

**ACADEMIE D'AIX-MARSEILLE  
UNIVERSITE DE PROVENCE**

---

**THESE**

Présentée à l'Université de Provence pour obtenir le titre de Docteur

Spécialité : Sciences de l'Environnement

Par

**Valérie DEVALLOIS**

**TRANSFERTS ET MOBILITE DES ELEMENTS TRACES  
METALLIQUES DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE  
DES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX**

Soutenue publiquement le 13 février 2009 devant le jury composé de :

Philippe VAN CAPPELLEN, Professeur, Université d'Utrecht (Pays-Bas)	Rapporteur
Jan VAN DER LEE, Maître de Recherches, Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
Paule VASSEUR, Professeur, Université de Metz	Examineur
Patrick BOYER, Ingénieur de Recherches, IRSN	Examineur
Jean-Luc BOUDENNE, Maître de conférences (HDR), Université de Provence	Examineur
Patrick HOHENER, Professeur, Université de Provence	Examineur
Bruno COULOMB, Maître de conférences, Université de Provence	Invité
Eric VIOLLIER, Maître de conférences, Institut de Physique du Globe de Paris	Invité



*A ma petite Mamine,  
Qui a toujours cru en moi.*



# *Avant Propos*

Voilà c'est fini... Le point final de ma thèse est enfin arrivé et me voila à nouveau, après ces longs mois de laborieuse rédaction, devant cette foutue page blanche à ne plus savoir dans quel sens exprimer mes idées...

Trois ans déjà ? Comme le temps passe vite, trop vite mais à qui la faute ? A vous tous qui avaient fait que ces années soient une formidable aventure humaine, scientifique et personnelle ...

« Non rien de rien, non je ne regrette rien »: ni les coups de gueule, ni les moments de doutes, les « je ne vais jamais y arriver » ni même les insomnies nocturnes... Ces mauvais moments étaient, en général, vite balayés par ces purs moments de totale maîtrise, ces moments qui nous donnent l'extraordinaire sensation de dominer le monde et l'univers...

Entre toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail, je tiens à remercier en priorité Patrick Boyer, Jean-Luc Boudenne et Bruno Coulomb. Je vous serai toujours reconnaissante de m'avoir permis d'accomplir cette aventure. Toujours derrière moi à m'aider, à m'encourager, à m'épauler, je tiens à vous dire que cette thèse, c'est avant tout pour moi un aboutissement et un épanouissement personnels auxquels vous avez pris une grande part. J'ai beaucoup apprécié de travailler avec vous et je souhaite que le futur soit marqué par de nombreuses collaborations.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, « jury prestigieux », qui ont accepté de juger ce travail et m'ont autorisé à soutenir en ce mémorable vendredi 13 février de l'an neuf du troisième millénaire. Je suis très touchée par l'honneur que m'ont fait Mrs Jan van der Lee et Philippe Van Cappellen en acceptant d'être rapporteurs de ce travail, Mme Paule Vasseur en étant présidente de mon jury, Mrs Patrick Hohener et Eric Viollier, examinateurs.

Ce travail n'aurait pu voir le jour sans le financement de l'IRSN et je tiens à souligner l'ensemble des moyens considérables et la confiance qui m'ont été accordées. Pour cela, je suis reconnaissante au chef de service de l'époque monsieur Jean-Christophe Gariel et celui actuel madame Jacqueline Garnier-Laplace, et à Philippe Calmon, chef du Laboratoire de Modélisation Environnementale de m'avoir accueilli durant ces trois ans.

Mes pensées les plus amicales vont aux permanents du Laboratoire de Modélisation Environnementale de l'IRSN à Cadarache : Frédéric, Christophe, Laurent, Christian, Jean-Michel, Marc-André, Karine, Séverine et Véronique pour vos différents caractères et qualités qui ont contribué à la bonne ambiance générale du laboratoire où j'ai apprécié vivre pendant ces quelques années.

A Tao, qui était toujours là pour moi comme un grand frère avec ses conseils pleins de sagesse.

La salle à café... qui nous a permis de belles discussions, plus ou moins philosophiques, plus ou moins scientifiques qui me manqueront terriblement ...A l'ami Google qui nous a permis de répondre en quelques clics aux nombreuses questions métaphysico-scientifiques que l'on se posait.

A ma coloc de bureau Sandrine, qui a dû supporter mon humeur en montagne russe au cours de cette dernière année de thèse. Je te souhaite bon courage pour la suite avec tes daphnies mais sache que, même si c'est difficile à croire, le meilleur reste à venir !!

A Isabelle, merci de m'avoir fait rire, de m'avoir remonté le moral quand je me sentais au fond du trou dans les derniers mois de thèse ; surtout ne change rien, j'adore ta spontanéité !

A Terry, mon américaine préférée pour toute sa gentillesse et sa disponibilité : tu as eu la lourde tâche de corriger ma première publication en anglais (enfin franglais !), je ne te remercierai jamais assez...je te souhaite tout le bonheur du monde pour ton poste dans le Tennessee. On aura une bonne excuse maintenant de traverser l'Atlantique !

A Houda, pour toutes les rigolades et nombreux commérages, une fois passée l'heure fatidique de 16h20...

A Claude et tous les Neurones, pour tous les OSDIS et les débogages d'ordis...

Tous les stagiaires, thésards, post-doc et presta de passage au LME avec qui la sympathie s'est naturellement établie : Fabien, Jing-Jing , Guillaume, Mathieu...

Egalement, un grand remerciement à toutes les personnes du Laboratoire de Chimie Provence de l'Université de Provence pour m'avoir permis d'effectuer toutes les analyses et de m'avoir toujours bien accueillie lors des nombreux séjours dans ma ville natale.

Plus particulièrement aux nombreux techniciens, notamment à Laurent VASSALO, merci pour les centaines et centaines (en fait je crois qu'on peut parler de milliers !) d'échantillons qui sont passés à l'ICP-AES... tu as bien mérité un petit chocolat ! ; Aux stagiaires, thésards et post-docs avec qui j'ai partagé la paillasse : notamment Edwin et Fabien, pour les nombreuses rigolades devant nos tas de boue, les bonbons et chocolats partagés entre deux manip ainsi que les bons moments passés à Palma de Mallorca. Je vous souhaite bonne chance pour la suite et à bientôt dans le Lubéron !!

Mon travail aurait peut-être pris une autre tournure sans les fameuses bactéries mangeuses de matières organiques évoquées par Dominique Boust lors de nombreuses discussions. Je le remercie pour les nombreux conseils à ce sujet et sur la fabrication de ma boîte à gants.

A propos de boîte à gants, comment ne pas remercier Mr Morel de Sud Matière Plastiques pour la conception de ma magnifique boîte à gants...

Je tiens à remercier également les personnes du Laboratoire de Radioécologie et Ecotoxicologie de l'IRSN pour leur aide et leurs conseils : en particulier Jean-Marc et Sandra pour les microsondes, Arnaud, Laureline et Frédéric pour leurs nombreux conseils et suggestion, Hervé pour la logistique et enfin, Claudine, sans qui le LRE ne serait pas le LRE, merci d'avoir toujours eu une pensée pour les deux thésardes du LME.

