05	0,07	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05
Total	4,86	4,43	4,60	4,41	5,47	2,84	3,65	3,49	3,46	3,77	3,87

Tableau A3 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en hydrocarbures aromatiques polycyliques et en n-alcanes en fonction de la profondeur dans les sédiments d'Helkijn.*

Profondeur cm	-1	-3	-5	-7	-9	-11	-13	-15	-17	-19	-21	-23
C org %	2,06	1,83	2,24	1,44	1,43	1,78	2,42	2,49	3,77	2,87	1,93	2,32
< 63	83,9	78,4	79,9	85,4	58,0	60,2	76,5	80,8	74,0	65,9	81,1	88,7
N	0,53	0,56	0,41	0,42	0,43	0,75	0,38	0,42	0,37	0,32	0,80	0,54
Acy	0,15	0,14	0,07	0,06	0,12	0,15	0,05	0,09	0,10	0,07	0,09	0,09
Ace	1,19	0,93	0,50	0,43	0,70	0,89	0,33	0,67	0,66	0,43	0,58	0,59
F	1,46	1,17	0,64	0,54	0,88	1,04	0,42	0,88	0,88	0,58	0,75	0,76
P	0,82	0,78	0,57	0,62	0,54	0,76	0,69	0,74	0,61	0,57	0,95	0,93
A	0,30	0,30	0,21	0,22	0,21	0,26	0,24	0,27	0,23	0,21	0,37	0,33
Fl	1,16	1,08	0,79	0,83	0,78	1,01	1,00	1,09	0,94	0,86	1,41	1,22
Pyr	0,81	0,77	0,55	0,57	0,55	0,62	0,64	0,71	0,60	0,52	0,79	0,76
BaA	0,45	0,43	0,32	0,32	0,35	0,40	0,37	0,45	0,39	0,34	0,57	0,45
Chrys	0,44	0,42	0,32	0,33	0,34	0,49	0,39	0,46	0,41	0,35	0,63	0,43
BbF	0,32	0,32	0,25	0,26	0,27	0,24	0,23	0,29	0,26	0,23	0,36	0,27
BkF	0,07	0,08	0,06	0,06	0,07	0,06	0,05	0,07	0,05	0,05	0,08	0,06
BaP	0,22	0,21	0,16	0,16	0,18	0,17	0,13	0,19	0,16	0,14	0,23	0,16
IdP	0,16	0,16	0,12	0,12	0,13	0,16	0,12	0,14	0,12	0,10	0,15	0,13
DaA	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
BPer	0,14	0,13	0,10	0,10	0,11	0,14	0,10	0,12	0,10	0,08	0,13	0,11
Total	8,25	7,52	5,09	5,08	5,71	7,20	5,18	6,61	5,91	4,87	7,94	6,86
C12	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04	0,05	0,03	0,02	0,07	0,07
C13	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,05	0,04	0,09	0,08
C14	0,11	0,13	0,12	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,14	0,11
C15	0,12	0,15	0,12	0,12	0,11	0,09	0,13	0,13	0,14	0,13	0,16	0,13
C16	0,19	0,18	0,17	0,16	0,14	0,13	0,14	0,14	0,15	0,14	0,18	0,14
C17	0,62	0,80	0,65	0,58	0,42	0,42	0,52	0,54	0,58	0,58	0,75	0,55
C18	0,10	0,09	0,07	0,06	0,08	0,06	0,06	0,07	0,06	0,06	0,05	0,04
phy	0,36	0,33	0,31	0,37	0,29	0,37	0,55	0,58	0,56	0,48	0,44	0,35
C19	0,20	0,17	0,13	0,13	0,11	0,10	0,11	0,12	0,11	0,09	0,11	0,10
C20	0,15	0,15	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	0,10	0,10	0,09	0,10	0,08
C21	0,25	0,27	0,19	0,19	0,17	0,15	0,17	0,17	0,15	0,13	0,17	0,14
C22	0,17	0,18	0,14	0,13	0,12	0,12	0,13	0,15	0,12	0,11	0,13	0,10
C23	0,28	0,37	0,28	0,28	0,24	0,22	0,22	0,24	0,20	0,17	0,23	0,20
C24	0,25	0,26	0,20	0,22	0,16	0,15	0,17	0,17	0,14	0,12	0,16	0,15
C25	0,61	0,91	0,45	0,43	0,37	0,34	0,29	0,30	0,24	0,21	0,36	0,29
C26	0,28	0,31	0,27	0,23	0,23	0,21	0,22	0,26	0,22	0,18	0,13	0,20
C27	1,59	1,80	1,40	1,27	1,11	0,91	0,73	0,75	0,66	0,59	1,02	0,79
C28	0,36	0,39	0,32	0,31	0,25	0,22	0,20	0,22	0,19	0,16	0,23	0,20
C29	2,69	3,06	2,01	2,18	1,77	1,36	1,14	1,17	1,07	1,06	1,85	1,24
C30	0,99	1,07	0,92	0,86	0,56	0,60	0,55	0,64	0,56	0,46	0,76	0,69
C31	1,20	1,28	1,33	1,11	1,01	0,83	0,74	0,76	0,74	0,67	0,95	0,83
C32	1,27	1,24	1,05	1,01	0,16	0,14	0,14	0,14	0,14	0,10	0,13	0,11
C33	0,44	0,32	0,38	0,35	0,30	0,27	0,26	0,29	0,33	0,19	0,37	0,28
C34	0,12	0,09	0,11	0,08	0,13	0,11	0,09	0,05	0,09	0,08	0,10	0,06
Total	12,47	13,70	10,86	10,38	8,06	7,09	6,88	7,20	6,72	5,96	8,69	6,94

Tableau A4 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en hydrocarbures aromatiques polycyliques et en n-alcanes en fonction de la profondeur dans les sédiments de Wervik.*

Profon-deur cm	-1	-3	-5	-7	-9	-11	-13	-15	-17	-19	-21	-23	-25	-27
C org	2,06	1,83	2,24	1,44	1,43	1,78	2,42	2,49	3,77	2,87	1,93	2,32	2,98	3,30
< 63	84,8	89,6	77,2	74,3	56,7	63,9	73,4	73,0	78,9	79,2	89,0	86,7	76,2	81,7
N	0,68	0,88	0,80	0,59	0,40	0,47	0,58	0,60	0,61	0,52	0,74	0,88	0,74	0,58
Acy	0,05	0,09	0,05	0,05	0,03	0,04	0,06	0,07	0,03	0,08	0,04	0,09	0,06	0,04
Ace	0,56	0,40	0,44	0,45	0,40	0,48	0,59	0,67	0,26	0,68	0,43	0,71	0,82	0,64
F	0,82	0,62	0,66	0,67	0,55	0,68	0,88	1,02	0,44	1,03	0,68	1,05	1,23	1,07
P	1,15	1,26	1,07	0,88	0,72	0,87	1,02	0,98	1,08	0,95	1,31	1,35	1,16	1,13
A	0,30	0,39	0,31	0,25	0,18	0,23	0,28	0,28	0,30	0,24	0,34	0,38	0,30	0,28
Fl	1,68	1,87	1,70	1,64	1,18	1,26	1,63	1,57	1,65	1,38	1,93	1,92	1,73	1,69
Pyr	1,28	1,49	1,30	1,15	0,90	1,03	1,29	1,25	1,34	1,10	1,54	1,63	1,48	1,29
BaA	0,57	0,71	0,59	0,48	0,40	0,44	0,59	0,55	0,62	0,53	0,79	0,80	0,67	0,66
Chrys	0,89	1,12	0,93	0,72	0,61	0,69	0,88	0,84	0,90	0,84	1,22	1,20	1,01	1,07
BbF	0,73	0,76	0,63	0,53	0,39	0,43	0,60	0,62	0,60	0,50	0,67	0,66	0,58	0,71
BkF	0,14	0,16	0,11	0,10	0,08	0,08	0,14	0,12	0,11	0,12	0,13	0,12	0,11	0,11
BaP	0,35	0,32	0,29	0,26	0,18	0,19	0,28	0,28	0,27	0,23	0,32	0,32	0,27	0,30
IdP	0,30	0,32	0,25	0,21	0,16	0,18	0,26	0,25	0,24	0,23	0,32	0,30	0,25	0,32
DaA	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,06	0,05	0,05	0,02	0,04	0,04	0,05	0,03
BPer	0,29	0,27	0,22	0,19	0,15	0,16	0,23	0,22	0,21	0,21	0,27	0,26	0,22	0,29
Total	9,84	10,69	9,39	8,22	6,38	7,28	9,36	9,36	8,72	8,66	10,77	11,69	10,69	10,20
C12	0,12	0,10	0,08	0,08	0,10	0,08	0,06	0,06	0,05	0,03	0,06	0,10	0,04	0,04
C13	0,17	0,11	0,09	0,09	0,11	0,09	0,76	0,08	0,08	0,06	0,12	0,14	0,07	0,08
C14	0,31	0,17	0,17	0,16	0,17	0,15	0,14	0,16	0,15	0,15	0,23	0,24	0,15	0,15
C15	0,32	0,16	0,12	0,16	0,16	0,14	0,15	0,15	0,15	0,18	0,28	0,23	0,15	0,15
C16	0,37	0,06	0,04	0,06	0,05	0,04	0,16	0,04	0,04	0,16	0,23	0,21	0,12	0,08
C17	1,68	1,90	1,53	0,98	0,77	0,78	0,82	0,77	0,78	1,14	1,34	1,18	0,95	1,00
C18	0,27	0,08	0,06	0,07	0,07	0,08	0,10	0,06	0,07	0,08	0,11	0,09	0,06	0,07
phy	0,69	0,45	0,50	0,49	0,48	0,53	0,56	0,53	0,54	0,50	0,59	0,63	0,57	0,60
C19	0,25	0,05	0,06	0,12	0,13	0,12	0,15	0,11	0,11	0,13	0,17	0,14	0,11	0,12
C20	0,17	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04
C21	0,52	0,20	0,20	0,19	0,21	0,20	0,26	0,19	0,21	0,22	0,28	0,25	0,20	0,22
C22	0,57	0,23	0,21	0,19	0,16	0,19	0,25	0,21	0,22	0,24	0,33	0,29	0,21	0,22
C23	1,05	0,48	0,49	0,39	0,40	0,41	0,45	0,41	0,44	0,49	0,62	0,59	0,43	0,50
C24	0,97	0,45	0,46	0,34	0,33	0,34	0,35	0,36	0,39	0,44	0,59	0,55	0,38	0,42
C25	1,54	0,81	0,85	0,59	0,64	0,62	0,59	0,60	0,67	0,77	0,87	0,84	0,64	0,74
C26	1,36	0,74	0,77	0,54	0,54	0,55	0,55	0,57	0,59	0,68	0,87	0,84	0,62	0,57
C27	3,48	2,17	2,15	1,72	1,76	1,65	1,50	1,57	1,85	2,07	1,97	2,11	1,81	2,13
C28	1,29	0,75	0,75	0,58	0,60	0,58	0,56	0,62	0,65	0,72	0,85	0,84	0,63	0,75
C29	6,12	3,48	3,40	3,23	3,25	3,10	2,76	3,08	3,45	3,83	3,61	4,05	3,53	4,52
C30	1,73	1,27	1,19	0,93	0,94	0,90	0,89	0,98	1,03	1,01	1,20	1,28	0,96	1,08
C31	4,51	2,65	2,90	2,62	2,57	2,47	2,35	2,52	2,67	2,74	2,79	2,82	2,21	2,51
C32	0,98	0,64	0,46	0,48	0,43	0,44	0,48	0,51	0,51	0,53	0,59	0,58	0,42	0,41
C33	0,43	0,31	0,29	0,20	0,19	0,23	0,24	0,25	0,27	0,22	0,25	0,24	0,17	0,25
C34	0,51	0,34	0,42	0,34	0,55	0,30	0,28	0,34	0,33	0,30	0,31	0,33	0,22	0,29
Total	29,40	17,62	17,21	14,59	14,64	14,03	14,48	14,22	15,29	16,74	18,33	18,62	14,67	16,93

Tableau A5 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en hydrocarbures aromatiques polycyliques en fonction du point kilométrique (pK en km) dans les sédiments superficiels de la Canche.*

	Canche – fleuve				Rive droite de l'estuaire de la Canche									Rive gauche de l'estuaire de la Canche								
pk	0,0	2,5	5,5	7,7	8,9	9,3	9,6	10,1	10,8	11,5	11,8	12,1	12,4	8,1	8,4	9,0	9,1	10,6	10,8	10,9	11,6	12,3
Corg	1,43	1,36	1,36	0,91	1,46	2,83	3,53	3,06	2,01	2,19	2,42	3,49	1,31	3,36	2,88	1,59	2,06	3,13	0,78	0,81	2,27	2,35
< 63	68,6	54,2	54,8	45,2	39,3	74,1	64,7	76,5	54,8	58,2	67,1	66,0	66,4	69,7	72,5	34,1	61,5	36,2	44,9	31,1	66,6	63,8
N	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acy	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
Ace	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
F	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
P	0,12	0,14	0,61	0,05	0,07	0,05	0,10	0,06	0,04	0,04	0,09	0,07	0,09	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,13	0,06	0,10
A	0,03	0,04	0,17	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,06
Fl	0,21	0,25	1,35	0,12	0,12	0,11	0,16	0,11	0,08	0,07	0,13	0,10	0,13	0,23	0,18	0,15	0,18	0,15	0,15	0,22	0,08	0,17
Pyr	0,17	0,20	1,02	0,09	0,09	0,08	0,12	0,07	0,05	0,04	0,09	0,07	0,09	0,15	0,12	0,10	0,12	0,10	0,10	0,16	0,06	0,11
BaA	0,11	0,13	0,57	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,02	0,02	0,05	0,04	0,05	0,10	0,08	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,03	0,06
Chrys	0,11	0,13	0,53	0,06	0,04	0,04	0,06	0,04	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05	0,11	0,09	0,07	0,08	0,07	0,06	0,08	0,03	0,07
BbF	0,10	0,13	0,32	0,05	0,04	0,05	0,06	0,05	0,03	0,02	0,05	0,04	0,04	0,08	0,08	0,06	0,08	0,06	0,06	0,07	0,03	0,05
BkF	0,02	0,03	0,08	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
BaP	0,06	0,09	0,24	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,02	0,04
IdP	0,05	0,06	0,17	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
DaA	0,01	0,02	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
BPer	0,04	0,06	0,15	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05
Total	1,09	1,32	5,37	0,55	0,54	0,50	0,75	0,51	0,37	0,31	0,74	0,58	0,69	1,01	0,88	0,69	0,87	0,74	0,73	1,00	0,50	0,83