Je remercie Frédérique Eyrolles pour sa gentillesse, sa sympathie et ses carottes d'EXTREMA que malheureusement je n'ai pas pu insérer dans ce manuscrit, faute de temps.

Un petit clin d'œil au Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement du CEA, où j'ai effectué mes premiers pas dans le monde du nucléaire et mes premières armes de modélisatrice lors de mon stage de fin d'étude d'ingénieur en 2004. Je n'en serai peut être pas arrivé là aujourd'hui sans mon passage au mémorable bâtiment 307...que de chemin parcouru jusqu'à cet intérim inespéré...

Enfin, je ne sais pas si un simple merci est suffisant pour remercier ma famille (du Sud et du Nord !) pour le soutien inconditionnel qu'ils ont manifesté durant toutes mes années d'études et la foi sans faille qu'ils eurent en mes capacités à réussir, plus que moi-même quelquefois.

Une pensée pleine d'amour à Emeric, pour qui cette thèse n'a pas non plus toujours été un moment facile mais sans ses encouragements de tous les jours et son amour, rien n'aurait été possible. Merci pour ta patience, mais aussi pour tout le reste.

Ma dernière pensée ira à la personne qui a toujours cru en moi, qui, je suis sûre, aurait été fière et qui aujourd'hui me manque terriblement: ma petite Mamine...





# RESUME

Dans les cours d'eau, les éléments traces métalliques (ETM) sont transférés sous formes dissoutes et/ou fixées aux particules. Sous cette dernière forme, ils peuvent s'accumuler dans les zones sédimentaires et constituer des stocks de polluants. A terme, ces stocks peuvent poser un risque pour la qualité des hydrosystèmes si des changements environnementaux conduisent à accroître leur mobilité qui dépend essentiellement des processus d'érosion, de diffusion interstitielle des phases mobiles et de bioturbation.

Dans ce contexte, ces travaux ont concerné la mobilité par diffusion interstitielle. Pour cela, il est important de connaître comment les ETM se répartissent entre leurs formes mobiles (dissoutes et colloïdales) et non mobiles (particulaires). Ce fractionnement dissous – particulaire des ETM est régi par les réactions de sorption à la surface des particules. Ces réactions dépendent des conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, redox) et sont fortement influencées par les processus biogéochimiques de la diagenèse précoce dont le principal est la minéralisation de la matière organique par l'activité bactérienne qui entraîne des évolutions de ces conditions physico-chimiques le long de la colonne sédimentaire.

Afin d'appréhender ces processus, ce travail s'appuie sur une approche mixte qui associe terrain, analyse et modélisation. La partie terrain a impliqué 9 campagnes de prélèvements de carottes de sédiment réparties sur 4 sites différents (1 site en Durance et 3 sites sur le Rhône). Ces échantillons ont été analysés selon un protocole qui permet d'obtenir les distributions verticales des paramètres physico-chimiques (pH, Redox, distribution granulométrique, porosité), des nutriments et des formes solide - liquide des ETM ciblés (cobalt, cuivre, nickel, plomb, zinc). L'analyse et l'interprétation de ces résultats expérimentaux s'appuient sur un modèle qui a été développé au cours de cette étude et qui intègre :

- 1) un modèle de diffusion interstitielle (Boudreau, 1997),
- 2) un modèle biogéochimique (Wang et Van Cappellen, 1996),
- 3) un modèle de calcul du pH (Devallois et al., 2008) et
- 4) un modèle d'échanges solide – liquide qui, pour chaque ETM, applique des  $K_d$  ( $L \cdot mol_{phase}^{-1}$ ) spécifiques aux principales phases porteuses biogéochimiques.

Les résultats mettent en évidence que la disponibilité des ETM considérés est fortement liée au comportement des phases porteuses biogéochimiques et que la mobilité par diffusion interstitielle dépend essentiellement des caractéristiques granulométriques qui conditionnent à la fois la diffusion et la distribution des phases porteuses biogéochimiques (matière organique, oxydes métalliques, carbonates, sulfures).

Mots clé : ETM, diffusion interstitielle, sédiments, sorption/désorption, diagenèse précoce

# ABSTRACT

In freshwater systems, trace metal pollutants are transferred into water and sedimentary columns under dissolved forms and/or fixed onto solid particles. Accumulated in the sedimentary areas, these latter ones can constitute important stocks of materials and associated pollutants and may impair water quality when environmental changes lead to increase their mobility. The mobility of the stocks of pollutants is mainly depending on the erosion, on the interstitial diffusion of the mobile phases (dissolved and colloidal) and on the bioturbation.

In this context, this study involves the analysis of the mobility by interstitial diffusion. This topic consists in studying trace metal fractionation between their mobile (dissolved and colloidal) and non mobile (fixed onto the particles) forms. This point is governed by sorption/desorption processes at the particle surfaces. These processes are regulated by physico-chemical parameters (pH, redox potential, ionic strength...) and are influenced by biogeochemical reactions resulting from the oxidation of the organic matter by the microbial activity. These reactions generate vertical profiles of nutrients and metal concentrations along the sedimentary column.

To understand these processes, this work is based on a mixed approach that combines in situ, analysis and modelling.

In situ experimental part consists in sampling natural sediments cores collected at 4 different sites (1 site in Durance and 3 sites on the Rhone). These samples are analyzed according to an analytical protocol that provides the vertical distribution of physicochemical parameters (pH, redox potential, size distribution, porosity), nutrients and solid - liquid forms of trace metals (cobalt, copper, nickel, lead, zinc).

The analysis and interpretation of these experimental results are based on a model that was developed during this study and that includes:

- 1) model of interstitial diffusion (Boudreau, 1997),
- 2) biogeochemical model (Wang and Van Cappellen, 1996),
- 3) model for calculating pH (Devallois et al., 2008) and
- 4) model of solid-liquid exchange with  $K_d$  specific to the main biogeochemical phases ( $L \cdot mol_{\text{phase}}^{-1}$ ), for each trace metal.

The results highlight that the availability of trace metals is closely linked to the behaviour of main biogeochemical phases and that the interstitial diffusion mobility depends mainly on grain-size characteristics that determine both diffusion and distribution of biogeochemical phases (organic matter, metal oxides, carbonates, sulphides).

Key words: trace metals, interstitial diffusion, sediments, sorption/desorption, early diagenesis

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

<b>I. Contexte et problématique.....</b>	<b>1</b>
<b>II. Démarche générale et plan du manuscrit.....</b>	<b>5</b>

## PREMIERE PARTIE IDENTIFICATION DES PROCESSUS

### CHAPITRE 1 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COLONNE SEDIMENTAIRE.....9

#### **I. Caractéristiques physiques de la colonne sédimentaire.....10**

*I.1 La colonne sédimentaire : un milieu poreux saturé..... 10*

*I.2 Variables macroscopiques d'un milieu poreux..... 11*

I.2.1 Masse volumique des grains.....11

I.2.2 Teneur en eau.....12

I.2.3 Porosité.....12

I.2.4 Tortuosité.....13

I.2.5 Perméabilité.....13

#### **II. Les principales particules constituant la matrice solide des sédiments.....14**

*II.1 Particules organiques.....14*

*II.2 Particules inorganiques.....15*

II.2.1 Oxydes métalliques.....15

II.2.2 Argiles.....16

II.2.3 Silice.....17

II.2.4 Aluminosilicates non argileux.....17

II.2.5 Carbonates.....17

II.2.6 Phosphates.....18

II.2.7 Sulfures.....18

#### **III. Diagenèse précoce du sédiment.....19**

*III.1 Minéralisation de la matière organique : « schéma de Froelich ».....19*

*III.2 Réactions secondaires.....22*

*III.3 Evolution des espèces biogéochimiques.....23*

III.3.1 Précipitation de phases sulfurées.....23

III.3.2 Précipitation et dissolution de phases carbonatées.....23

III.3.3 Comportement du fer et du manganèse.....24

III.4 Comment identifier les processus biogéochimiques ? .....	25
III.5 Les bactéries : moteurs des processus biogéochimiques .....	27
<b>CHAPITRE 2 : LES MECANISMES DE TRANSFERTS DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE.....</b>	<b>29</b>
<b>I. La diffusion interstitielle des ETM.....</b>	<b>30</b>
<b>II. Les échanges solide – liquide.....</b>	<b>32</b>
II.1 Les mécanismes de sorption/désorption .....	32
II.1.1 Adsorption/désorption.....	32
II.1.2 Échange ionique.....	35
II.1.3 Précipitation/dissolution de surface.....	36
II.1.4 Coprécipitation.....	37
II.1.5 Absorption .....	37
II.2 Influence des paramètres physico-chimiques .....	38
II.2.1 Le pH.....	38
II.2.2 La force ionique.....	39
II.2.3 Les conditions d'oxydoréduction.....	39
II.2.4 Autres paramètres.....	40
II.3 Cinétique et réversibilité des échanges solide-liquide.....	42
<b>III. Interactions particules/ETM.....</b>	<b>44</b>
III.1 Réactivité des particules .....	44
III.1.1 Influence de la taille des particules.....	44
III.1.2 Réactivité des particules organiques.....	45
III.1.3 Réactivité des particules inorganiques.....	46
III.2 Réactivité des métaux.....	51
III.3 Récapitulatifs des interactions métaux/particules.....	53
<b>IV. Influence de la biogéochimie sur les ETM.....</b>	<b>5</b>

## DEUXIEME PARTIE

### DEMARCHE ANALYTIQUE ET MODELISATION

<b>CHAPITRE 3 : DEMARCHE ANALYTIQUE.....</b>	<b>63</b>
<b>I. Prélèvements et échantillonnages.....</b>	<b>64</b>
I.1 Méthode de prélèvement.....	64
I.2 Echantillonnage et démarche analytique.....	66
I.2.1 Détermination des profils des paramètres physico-chimiques.....	68
I.2.2 Découpe et séparation eau interstitielle-sédiment.....	70
I.2.3 Échantillonnage de la colonne d'eau.....	76

I.2.4 Stockage des échantillons.....	76
<b>II. Analyse des échantillons.....</b>	<b>77</b>
II.1 <i>Analyses des phases liquides</i> .....	77
II.1.1 Dosage du carbone dissous par COT-mètre.....	77
II.1.2 Dosage des anions et cations par HPIC.....	79
II.1.3 Dosage des métaux trace par ICP-AES.....	82
II.2 <i>Analyses des phases solides</i> .....	86
II.2.1 Evaluation des métaux fixés sur le sédiment.....	86
II.2.2 Détermination du carbone particulaire par COT-mètre.....	91
II.3 <i>Analyses sédimentaires</i> .....	92
II.3.1 Détermination de la teneur en eau du sédiment.....	93
II.3.2 Détermination de la masse volumique du sédiment sec.....	93
II.3.3 Détermination de la porosité du sédiment.....	94
II.3.4 Granulométrie.....	94
II.3.5 Caractérisation au MEB.....	95
<b>CHAPITRE 4 : MODELISATION.....</b>	<b>98</b>
<b>I. Mise en place du modèle.....</b>	<b>99</b>
I.1 <i>Hypothèses et structure générales</i> .....	99
I.2 <i>Variables cibles</i> .....	99
I.3 <i>Modélisation de la diffusion interstitielle</i> .....	102
I.4 <i>Modélisation biogéochimique</i> .....	103
I.4.1 Réactions considérées.....	103
I.4.2 Représentation de la matière organique.....	105
I.4.3 Cinétiques des réactions primaires.....	105
I.4.4 Cinétiques des réactions secondaires.....	107
I.4.5 Equations de bilan de masse du modèle biogéochimique.....	109
I.4.6 Plage des paramètres.....	110
I.5 <i>Modélisation du pH</i> .....	112
I.5.1 Equilibres acido-basiques.....	114
I.5.2 Spéciation des carbonates, phosphates, sulfures et ammoniacs.....	114
I.5.3 Equation d'électroneutralité.....	115
I.6 <i>Modélisation des échanges solide - liquide des ETM</i> .....	116
I.6.1 Hypothèses.....	117
I.6.2 Equations.....	119
<b>II. Méthode de résolution.....</b>	<b>122</b>
II.1 <i>Résolution du modèle de diffusion interstitielle</i> .....	123
II.2 <i>Résolution du modèle biogéochimique</i> .....	124

<i>II.3 Résolution du modèle du pH</i> .....	124
<i>II.4 Résolution du modèle des ETM</i> .....	125
<b>III. Application du modèle</b> .....	<b>127</b>
<i>III.1 Hypothèse générale</i> .....	127
<i>III.2 Paramètres de calcul</i> .....	127
<i>III.3 Conditions initiales et aux limites</i> .....	127
<i>III.4 Méthode de calage</i> .....	128
III.4.1 Calage des cinétiques des réactions primaires.....	128
III.4.2 Calage des cinétiques des réactions secondaires.....	128
III.4.3 Calage de la concentration en ions majeurs.....	129
III.4.4 Calage des coefficients de distributions solide – liquide des ETM.....	129

## **TROISIEME PARTIE**

### **APPLICATION A DES SEDIMENTS NATURELS**

---

<b>CHAPITRE 5 : CARACTERISATIONS DES SEDIMENTS NATURELS PRELEVES DANS LA DURANCE ET LE RHONE</b> .....	<b>135</b>
<b>I. Description des sites de prélèvements</b> .....	<b>136</b>
<i>I.1 Beaumont de Pertuis</i> .....	137
<i>I.2 Mas-Thibert</i> .....	137
<i>I.3 Prise d'eau du canal Bas - Rhône - Languedoc (BRL)</i> .....	138
<i>I.4 Aval de la retenue de Vallabrègues</i> .....	138
<b>II. Caractéristiques des eaux de surfaces</b> .....	<b>139</b>
<i>II.1 Paramètres physico-chimiques</i> .....	139
<i>II.2 Matière en suspension (MES)</i> .....	140
<i>II.3 Carbone dissous</i> .....	140
<i>II.4 Espèces ioniques</i> .....	140
<b>III. Caractéristiques sédimentaires</b> .....	<b>144</b>
<i>III.1 Distributions granulométriques</i> .....	144
<i>III.2 Profils de densité et de porosité</i> .....	147
<i>III.3 Caractérisation minérale</i> .....	148
<b>IV. Processus biogéochimiques dans le sédiment</b> .....	<b>153</b>
<i>IV.1 Variations des paramètres physico-chimiques</i> .....	156
IV.1.1 Oxygène dissous.....	156
IV.1.2 pH.....	158
IV.1.3 Potentiel redox (Eh).....	160