Tableau A6 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en n-alcanes en fonction du point kilométrique (pK en km) dans les sédiments superficiels de la Canche.*

	Canche – fleuve				Rive droite de l'estuaire de la Canche									Rive gauche de l'estuaire de la Canche								
pk	0,0	2,5	5,5	7,7	8,9	9,3	9,6	10,1	10,8	11,5	11,8	12,1	12,4	8,1	8,4	9,0	9,1	10,6	10,8	10,9	11,6	12,3
C12	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C13	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C14	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03	0,01	0,02	0,05	0,01	0,12	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03
C15	0,02	0,01	0,04	0,04	0,02	0,06	0,04	0,09	0,03	0,04	0,07	0,21	0,18	0,16	0,17	0,07	0,40	0,11	0,07	0,03	0,15	0,12
C16	0,02	0,01	0,04	0,07	0,01	0,11	0,07	0,08	0,05	0,02	0,06	0,15	0,05	0,09	0,11	0,04	0,27	0,05	0,05	0,03	0,05	0,10
C17	0,36	0,10	0,18	0,40	0,15	0,33	0,27	0,30	0,25	0,22	0,18	0,12	0,34	1,01	0,46	0,30	0,76	0,09	0,17	0,04	0,42	0,16
C18	0,04	0,04	0,07	0,13	0,05	0,10	0,07	0,06	0,06	0,04	0,06	0,07	0,05	0,08	0,11	0,04	0,32	0,05	0,04	0,03	0,03	0,06
phy	0,06	0,05	0,05	0,13	0,10	0,17	0,13	0,14	0,14	0,10	0,24	0,16	0,25	0,16	0,17	0,10	0,27	0,12	0,04	0,07	0,10	0,10
C19	0,07	0,07	0,09	0,11	0,08	0,15	0,14	0,13	0,17	0,13	0,16	0,17	0,08	0,12	0,18	0,07	0,23	0,08	0,06	0,05	0,07	0,10
C20	0,07	0,07	0,10	0,14	0,11	0,18	0,14	0,14	0,12	0,13	0,16	0,15	0,14	0,09	0,12	0,06	0,20	0,08	0,03	0,10	0,13	0,14
C21	0,09	0,10	0,13	0,16	0,10	0,21	0,18	0,15	0,16	0,11	0,17	0,13	0,10	0,21	0,25	0,12	0,31	0,14	0,12	0,06	0,06	0,11
C22	0,05	0,05	0,09	0,12	0,07	0,12	0,08	0,04	0,07	0,06	0,05	0,06	0,08	0,10	0,08	0,05	0,20	0,06	0,05	0,04	0,03	0,06
C23	0,18	0,25	0,23	0,29	0,20	0,48	0,35	0,33	0,25	0,24	0,29	0,30	0,25	0,42	0,42	0,23	0,46	0,29	0,23	0,18	0,15	0,25
C24	0,07	0,09	0,10	0,17	0,09	0,19	0,12	0,04	0,13	0,09	0,12	0,12	0,16	0,15	0,08	0,09	0,29	0,13	0,09	0,07	0,06	0,10
C25	0,30	0,46	0,38	0,47	0,28	0,66	0,53	0,55	0,38	0,35	0,44	0,42	0,36	0,65	0,73	0,35	0,68	0,45	0,34	0,41	0,25	0,35
C26	0,02	0,03	0,03	0,07	0,03	0,07	0,13	0,15	0,14	0,11	0,35	0,12	0,16	0,14	0,18	0,09	0,39	0,14	0,09	0,08	0,06	0,09
C27	0,58	0,01	0,79	0,01	0,48	0,99	0,90	0,86	0,58	0,52	0,19	0,68	0,58	1,01	1,48	0,61	1,14	0,82	0,57	1,66	0,33	0,53
C28	0,10	0,16	0,16	0,18	0,10	0,22	0,17	0,16	0,15	0,11	0,18	0,16	0,16	0,20	0,26	0,12	0,50	0,17	0,11	0,11	0,09	0,12
C29	0,99	1,59	1,58	1,02	0,81	1,61	1,48	1,36	1,04	0,79	1,41	1,15	0,92	1,70	2,51	1,12	2,61	1,45	0,90	1,00	0,52	0,84
C30	0,09	0,02	0,20	0,02	0,10	0,22	0,18	0,18	0,18	0,10	0,20	0,14	0,15	0,22	0,02	0,14	0,04	0,02	0,11	0,06	0,06	0,11
C31	0,62	0,91	0,98	0,67	0,50	1,02	0,80	0,89	0,72	0,49	1,01	0,80	0,64	1,22	1,66	0,78	1,94	0,84	0,58	0,34	0,03	0,60
C32	0,05	0,08	0,12	0,15	0,05	0,13	0,08	0,09	0,09	0,05	0,09	0,09	0,07	0,13	0,21	0,08	0,40	0,09	0,06	0,03	0,00	0,07
C33	0,03	0,03	0,06	0,07	0,05	0,05	0,10	0,11	0,10	0,05	0,11	0,12	0,07	0,05	0,07	0,03	0,06	0,04	0,07	0,03	0,04	0,08
C34	0,04	0,05	0,09	0,17	0,06	0,13	0,08	0,10	0,09	0,05	0,14	0,48	0,07	0,16	0,98	0,15	0,37	0,10	0,06	0,03	0,00	0,09
Total	3,84	4,19	5,58	4,58	3,45	7,20	6,01	5,98	4,92	3,78	5,70	5,84	4,88	8,08	10,32	4,64	12,00	5,35	3,86	4,49	2,66	4,23

Tableau A7 : *Concentrations (en mg.kg^{-1}, poids sec) en hydrocarbures aromatiques polycyliques et en n-alcanes en fonction du point kilométrique (pK en km) dans les sédiments superficiels de l'Yser.*