<i>IV.2 Variations des espèces chimiques</i> .....	162
IV.2.1 Carbone Particulaire.....	162
IV.2.2 Nitrates.....	164
IV.2.3 Fer et manganèse.....	167
IV.2.4 Sulfates.....	174
IV.2.5 Carbonates.....	176
IV.2.6 Les autres espèces dissoutes.....	178
<i>IV.3 Biais analytiques en absence d'échantillonnage sous atmosphère inerte</i> .....	186
<b>CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT DES ETM (Co, Cu, Ni, Pb et Zn) DANS LES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX.....</b>	<b>188</b>
<b>I. Les ETM dans la colonne d'eau.....</b>	<b>189</b>
<i>I.1 Le fractionnement solide-liquide des métaux</i> .....	189
<i>I.2 Influence des colloïdes sur le transport des ETM</i> .....	191
<b>II. Mobilité des ETM dans la colonne sédimentaire.....</b>	<b>194</b>
<i>II.1 Cobalt et nickel</i> .....	197
II.1.1 Cobalt et nickel particulaire.....	197
II.1.2 Cobalt et nickel dissous.....	201
<i>II.2 Cuivre et Plomb</i> .....	204
II.2.1 Cuivre et plomb particulaire.....	204
II.2.2 Cuivre et plomb dissous.....	208
<i>II.3 Zinc</i> .....	211
II.3.1 Zinc particulaire.....	211
II.3.2 Zinc dissous.....	214
<b>III. Discussion.....</b>	<b>216</b>

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

<b>I. Conclusions de cette étude.....</b>	<b>221</b>
<b>II. Perspectives.....</b>	<b>225</b>

## ANNEXES

<b>ANNEXE 1 : Quelques définitions.....</b>	<b>228</b>
<b>ANNEXE 2 : Evaluation d'une méthode de mesure.....</b>	<b>240</b>
<b>ANNEXE 3 : Granulométrie : théorie de Fraunhofer et Mie.....</b>	<b>243</b>
<b>ANNEXE 4 : Les modèles de sorption.....</b>	<b>245</b>
<b>ANNEXE 5 : Les ETM (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) dans l'environnement.....</b>	<b>250</b>
<b>ANNEXE 6 : Profils des ETM particulières.....</b>	<b>252</b>

# Liste des figures

## INTRODUCTION

Figure 1 : Schéma des différents transferts dans les milieux aquatiques .....4

## CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Classifications granulométriques des grains constituant la matrice solide des sédiments (Holtz and Kovacs, 1981).....10

Figure 1.2 : Schéma eau libre – eau liée (de Marsily, 1981).....11

Figure 1.3 : Variations de la porosité en fonction de la taille des grains (de Marsily, 1981).....12

Figure 1.4 : Définition de la tortuosité (Boudreau, 1997).....13

Figure 1.5 : Structure typique d'une substance humique naturelle.....14

Figure 1.6 : Structures cristallographiques des oxydes et oxyhydroxydes de fer : hématite,  $Fe_2O_3$ , goethite  $\alpha$ - $FeOOH$ , et lépidocrocite  $\gamma$ - $FeOOH$  (Sigg et al., 2001).....16

Figure 1.7 : Structure des argiles (Schulz and Zabel, 2000).....17

Figure 1.8: Réactions simplifiées de la dégradation de la matière organique selon le « modèle de Froelich » avec les quantités d'énergies libres  $\Delta G^\circ$  résultantes (Schulz and Zabel, 2000).....22

Figure 1.9 : Comportement du fer et manganèse dans la zone sédimentaire des cours d'eau. ....25

Figure 1.10 : Influence de la diagénèse sur les concentrations dans l'eau interstitielle de certains éléments présents dans le sédiment (Gouzy, 2004)..... 25

Figure 1.11 : Représentation schématique des différentes formes de profils mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments (Schulz and Zabel, 2000).....26

Figure 1.12 : Populations bactériennes intervenant dans la réduction du soufre et de ses formes oxydées dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques (d'après Boust et al, 1999).....27

## CHAPITRE 2

Figure 2.1 : Représentation schématique des liaisons des cations et anions sur une surface d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution (Sparks et al., 1999).....33

Figure 2.2 : Exemple de l'adsorption du Pb sur la goethite. Complexes de surface multinucléaires de la liaison du Pb sur la goethite par deux complexes de sphère interne (Krauskopf and Bird, 1995).....34

Figure 2.3 : Processus d'échange ionique.....35

Figure 2.4 : Echange ionique à la surface de la vermiculite et de la montmorillonite sous forme de complexe de sphère interne et externe (Sigg et al., 2001).....35

Figure 2.5 : Représentation schématique de deux types de complexation de surface : complexe de sphère interne et complexe de sphère externe et de la précipitation de surface (Krauskopf and Bird, 1995).....37



Figure 2.6 : Fraction de métaux adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2001).....	39
Figure 2.7 : Domaine de potentiel d'oxydoréduction (Sigg et al., 2001).....	40
Figure 2.8 : Domaine d'existence des aqua-, hydroxy- et oxy-complexes de différents cations en fonction du pH. Pour un même élément, plusieurs états d'oxydation peuvent être représentés (Sigg et al. 2000).....	40
Figure 2.9 : Echelle de temps pour obtenir l'équilibre de différents types de réactions (d'après Sparks, 1999).....	42
Figure 2.10 : Distribution des particules organiques et inorganiques en fonction de la taille dans les systèmes aquatiques (Buffle and van Leuween, 1992).....	45
Figure 2.11: Représentation schématique d'une coupe transversale de la couche de surface d'un oxyde métallique.....	48
Figure 2.12 : Influence des réactions biogéochimiques de la diagenèse précoce sur le transfert des métaux à l'état de traces au sein du sédiment.....	56