	0	15	20	25	29	33	36	43	49	58
C org	1,05	1,34	1,47	1,71	1,41	0,99	1,68	1,73	1,50	1,22
< 63	8,9	23,0	27,0	14,0	26,0	28,0	28,0	6,1	32,0	20,0
N	0,00	0,03	0,00	0,00	0,10	0,00	0,08	0,06	0,05	0,05
Acy	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02	0,03	0,03	0,02	0,03
Ace	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	0,02	0,06	0,04	0,04	0,04
F	0,01	0,01	0,01	0,02	0,09	0,04	0,10	0,07	0,06	0,05
P	0,08	0,16	0,07	0,14	0,35	0,12	0,30	0,29	0,34	0,20
A	0,02	0,04	0,01	0,02	0,08	0,04	0,07	0,09	0,15	0,08
Fl	0,17	0,29	0,10	0,21	0,63	0,22	0,17	0,67	0,99	0,36
Pyr	0,11	0,17	0,07	0,13	0,46	0,17	0,36	0,50	0,66	0,28
BaA	0,06	0,12	0,03	0,07	0,21	0,09	0,18	0,29	0,36	0,17
Chrys	0,06	0,11	0,05	0,09	0,31	0,11	0,22	0,32	0,38	0,17
BbF	0,06	0,10	0,06	0,09	0,38	0,12	0,25	0,36	0,41	0,19
BkF	0,03	0,04	0,02	0,03	0,16	0,05	0,09	0,12	0,14	0,09
BaP	0,03	0,06	0,02	0,04	0,14	0,05	0,12	0,19	0,24	0,11
IdP	0,02	0,03	0,02	0,03	0,15	0,05	0,12	0,17	0,16	0,07
DaA	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01	0,02	0,03	0,03	0,01
BPer	0,02	0,02	0,02	0,03	0,13	0,04	0,10	0,13	0,13	0,06
Total	0,69	1,21	0,49	0,93	3,35	1,14	2,25	3,35	4,16	1,93
C12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,95	0,93	0,53	0,44	0,76
C13	0,00	0,00	0,00	0,04	0,10	0,34	0,35	0,18	0,19	0,28
C14	0,01	0,00	0,00	0,08	0,11	0,26	0,29	0,18	0,15	0,21
C15	0,02	0,01	0,03	0,09	0,09	0,16	0,19	0,09	0,10	0,13
C16	0,03	0,03	0,07	0,12	0,02	0,14	0,18	0,02	0,09	0,13
C17	0,06	0,06	0,23	0,32	0,31	0,34	0,44	0,35	0,36	0,40
C18	0,02	0,02	0,08	0,09	0,09	0,10	0,16	0,10	0,11	0,15
phy	0,02	0,02	0,11	0,14	0,20	0,15	0,38	0,27	0,16	0,16
C19	0,02	0,02	0,08	0,09	0,10	0,08	0,28	0,04	0,14	0,13
C20	0,02	0,02	0,06	0,08	0,08	0,04	0,09	0,07	0,05	0,08
C21	0,04	0,03	0,09	0,15	0,14	0,07	0,21	0,13	0,08	0,11
C22	0,02	0,02	0,07	0,09	0,09	0,04	0,10	0,07	0,05	0,08
C23	0,07	0,05	0,18	0,26	0,24	0,16	0,34	0,27	0,16	0,27
C24	0,03	0,03	0,12	0,10	0,13	0,01	0,45	0,13	0,08	0,13
C25	0,26	0,14	0,50	0,64	0,44	0,37	1,03	0,92	0,45	0,54
C26	0,04	0,05	0,20	0,19	0,15	0,12	0,25	0,24	0,13	0,17
C27	1,02	0,53	1,67	2,00	0,73	0,80	1,73	2,53	0,95	1,07
C28	0,11	0,09	0,27	0,29	0,16	0,13	0,31	0,27	0,16	0,24
C29	1,17	0,85	1,96	2,79	1,21	0,95	3,16	2,85	1,47	1,60
C30	0,09	0,06	0,23	0,25	0,22	0,11	0,46	0,40	0,25	0,33
C31	0,89	0,59	1,83	2,48	1,13	0,63	3,08	2,35	1,46	2,19
C32	0,06	0,04	0,13	0,16	0,06	0,02	0,07	0,06	0,04	0,16
C33	0,26	0,19	0,57	0,82	0,37	0,24	1,29	0,87	0,64	1,03
C34	0,06	0,05	0,16	0,24	0,07	0,03	0,17	0,15	0,09	0,12
C35	0,05	0,00	0,12	0,20	0,08	0,04	0,22	0,19	0,13	0,17
Total	4,36	2,92	8,76	11,72	6,41	6,30	16,16	13,26	7,93	10,66

Tableau A8 : *Evolutions en fonction de la profondeur du pH, du carbone organique dissous (COD), de l'alcalinité et des concentrations en ions chlorures, phosphates, sulfates, sulfures et nitrates dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Espierre	**pH**	**COD**	**alcalinité**	**Cl^-**	**PO_4^{3-}**	**SO_4^{2-}**	**S (-II)**	**NO_3^-**
Profondeur		$mg.L^{-1}$			$mmol.L^{-1}$			$\mu mol.L^{-1}$
cm								
-1	7,12	20,8	5,1	1,13	0,06	0,02	-	1,42
-3	7,23	26,7	4,9	1,21	0,09	0,07	0,93	1,21
-5	7,17	21,6	5,1	1,21	0,08	0,18	0,45	0,75
-7	7,08	36,9	5,2	1,49	0,04	0,25	0,22	1,28
-9	7,02	23,6	5,2	1,62	0,05	0,27	0,29	0,61
-11	7,00	19,2	5,4	1,54	0,06	0,26	0,56	0,93
-13	6,94	19,4	5,6	1,60	0,08	0,25	0,43	1,30
-15	6,96	20,8	5,9	1,93	0,09	0,30	0,28	1,31

Helkijn	**pH**	**COD**	**alcalinité**	**Cl^-**	**PO_4^{3-}**	**SO_4^{2-}**	**S (-II)**	**NO_3^-**
Profondeur		$mg.L^{-1}$			$mmol.L^{-1}$			$\mu mol.L^{-1}$
cm								
-1	7,59	67,0	8,1	1,98	0,11	0,27	-	1,24
-3	7,53	52,7	8,7	2,38	0,13	0,33	0,57	5,13
-5	7,39	57,2	11,3	2,37	0,08	0,03	0,58	1,84
-7	7,21	78,7	15,3	2,53	0,07	0,02	0,32	1,44
-9	7,09	-	18,8	2,46	0,10	0,01	0,26	1,34
-11	6,92	75,4	22,1	2,62	0,09	0,01	0,21	2,78
-13	6,79	69,8	23,9	2,18	0,08	0,01	0,27	0,96
-15	6,72	70,6	23,6	2,07	0,03	0,01	0,18	0,68

Wervik	**pH**	**COD**	**alcalinité**	**Cl^-**	**PO_4^{3-}**	**SO_4^{2-}**	**S (-II)**	**NO_3^-**
Profondeur		$mg.L^{-1}$			$mmol.L^{-1}$			$\mu mol.L^{-1}$
cm								
-1	6,95	58,3	6,5	1,68	0,08	0,99	-	0,55
-3	6,92	64,1	6,9	2,10	0,07	1,10	0,23	0,68
-5	6,65	49,9	8,3	2,42	0,05	1,02	0,14	0,26
-7	6,46	67,6	10,2	2,68	0,08	0,81	0,51	0,55
-9	6,44	81,8	14,1	2,88	0,07	0,30	0,65	0,75
-11	6,36	85,0	19,1	3,17	0,10	0,14	0,59	0,75
-13	6,31	105,0	22,1	3,32	0,05	0,01	0,64	1,35
-15	6,32	109,0	25,0	3,18	0,03	0,01	0,59	2,07

Tableau A9 : *Concentrations en éléments traces métalliques et en éléments majeurs dans les eaux interstitielles des carottes sédimentaires de l'Espierre, d'Helkijn et de Wervik.*

Espierre	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**
Profondeur	µg.L^{-1}								mg.L^{-1}			
cm												
-1	0,79	1,09	4,93	1246	503	4,06	9,78	19,6	94	11,8	10,1	26,3
-3	0,80	0,78	3,76	299	326	3,27	8,72	35,0	85	11,7	8,9	32,0
-5	0,79	0,87	2,94	432	511	3,06	8,17	29,5	90	11,9	9,2	39,0
-7	0,72	0,63	2,35	128	516	2,98	7,25	18,5	95	11,4	9,5	42,9
-9	1,06	0,71	5,02	451	557	3,20	12,11	80,7	98	10,7	9,5	43,3
-11	1,19	0,65	3,84	543	535	3,13	11,64	50,4	101	10,9	9,7	44,8
-13	0,81	0,57	2,44	272	456	3,07	8,19	22,7	104	11,2	10,0	47,1
-15	0,80	0,55	2,87	172	430	2,83	8,32	25,8	108	11,3	10,2	48,7

Helkijn	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**
Profondeur	µg.L^{-1}								mg.L^{-1}			
cm												
-1	0,75	2,26	6,97	3114	704	11,05	11,39	21,5	149	15,3	14,3	55,9
-3	0,66	1,26	6,12	1465	632	5,39	10,03	15,7	142	15,1	13,1	58,0
-5	0,75	1,34	4,41	1476	592	4,86	8,71	14,8	153	16,9	13,7	59,9
-7	0,77	2,20	3,59	3029	668	5,35	7,87	14,2	201	18,7	17,2	59,8
-9	0,89	3,72	3,64	4846	878	6,82	8,27	14,1	258	20,7	21,1	59,5
-11	0,93	4,51	4,20	5497	1039	7,26	8,62	15,3	293	21,4	24,6	60,2
-13	0,94	5,41	3,15	5294	974	6,88	7,03	18,4	308	23,2	25,1	57,8
-15	1,00	5,60	3,31	5891	972	6,67	7,49	13,8	315	24,2	24,6	56,8

Wervik	**Cd**	**Co**	**Cu**	**Fe**	**Mn**	**Ni**	**Pb**	**Zn**	**Ca**	**K**	**Mg**	**Na**
Profondeur	µg.L^{-1}								mg.L^{-1}			
cm												
-1	0,86	4,09	4,08	2300	553	18,89	7,77	9,7	162	14,0	15,6	54,4
-3	0,82	3,62	3,00	2353	418	16,46	7,02	9,1	156	17,0	14,8	62,1
-5	0,78	2,66	2,70	4204	379	9,39	6,85	7,1	158	19,9	14,5	78,4
-7	0,79	2,29	2,61	4785	542	5,94	6,33	4,8	174	20,5	15,8	96,5
-9	0,85	2,65	2,11	5656	593	4,93	6,06	8,3	201	21,6	17,7	113,2
-11	0,87	3,88	2,24	9276	780	4,61	6,12	4,0	255	23,2	22,4	127,3
-13	0,87	4,37	1,95	9936	863	4,85	5,70	6,9	298	24,4	26,5	135,6
-15	1,01	5,54	2,65	11180	759	5,47	5,94	2,9	338	26,6	30,4	144,3

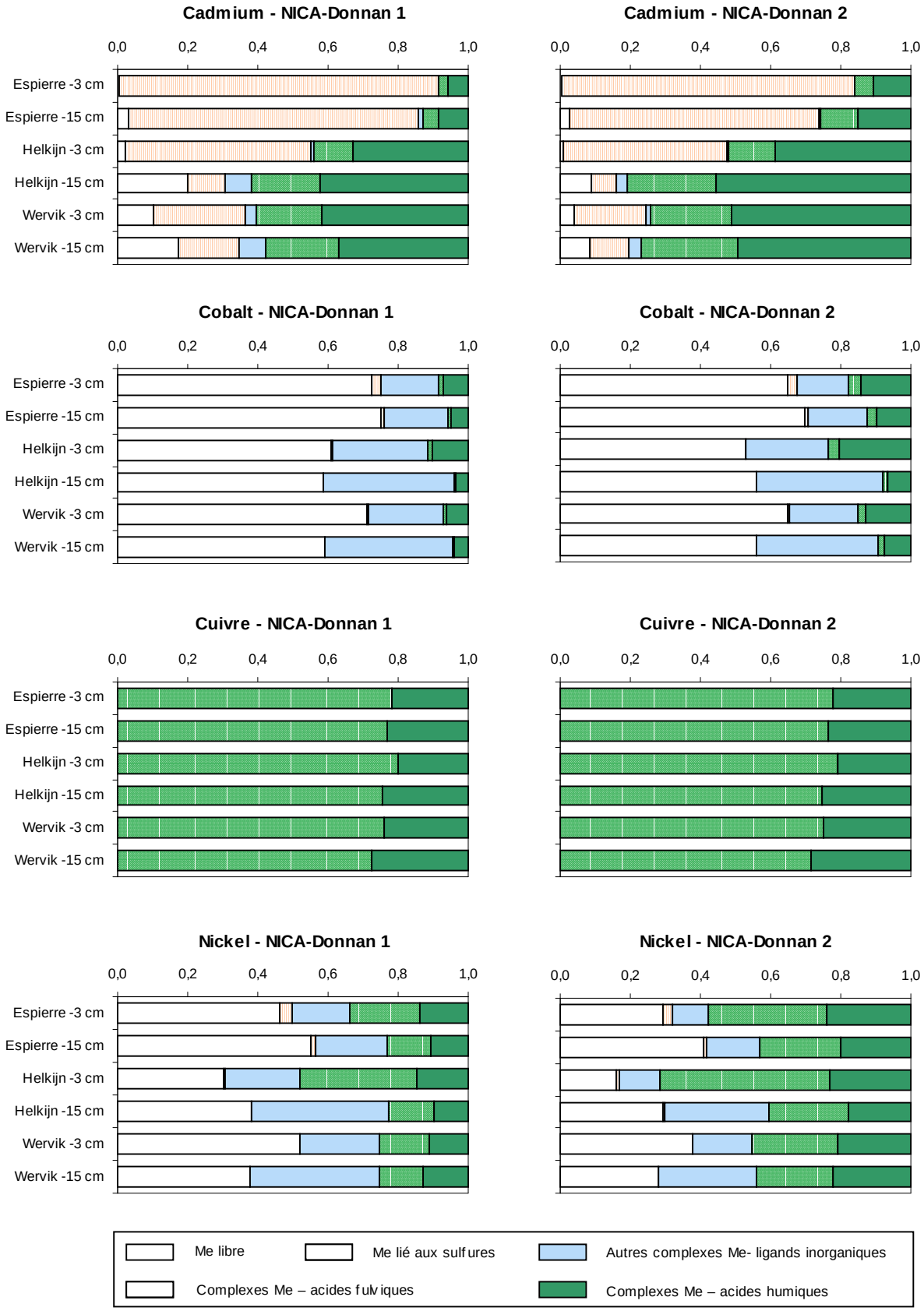

Figure A2 : *Spéciations (en %) obtenues pour le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (NICA-Donnan 1) ou en doublant cette quantité (NICA-Donnan 2).*