### CHAPITRE 3

Figure 3.1 : Technique de prélèvements des carottes de sédiments dans les cours d'eau (Ternat, 2007).....	64
Figure 3.2 : Etapes du prélèvement des carottes de sédiments dans les cours d'eau.....	65
Figure 3.3 : Différentes étapes du protocole analytique.....	67
Figure 3.4 : Dispositif expérimental pour effectuer des profils d'oxygène, de pH et de potentiel redox.....	68
Figure 3.5 : Microélectrode à oxygène Unisense OX25 et picoampèremètre Unisense PA2000.....	68
Figure 3.6 : Fonctionnement de la microélectrode à oxygène.....	69
Figure 3.7 : Millivoltmètre PHM 210 (documents Unisense : <a href="http://www.unisense.com">www.unisense.com</a> ).....	70
Figure 3.8 : Dispositif « boîte à gants » pour effectuer la découpe et la filtration sous atmosphère inerte.....	71
Figure 3.9 : Etapes de découpe des carottes et de séparation eau interstitielle-sédiment.....	75
Figure 3.10 : Schéma de montage très simplifié de l'analyseur de carbone Shimadzu®, modèle TOC 5050A (Petitjean et al., 2004).....	78
Figure 3.11 : Description de l'appareil ICS-3000 (Dionex).....	80
Figure 3.12 : Chromatogramme de la solution mère d'anions.....	81
Figure 3.13 : Détermination de la limite de détection pour l'analyse d'HPIC.....	82
Figure 3.14 : Le spectromètre JY 2000 ULTRACE du Laboratoire Chimie Provence.....	83
Figure 3.15 : Schéma des différentes parties constituant un ICP-AES (Levinson, 2001).....	84
Figure 3.16 : Module SSM 5000A du COT-mètre Shimadzu® TOC 5000A pour mesurer le carbone particulaire.....	92
Figure 3.17 : Schéma d'un pycnomètre.....	93

Figure 3.18 : Schéma d'un granulomètre laser.....	95
Figure 3.19 : Description d'un Microscope Electronique à Balayage (Le Gressus, 1995).....	97

#### **CHAPITRE 4**

Figure 4.1 : Structure du modèle.....	99
Figure 4.2 : Spéciation des carbonates, des phosphates, des sulfures et de l'ammoniaque déterminée à l'aide du logiciel CHESS.....	102
Figure 4.3 : Comportement de la fonction de limitation.....	106
Figure 4.4 : Comportement de la fonction d'inhibition.....	106
Figure 4.5 : Discrétisation verticale d'une colonne sédimentaire .....	122
Figure 4.6 : Principales étapes de la méthode de résolution.....	123

#### **CHAPITRE 5**

Figure 5.1: Localisation géographique des sites de prélèvements de sédiments.....	136
Figure 5.2 : Site de Beaumont de Pertuis.....	137
Figure 5.3 : Site de Mas Thibert.....	137
Figure 5.4 : Site de BRL.....	138
Figure 5.5 : Site de Vallabrègues.....	138
Figure 5.6 : Répartition granulométrique pour le site de Beaumont de Pertuis.....	145
Figure 5.7 : Répartition granulométrique pour le site de Mas-Thibert au cours de la campagne de mai 2008.....	146
Figure 5.8 : Répartition granulométrique pour le site de BRL au cours de la campagne de mai 2008.....	146
Figure 5.9 : Répartition granulométrique pour le site de Vallabrègues.....	147
Figure 5.10 : Profils de densité et de porosité pour les différents sites de prélèvements.....	148
Figure 5.11 : Observations au MEB des grains de sédiments de Beaumont de Pertuis.....	149
Figure 5.12 : Observations au MEB des grains de sédiments de Mas Thibert.....	151
Figure 5.13 : Observations au MEB des grains de sédiments de BRL.....	151
Figure 5.14 : Observations au MEB des grains de sédiments de Vallabrègues.....	152
Figure 5.15 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	157
Figure 5.16 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	157
Figure 5.17 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	157
Figure 5.18 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	158
Figure 5.19 : Profils du pH dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	159

Figure 5.20 : Profils du pH dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008, b) en mai 2008...	159
Figure 5.21 : Profils du pH dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	159
Figure 5.22 : Profils du pH dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	159
Figure 5.23 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	161
Figure 5.24 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	161
Figure 5.25 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	161
Figure 5.26 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	161
Figure 5.27 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	163
Figure 5.28 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	163
Figure 5.29 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	163
Figure 5.30 : Profils carbone particulaire dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	163
Figure 5.31 : Profils des nitrates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	165
Figure 5.32 : Profils des nitrates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	166
Figure 5.33 : Profils des nitrates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	166
Figure 5.34 : Profils des nitrates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	166
Figure 5.35 : Profils des nitrites au cours de la campagne de mai 2008.....	166
Figure 5.36 : Répartition du fer fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	169
Figure 5.37 : Répartition du manganèse fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements...	170
Figure 5.38 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	172
Figure 5.39 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	173
Figure 5.40 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	173
Figure 5.41 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	173
Figure 5.42 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	173
Figure 5.43 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	174

Figure 5.44 : Profils du fer dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	174
Figure 5.45 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	174
Figure 5.46 : Profils des sulfates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	175
Figure 5.47 : Profils des sulfates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	175
Figure 5.48 : Profils des sulfates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	176
Figure 5.49 : Profils des sulfates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	176
Figure 5.50 : Profils des carbonates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	177
Figure 5.51 : Profils des carbonates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	177
Figure 5.52 : Profils des carbonates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	177
Figure 5.53 : Profils des carbonates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	178
Figure 5.54 : Profils du carbone organique dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	178
Figure 5.55 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	179
Figure 5.56 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	179
Figure 5.57 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	179
Figure 5.58 : Somme des acides organiques mesurés sur les échantillons de la campagne de mai 2008.....	180
Figure 5.59 : Schéma de l'hydrolyse de la matière organique par les bactéries.....	181
Figure 5.60 : Profils des chlorures dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	182
Figure 5.61 : Profils des chlorures dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	183
Figure 5.62 : Profils des chlorures dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	183
Figure 5.63 : Profils des chlorures dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.....	183
Figure 5.64 : Profils des ions sodium au cours de la campagne de mai 2008.....	184
Figure 5.65 : Profils des ions potassium au cours de la campagne de mai 2008.....	184
Figure 5.66 : Profils des ions magnésium au cours de la campagne de mai 2008.....	184
Figure 5.67 : Profils des ions calcium au cours de la campagne de mai 2008.....	185

Figure 5.68 : Résultats des prélèvements de la campagne de février 2007 à Beaumont de Pertuis....187

## CHAPITRE 6

Figure 6.1 : Répartition du cobalt fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	199
Figure 6.2 : Répartition du nickel fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	200
Figure 6.3 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	201
Figure 6.4 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	202
Figure 6.5 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	202
Figure 6.6 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	202
Figure 6.7 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	203
Figure 6.8 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	203
Figure 6.9 : Profils du cobalt et du nickel dissous dans les sédiments Vallabrègues.....	204
Figure 6.10 : Répartition du cuivre fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	206
Figure 6.11 : Répartition du plomb fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	207
Figure 6.12 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	209
Figure 6.13 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	209
Figure 6.14 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	209
Figure 6.15 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	210
Figure 6.16 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	210
Figure 6.17 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	210
Figure 6.18 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de Vallabrègues.....	211
Figure 6.19 : Répartition du zinc fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.....	213
Figure 6.20 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	214
Figure 6.21 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février et b) en mai 2008.....	215

Figure 6.22 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	215
Figure 6.23 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Vallabrègues.....	215

## ANNEXES

Figure A.1 : Tableau périodique : les métaux et les non-métaux (Atkins 2001).....	234
Figure A.2 : Principe de la théorie de Fraunhofer.....	243
Figure A.3 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.....	244
Figure A.4 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir pour différentes températures T1, T2, T3..	246
Figure A.5 : Forme des courbes d'adsorption suivant la relation de type Freundlich (Sigg et al. 2001).....	247
Figure A.6 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	252
Figure A.7 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	253
Figure A.8 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	253
Figure A.9 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments Vallabrègues.....	254
Figure A.10 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	254
Figure A.11 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	255
Figure A.12 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	255
Figure A.13 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments Vallabrègues.....	256
Figure A.14 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	256
Figure A.15 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	257
Figure A.16 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	257
Figure A.17 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments Vallabrègues.....	258
Figure A.18 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	258
Figure A.19 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	259
Figure A.20 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.....	259

Figure A.21 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments Vallabrègues.....	260
Figure A.22 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.....	260
Figure A.23 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.....	261
Figure A.24 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre2007 et b) en mai 2008.....	261
Figure A.25 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments Vallabrègues.....	262

# Liste des tableaux

## CHAPITRE 1

Tableau 1.1 : Quelques valeurs de la perméabilité (Costet and Sanglerat, 1981).....	13
---	----

## CHAPITRE 2

Tableau 2.1 : Paramètres de la régression linéaire du coefficient de diffusion Dm en fonction de la température (Li and Gregory, 1974).....	31
Tableau 2.2 : Effet de la température sur l'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb (Serpaud et al., 1994).....	41
Tableau 2.3 : Surface spécifique et capacité d'échange de plusieurs substances actives de sorption (Forstner and Wittmann, 1981).....	44
Tableau 2.4 : Produits de solubilité des sulfures courants à 25°C (Simons, 1963).....	50
Tableau 2.5 : Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination (Sigg et al., 2001; Turner et al., 1981).....	52
Tableau 2.6 : Classification des métaux et des particules vis-à-vis des processus d'échanges solide-liquide.....	54

## CHAPITRE 3

Tableau 3.1 : Mise en évidence du relargage d'acide organique par les filtres nitroacétate de cellulose.....	73
Tableau 3.2 : Concentration des anions de la solution mère.....	80
Tableau 3.3 : Temps de rétention des anions majeurs.....	81
Tableau 3.4 : Calcul des paramètres d'évaluation de la précision des mesures par HPIC.....	82
Tableau 3.5 : Solution mère utilisée pour l'étalonnage du dosage des métaux trace à l'ICP-AES .....	85
Tableau 3.6 : Longueurs d'onde et limites de détection instrumentales des éléments dosés par le spectromètre JY 2000 (Jobin-Yvon, 2000).....	85
Tableau 3.7 : Composition élémentaire des sédiments standards de référence.....	86
Tableau 3.8 : Evaluation de l'extraction simple et de l'extraction séquentielle avec le sédiment standard de référence STSD-3.....	87
Tableau 3.9 : Solutions extractantes et fractions opérationnelles correspondantes (Monbet and Coquery, 2003).....	88
Tableau 3.10 : Schéma d'extraction de Tessier et al. (1979).....	89
Tableau 3.11 : Schéma d'extraction du BCR (Ure et al., 1993).....	90
Tableau 3.12 : Schéma du protocole d'extractions chimiques séquentielles.....	91

## CHAPITRE 4

Tableau 4.1 : Variables cibles du modèle.....	100
---	-----



Tableau 4.2 : Réactions biogéochimiques « primaires ».....	104
Tableau 4.3 : Réactions biogéochimiques « secondaires ».....	104
Tableau 4.4 : Synthèse bibliographique des valeurs des paramètres biogéochimiques.....	112
Tableau 4.5 : Influence des réactions biogéochimiques sur le pH.....	113

## **CHAPITRE 5**

Tableau 5.1 : Campagnes de prélèvement.....	136
Tableau 5.2 : Caractéristiques des eaux de surface des sites de prélèvements.....	142
Tableau 5.3 : Origines et teneurs de quelques composés naturels dans les eaux souterraines (Alcayde et al., 2008).....	143
Tableau 5.4 : Calage des paramètres de la relation d'Athy.....	147
Tableau 5.5 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Beaumont de Pertuis obtenues par analyse RX sur 5 grains.....	150
Tableau 5.6 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Mas Thibert obtenues par analyse RX sur 5 grains.....	150
Tableau 5.7 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de BRL obtenues par analyse RX sur 5 grains.....	151
Tableau 5.8 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Vallabrègues obtenues par analyse RX sur 5 grains.....	152
Tableau 5.9 : Paramètres d'entrées du modèle.....	154
Tableau 5.10 : Constantes cinétiques calées par rapport aux profils analytiques.....	155
Tableau 5.11 : Acides identifiés comme constituant le COD de l'eau interstitielle sur les échantillons de la campagne de mai 2008.....	180
Tableau 5.12 : Gammes de concentrations des cations majeurs dans l'eau interstitielle des échantillons de la campagne de mai 2008.....	185

## **CHAPITRE 6**

Tableau 6.1 : Fractionnement solide-liquide des métaux dans la colonne d'eau.....	191
Tableau 6.2 : Contribution de la fraction colloïdale à la fraction « dissoute » pour les métaux analysés.....	192
Tableau 6.3 : Concentrations métalliques minimales et maximales dans les 10 premiers centimètres des sédiments des différents sites de prélèvements.....	195
Tableau 6.4 : Paramètres calées pour les échanges solide-liquide des ETM.....	196
Tableau 6.5 : Récapitulatif de la répartition des ETM étudiés sur les sédiments des sites de prélèvements.....	216

## ANNEXES

Tableau A.1 : Présence des ETM étudiés dans l'environnement et notamment la croûte terrestre (d'après Blanquet et al., 2004).....	250
Tableau A.2 : Classification de quelques métaux selon leur toxicité et disponibilité (Forstner and Wittmann 1981).....	250
Tableau A.3 : Principaux effets associés aux ETM étudiés et les recommandation de l'OMS (d'après Blanquet et al., 2004).....	251
Tableau A.4 : Propriétés connues des ETM étudiés pour les organismes vivants (d'après Blanquet et al., 2004).....	251

---

# INTRODUCTION GENERALE

---

## ***I. Contexte et problématique générale***

Les éléments métalliques<sup>1</sup> sont présents dans tous les compartiments de l'environnement et sont issus, d'une part, de l'héritage du fond géologique, et, d'autre part, du cumul des apports anthropiques. Les métaux naturellement contenus dans les sédiments et les eaux naturelles proviennent à 80% des altérations physiques et chimiques des roches sédimentaires. Les apports anthropiques sont liés aux pratiques agricoles, aux activités industrielles ou encore aux activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers tendant à modifier la concentration de certains de ces éléments aussi bien dans l'atmosphère que dans l'eau et dans les sols. Certains métaux sont même entièrement d'origine humaine, comme le plutonium (Pu) ou l'américium (Am).

Certains éléments métalliques, comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn, sont essentiels pour les organismes : ce sont les oligo-éléments (la liste des oligo-éléments a été fixée par l'OMS (WHO 2003) : au total 21 éléments sont reconnus comme tels, dont 14 métaux). Indispensables en quantités minimes, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité.