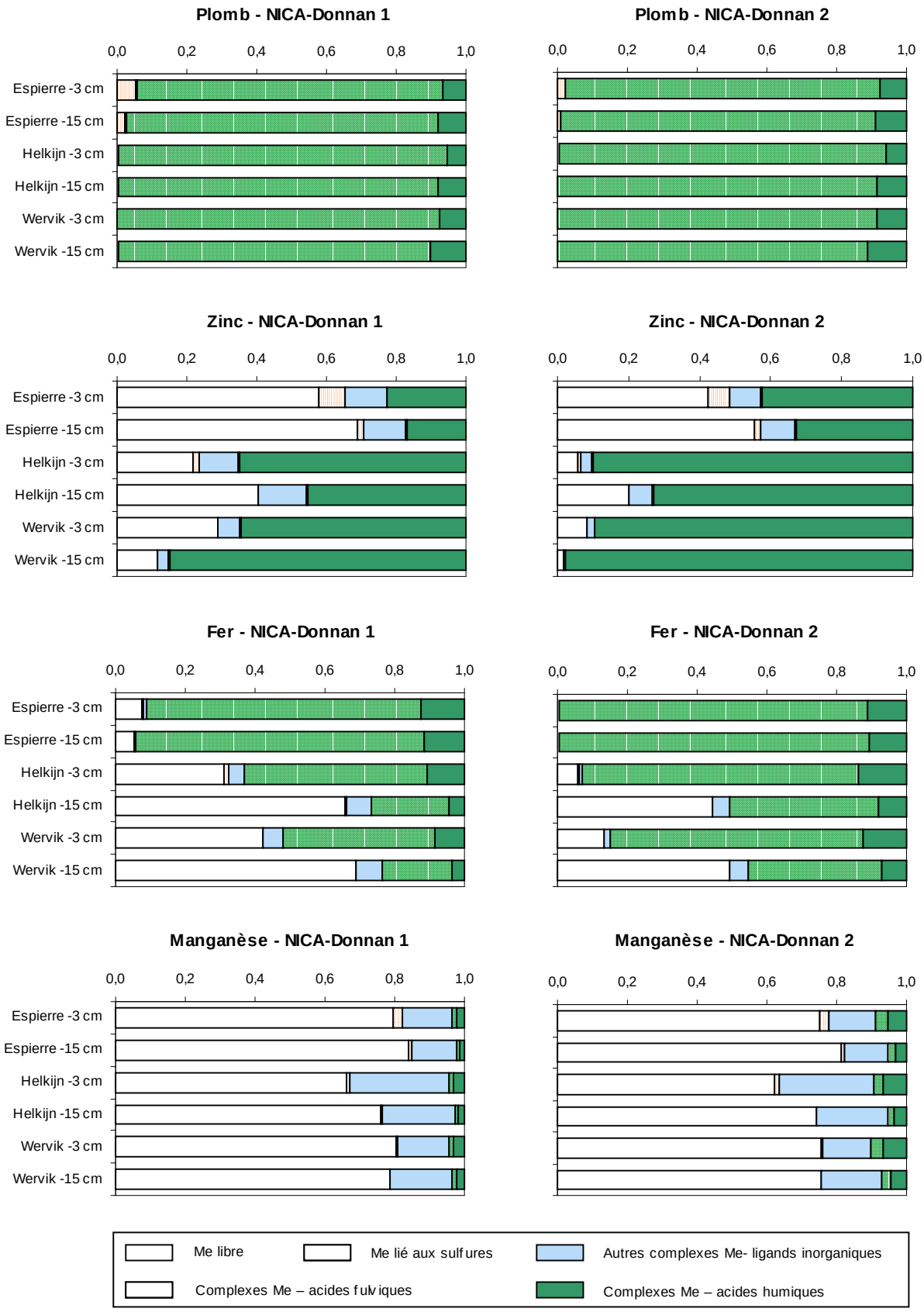

Figure A3 : *Spéciations (en %) obtenues pour le plomb, le zinc, le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (NICA-Donnan 1) ou en doublant cette quantité (NICA-Donnan 2).*