D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes et présentent des effets toxiques dès les faibles teneurs (de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$ ) : ce sont principalement le plomb, le mercure et le cadmium (Sigg *et al.* 2001).

Ces éléments sont pour la plupart (sauf pour Al, Fe, Na, Mg, Mn, Ca, K), présents dans l'environnement en quantités très faibles. On dit qu'ils sont présents « à l'état de trace ». On associe aux les « **éléments traces métalliques** » (ETM), les métaux dont la concentration en masse dans une phase solide est inférieure ou égale à 100mg/kg (<100 ppm) (Sposito 1989).

Afin d'évaluer l'impact des apports anthropiques des ETM dans l'environnement et d'assurer la protection de l'homme, il est nécessaire de connaître les facteurs et les processus contrôlant la

---

<sup>1</sup> Voir Définitions en Annexe 1.

mobilité et la réactivité de ces éléments. Une des principales missions de l'IRSN est d'assurer cette maîtrise vis-à-vis des [radionucléides](#) qui, pour une grande proportion, peuvent être associés aux ETM. Vis-à-vis de la problématique de l'IRSN, nous aborderons cette étude sous l'angle des éléments métalliques correspondants, et non des isotopes ; ceci pour les raisons suivantes :

1) La plupart des radionucléides sont des métaux. En effet, si on se réfère à la définition d'un élément métallique (Voir Annexe 1), on s'aperçoit que la plupart des éléments de la classification périodique de Mendeleïev sont des métaux voire des métalloïdes.

2) La métrologie utilisée pour analyser les métaux est plus facile à mettre en place. Les radionucléides ne sont décelables dans l'environnement qu'avec des appareils très sensibles qui détectent le rayonnement émis ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) (détecteurs à gaz, scintillateurs solides ou liquides, spectrométrie  $\gamma$ ...). Les préparations et l'analyse de ces échantillons demandent un travail long et minutieux (Foulquier, 2000).

Si nous connaissons le comportement du métal, nous pouvons en déduire le comportement général du radionucléide, en effet, les isotopes radioactifs ont le même comportement que leur métal dans l'environnement.

Les apports en ETM se font principalement dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou dans les cours d'eau sous forme liquide. Les dépôts atmosphériques se font sur la surface des eaux et de la terre. Sur la terre, à chaque pluie ou fonte des neiges, c'est le lessivage des bassins versants qui draine les polluants métalliques jusqu'aux cours d'eau. Ainsi les cours d'eau sont les principaux réceptacles des différentes pollutions à l'échelle des bassins versants. Les ETM qui y sont transférés se présentent dans la colonne d'eau et le [sédiment](#) sous deux formes :

- Dissoute dans la colonne d'eau et l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire, c'est la forme la plus mobile et donc la plus [biodisponible](#) pour les populations aquatiques.

- Fixée sur les particules des sédiments ou en suspension dans la colonne d'eau. Sous cette dernière forme, les ETM peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement. Ainsi, les zones sédimentaires possèdent des propriétés accumulatrices et constituent des compartiments sensibles dans lesquels on peut trouver les concentrations environnementales les plus importantes. Le problème n'est pas tant l'accumulation dans le sédiment mais plutôt la remobilisation des stocks de polluants lorsqu'un changement environnemental intervient. Ainsi ces stocks peuvent évoluer en fonction des conditions physico-chimiques du milieu et conditionner en grande partie la toxicité du milieu vis-à-vis des organismes vivants.

Comprendre la formation et la remobilisation de ces stocks est donc un enjeu majeur pour la gestion de la qualité des hydrosystèmes.

Les trois grands processus intervenant dans la remobilisation de ces stocks sédimentaires sont : l'[érosion](#), la diffusion interstitielle et la [bioturbation](#) (**Figure 1**).

Cette problématique qui implique de fortes interactions entre les domaines de la mécanique, de la chimie et de la biologie est, en partie, étudiée au Laboratoire de Modélisation Environnementale (LME) de l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).

En collaboration avec l'IRPHE (Institut de Recherche sur les Phénomènes Hors Equilibres ), les travaux menés jusqu'à présent au LME ont concerné les aspects mécaniques de cette thématique : la thèse de O. El Ganaoui (El Ganaoui 2002) a soulevé l'intérêt de décomposer les matières en fonction de leur dynamique sédimentaire ; les travaux postdoctoraux de C. Brach-Papa (Brach-Papa 2003; Brach-Papa *et al.* 2006) ont permis de développer le protocole TALISMEN, dédié à la caractérisation des classes de vitesses de chute des matières en suspension, et la thèse de F. Ternat (F.Ternat, 2007) a permis d'intégrer les mécanismes physiques de la [diagenèse sédimentaire](#) (tassement, consolidation) dans la modélisation de la mobilité par érosion des stocks sédimentaires.

Dans le prolongement de ces travaux, l'objectif de ce travail de thèse est de compléter ces modélisations en intégrant le processus de diffusion interstitielle. Il s'agit d'introduire les couplages physico-chimiques qui contribuent à la mobilité des ETM associés aux stocks sédimentaires par diffusion des phases mobiles au sein de la colonne sédimentaire et à l'interface de la colonne d'eau et du sédiment.