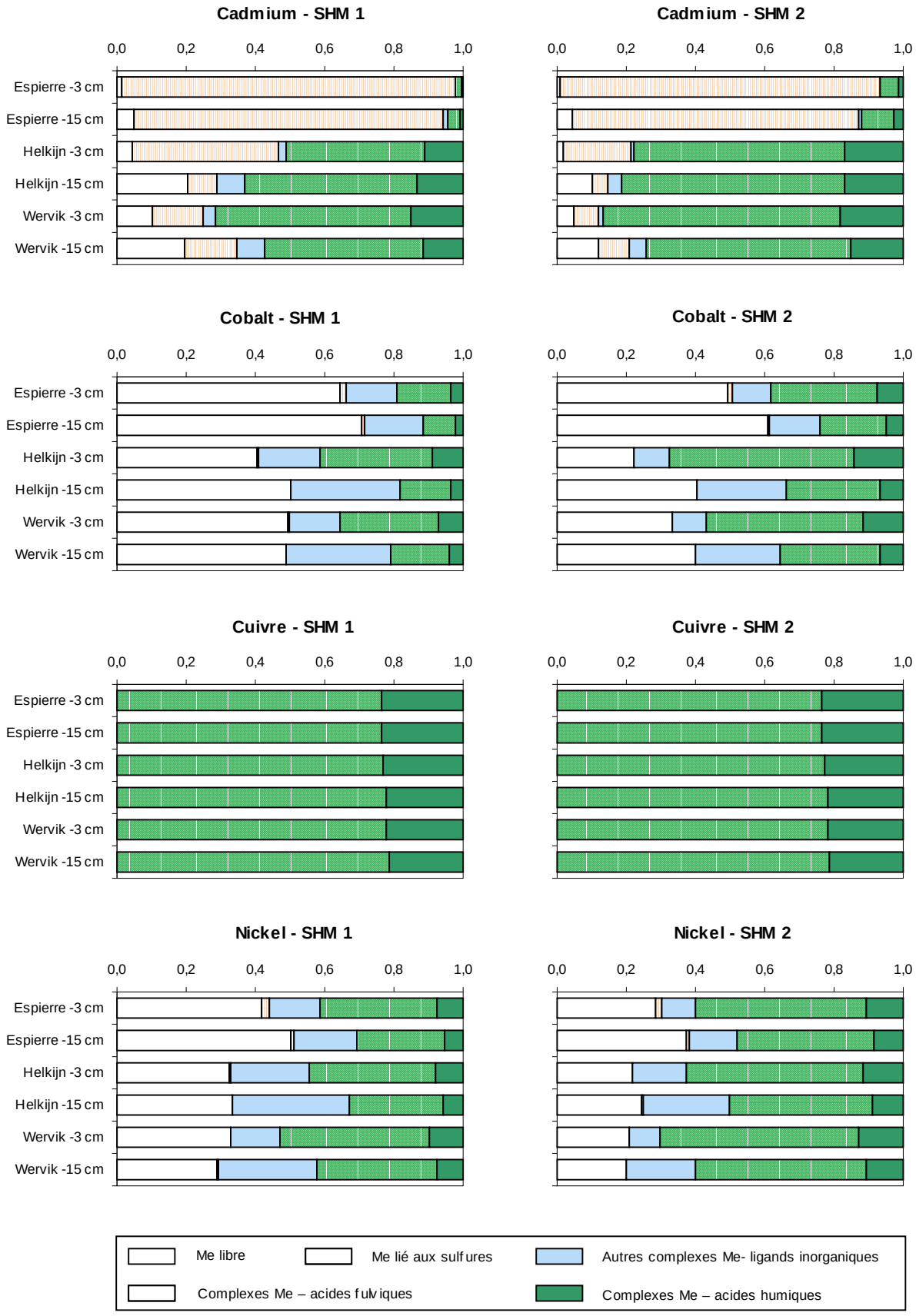

Figure A4 : *Spéciations (en %) obtenues pour le cadmium, le cobalt, le cuivre et le nickel dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (SHM 1) ou en doublant cette quantité (SHM 2).*

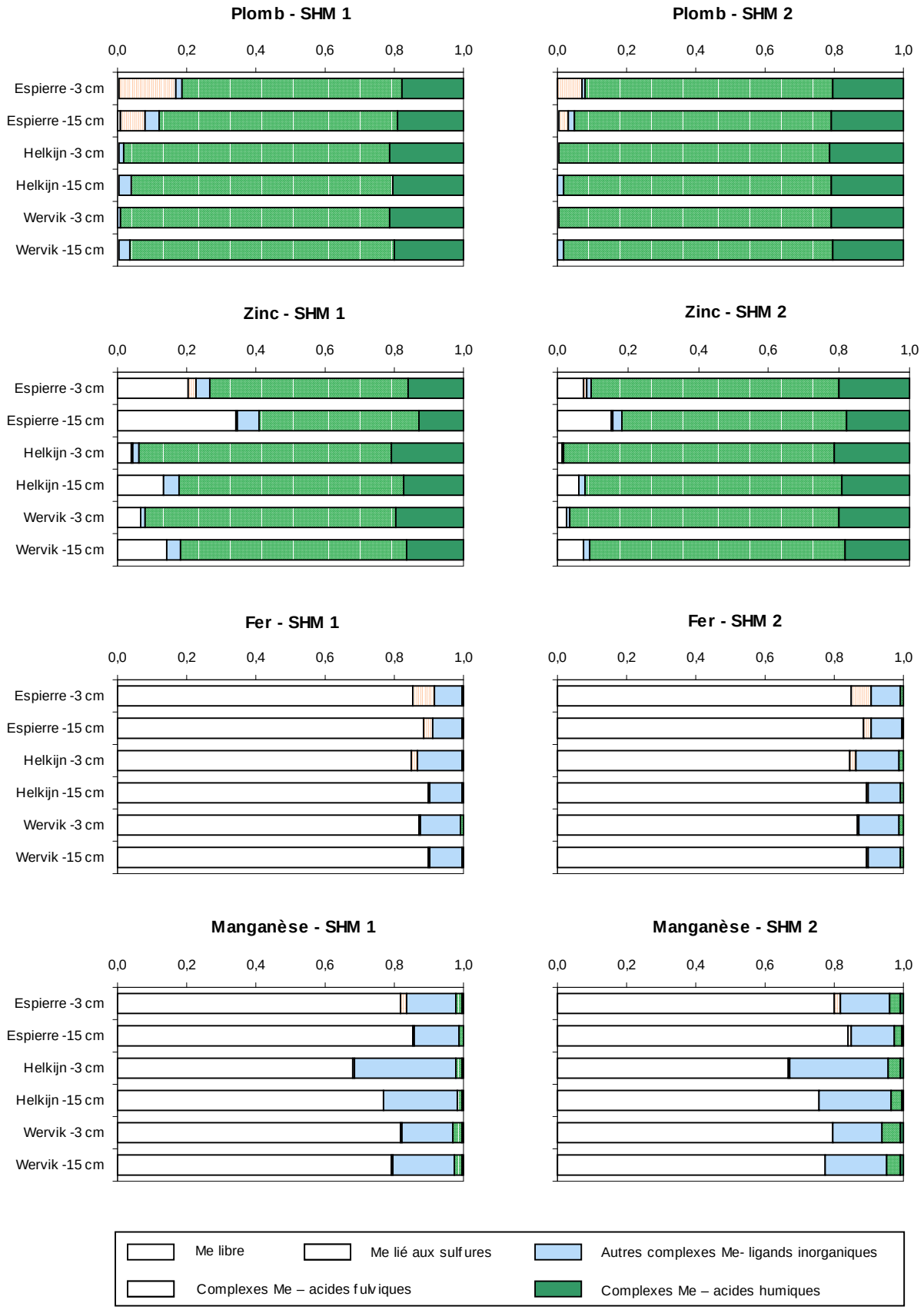

Figure A5 : *Spéciations (en %) obtenues pour le plomb, le zinc, le fer et le manganèse dans les eaux interstitielles (-3 et –15 cm) des sites de l'Espierre, de Wervik et d'Helkijn en intégrant dans le modèle les données du carbone organique dissous (SHM 1) ou en doublant cette quantité (SHM 2).*

Tableau A10 *: Valeurs du produit de solubilité (Ks) pour les différents minéraux étudiés.*

		log (Ks)	Référence
Minéraux carbonatés			
$CaCO_3$	Aragonite	-8,255	Plummer et Busenberg (1982)
	Calcite	-8,406	Plummer et Busenberg (1982)
	Vaterite	-7,802	Plummer et Busenberg (1982)
Ca Mg $(CO_3)_2$	Dolomite (désordonnée)	-16,110	Nordstrom *et al.* (1990)
	Dolomite (ordonnée)	-16,724	Nordstrom *et al.* (1990)
$FeCO_3$	Sidérite	-10,800	Martell *et al.* (2002)
$MgCO_3$	Magnésite	-2.848	Smith *et al.* (2003)
$MnCO_3$	Rhodochrosite	-10,980	Smith *et al.* (2003)
$SrCO_3$	Strontianite	-9,261	Smith *et al.* (2003)
Minéraux phosphatés			
	$Ca_3 (PO_4)_2$ β	-29,421	Smith *et al.* (2003)
	$Ca_4 H(PO4)_3$; $3H_2O$	-47,080	Smith *et al.* (2003)
	$CaHPO_4$	-19,563	Smith *et al.* (2003)
	$CaHPO_4$; $2H_2O$	-19,209	Smith *et al.* (2003)
	Vivianite $Fe_3 (PO_4)_2$ $8(H_2O)$	-37,807	Smith *et al.* (2003)
	Fluoroapatite	-114.400	Allison *et al.* (1991)
	Hydroxyapatite	-44.333	Smith *et al.* (2003)
	$MnHPO_4$	-25,400	Allison *et al.* (1991)
Sulfures métalliques			
CdS	Amorphe	-13,000	Huerta-Diaz *et al.* (1998)
	Greenockite	-14,531	Smith *et al.* (2003)
CoS	CoS α	-7,420	Smith *et al.* (2003)
	CoS β	-11,700	Smith *et al.* (2003)
CuS	Covellite	-23,120	Smith *et al.* (2003)
Cu_2S	Chalcocite	-34,920	Smith *et al.* (2003)
FeS	Amorphe	-2,950	Davison (1991)
	Greigite (Fe_3S_4)	-4,400	Davison (1991)
	Mackinawite (FeS_{1-x})	-3,600	Davison (1991)
	Pyrrhotite	-5,100	Davison (1991)
	Troilite (FeS)	-5,250	Davison (1991)
MnS	MnS green	-0,02	Smith *et al.* (2003)
	MnS pink	2,980	Smith *et al.* (2003)
NiS	NiS α	-5,520	Smith *et al.* (2003)
	NiS β	-11,020	Smith *et al.* (2003)
	NiS γ	-12,720	Smith *et al.* (2003)
	Millerite	-9,230	Huerta-Diaz *et al.* (1998)
PbS	Amorphe	-14,920	Smith *et al.* (2003)
	Galène	-12,250	Huerta-Diaz *et al.* (1998)
ZnS	Amorphe	-9,020	Huerta-Diaz *et al.* (1998)
	Spharelite	-11,470	Huerta-Diaz *et al.* (1998)
	Wurtzite	-8,816	Smith *et al.* (2003)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and *n*-alkanesin sediments of the Upper Scheldt River Basin: contamination levels and source apportionment.

Charriau A., Bodineau L., Ouddane B. and Fischer J.-C

Journal of Environmental Monitoring ; 2009 ;11 ; 1086-1093

Summary

The Scheldt River system is located in northern France, Belgium and the Netherlands and includes a dense network of rivers, which contributed to the urban and industrial development in this area. Three sediment cores, collected in the Upper Scheldt River (Helkijn) and two of its tributaries (the Lys River at Wervik and the Espierre Canal), were analysed for *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Total *n*-alkane and PAH concentrations in all the sampled cores ranged from 2.8 to 29 mg kg^{-1} and from 4.9 to 96 mg kg^{-1}, respectively. The contributions of biogenic, petrogenic and pyrolytic sources were investigated using *n*-alkane indexes and PAH diagnostic ratios. *n*-alkane chromatograms were characterized by the predominance of odd over even long chain *n*-alkanes (produced by terrestrial plants) and by the occurrence of a broad unresolved complex mixture (UCM) which evidenced biodegraded petroleum residues. For the three studied cores, correlations between the concentrations of UCM and *n*-alkanes (both expressed on an organic carbon basis) indicate a common origin or similar pathways of these allochtonous compounds to the aquatic environment. Wervik sediments were distinguished by higher *n*-alkane concentrations and by a major aquatic biogenic source for low molecular weight *n*-alkanes. The prevalence of combustion-derived PAHs was indicated by the high contribution of four, five and six rings compounds and was confirmed by isomer ratios. Higher levels of low molecular weight PAHs in Helkijn surface sediments suggested modest petrogenic inputs in this navigable canal. High PAH concentrations in Espierre sediments could be explained by a major historical contamination from urban and industrial emissions.

Corresponding author

Pr. Baghdad Ouddane

Université Lille 1, UMR-CNRS Géosystèmes 8157, Equipe Chimie Analytique et Marine,

Bât C8, 2ème étage, 59655 Villeneuve d'Ascq, France.

Fax: +33 320434481; Tel: +33 320434822;

E-mail: baghdad.ouddane@univ-lille1.fr

Etude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du District Hydrographique International de l'Escaut

Les contaminants organiques et métalliques rejetés par les activités humaines actuelles et passées sont omniprésents dans l'environnement et notamment dans les sédiments de cours d'eau, où ces composés ont tendance à s'accumuler. Les sédiments contaminés, qui représentent une menace potentielle pour les organismes aquatiques, peuvent également contrarier les efforts menés avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne en vue de la préservation de la qualité des eaux. Ce travail de recherche s'est principalement déroulé dans le cadre du programme européen INTERREG III - STARDUST et s'est focalisé sur la zone du District Hydrographique International de l'Escaut, qui couvre une partie de la Belgique, des Pays-Bas et du nord de la France. Les niveaux et les sources de la contamination par les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les *n*-alcanes ont été déterminés dans les sédiments de l'Espierre, de l'Escaut, de la Lys, de la Canche et de l'Yser. L'origine pyrolytique de la contamination par les HAP semble prédominer tandis que les *n*-alcanes proviennent de sources biogéniques et pétrogéniques diverses. L'application de certaines valeurs guides sédimentaires a montré que les sédiments de l'Espierre sont associés à un risque accru pour les organismes aquatiques. La spéciation de certains éléments traces métalliques, qui a une influence majeure sur leur biodisponibilité, a été évaluée dans les eaux interstitielles par modélisation des équilibres thermodynamiques. Les résultats indiquent notamment une association importante du cuivre et du plomb avec la matière organique ainsi qu'un piégeage efficace de Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb et Zn par les sulfures dans les particules sédimentaires. Ces conclusions sont globalement en accord avec les résultats expérimentaux issus des extractions séquentielles et des analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) couplées à la microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : sédiments fluviaux, hydrocarbures, HAP, éléments traces métalliques, diagenèse précoce, spéciation, calculs d'équilibre, qualité des sédiments

Study of the organic and metallic contamination associated to sediments in the International Hydrographic District of the Scheldt

Organic and metallic contaminants released by past and present human activities are widespread in the environment and in particular in river sediments, where these compounds tend to accumulate. Contaminated sediments, that represent a potential threat toward aquatic organisms, can also go against the efforts made with the implementation of the water framework directive of the European Union in order to preserve water quality. This research has been mainly carried out in the framework of the INTERREG III - STARDUST research program and focused on the area of the International Hydrographic District of the Scheldt, that encloses parts of Belgium, Netherlands and north of France. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and *n*-alkanes contamination levels and sources have been determined in sediments from the following rivers and canals: Espierre, Scheldt, Lys, Canche and Yser. The pyrolytic origin of the PAH contamination is predominant while *n*-alkanes originate from various biogenic and petrogenic sources. Sediment quality guidelines have demonstrated that sediments from the Espierre canal are associated to a higher threat for aquatic organisms. Trace metal speciation, that greatly influences the biodisponibility of these contaminants, has been estimated using thermodynamic equilibrium calculations. Results notably indicate a strong association of copper and zinc with organic matter and also an efficient entrapment of Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn by sulfides in sediment particles. These conclusions are generally in good agreement with experimental results obtained by sequential extractions and by scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometry (SEM -EDS).

Key words: freshwater sediments, hydrocarbons, PAH, trace metals, early diagenesis, speciation, equilibrium calculations, sediment quality