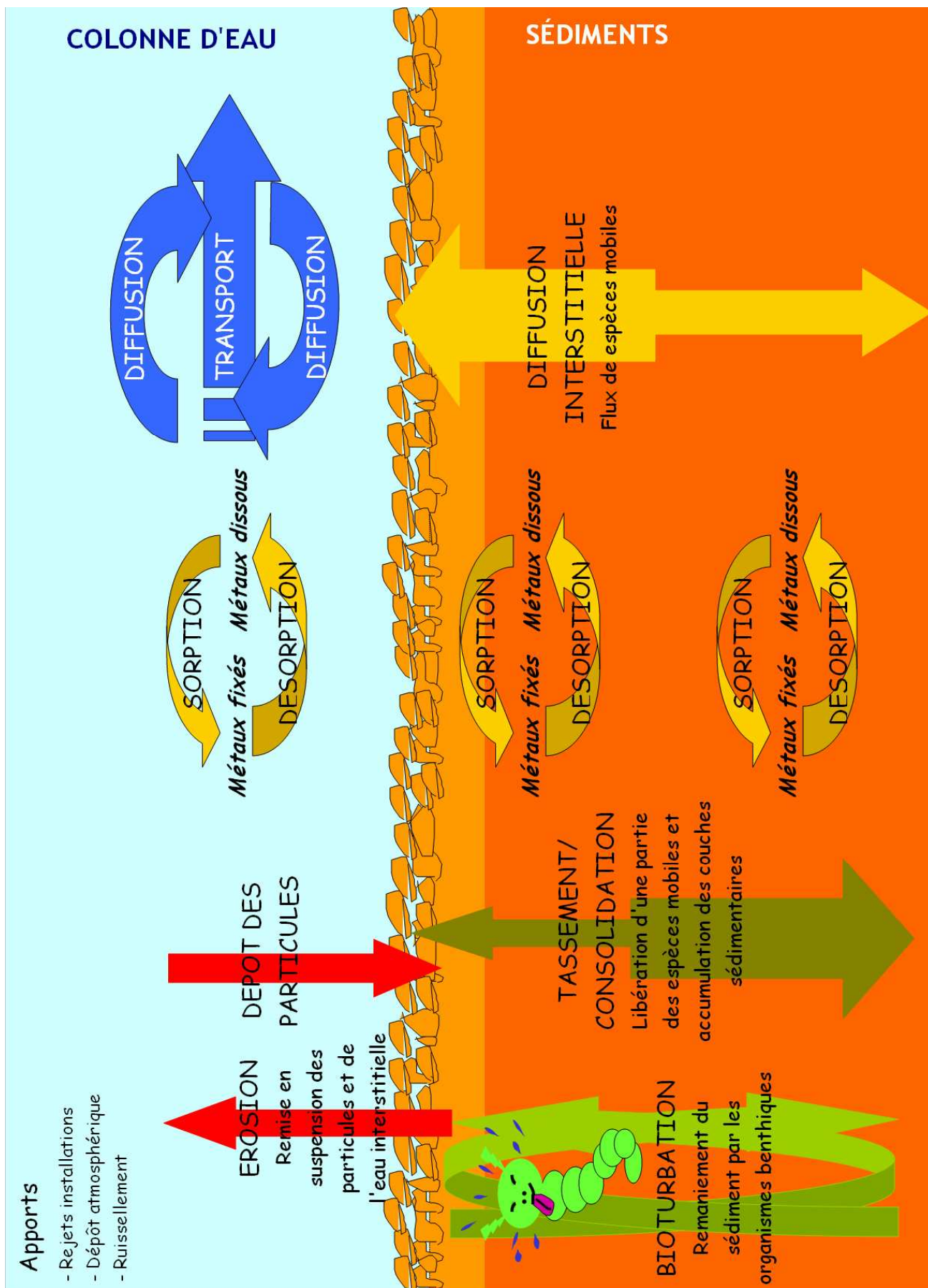


Figure 1 : Schéma des différents transferts dans les milieux aquatiques

## **II. Objectif de l'étude et démarche générale**

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier la mobilité des ETM par diffusion interstitielle au sein de la colonne sédimentaire des cours d'eau. Il s'agit en particulier de prendre en compte trois points :

- 1) La diffusion des phases mobiles des ETM dans la colonne sédimentaire.
- 2) La répartition des ETM entre leurs phases mobile (dissoute et colloïdale) et non mobile (particulaire).
- 3) Les principaux processus biogéochimiques de la diagenèse précoce susceptibles de modifier cette répartition.

Afin d'appréhender ces différents points, ce travail associe trois approches complémentaires :

- du terrain, avec des prélèvements in situ de carottes de sédiments,
- de l'analyse,
- de la modélisation ;

le but étant d'obtenir et d'interpréter les profils verticaux des formes dissoutes et particulaires des éléments traces métalliques dans des carottes de sédiments naturels.

Dans ce cadre pluridisciplinaire, ce manuscrit de thèse s'articule en trois parties :

- La première partie est dédiée à l'identification des processus impliqués dans les transferts et la mobilité des ETM le long de la colonne sédimentaire.

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans les transferts des ETM dans ce compartiment, il est important de bien connaître ce milieu. C'est pourquoi, le but du chapitre 1 est de situer le contexte dans lequel évoluent les ETM en présentant les caractéristiques physico-chimiques de la colonne sédimentaire. Dans un deuxième temps, le chapitre 2 a pour objectif de présenter les différents mécanismes de transferts des ETM.

- La deuxième partie est consacrée à la mise en place de la méthodologie de l'étude. Cette méthodologie associe deux approches complémentaires qui ont été menées de manière concomitante : analyses et modélisation.

Le chapitre 3 présente la démarche analytique mise en place pour obtenir les distributions verticales des paramètres physico-chimiques, des nutriments et des formes solides et liquides des ETM au sein de carottes de sédiments naturels prélevées dans les cours d'eau.

Le chapitre 4 est consacré au développement d'un modèle général dédié à l'évaluation de la répartition solide-liquide des ETM afin d'analyser, de comprendre et de reproduire les évolutions verticales analytiques.

- La troisième partie de ce manuscrit est dédiée à l'application de la méthodologie sur des sédiments naturels prélevés dans la Durance et le Rhône.

Le chapitre 5 présente la caractérisation des sédiments prélevés : les propriétés physico-chimiques des eaux de surface, les propriétés granulométriques des sédiments et les profils analytiques des paramètres physico-chimiques et des espèces chimiques mesurés le long des différentes colonnes sédimentaires prélevées.

Enfin le chapitre 6 est consacré à l'analyse du comportement de plusieurs ETM d'intérêts (Co, Cu, Ni, Pb et Zn).

Pour conclure cette étude, nous présenterons les différentes perspectives de ce travail concernant les pistes à suivre pour améliorer la compréhension des transferts des ETM dans les sédiments et leur prise en compte dans les modèles opérationnels dédiés aux transferts des radionucléides dans les cours d'eau.



---

# PREMIERE PARTIE

## IDENTIFICATION DES PROCESSUS



Le Verdon (V. Devallois, novembre 2007)

*« Quand on ne sait pas, on ne se pose pas trop de questions, mais quand on commence à disposer d'un début d'explication, on veut à tout prix tout savoir, tout comprendre. »*

B. WERBER, Les Thanatonautes

# PREMIERE PARTIE

## IDENTIFICATION DES PROCESSUS

---

<b>CHAPITRE 1 : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COLONNE SEDIMENTAIRE .....</b>	<b>9</b>
<b>I. Caractéristiques physiques de la colonne sédimentaire.....</b>	<b>10</b>
<i>I.1 La colonne sédimentaire : un milieu poreux saturé .....</i>	<i>10</i>
<i>I.2 Variables macroscopiques d'un milieu poreux .....</i>	<i>11</i>
I.2.1 Masse volumique des grains .....	11
I.2.2 Teneur en eau .....	12
I.2.3 Porosité .....	12
I.2.4 Tortuosité .....	13
I.2.5 Perméabilité .....	13
<b>II. Les principales particules constituant la matrice solide des sédiments.....</b>	<b>14</b>
<i>II.1 Particules organiques .....</i>	<i>14</i>
<i>II.2 Particules inorganiques .....</i>	<i>15</i>
II.2.1 Oxydes métalliques.....	15
II.2.2 Argiles .....	16
II.2.3 Silice .....	17
II.2.4 Aluminosilicates non argileux .....	17
II.2.5 Carbonates .....	17
II.2.6 Phosphates .....	18
II.2.7 Sulfures.....	18
<b>III. Diagenèse précoce du sédiment.....</b>	<b>19</b>
<i>III.1 Minéralisation de la matière organique : « schéma de Froelich ».....</i>	<i>19</i>
<i>III.2 Réactions secondaires.....</i>	<i>22</i>
<i>III.3 Evolution des espèces biogéochimiques .....</i>	<i>23</i>
III.3.1 Précipitation de phases sulfurées.....	23
III.3.2 Précipitation et dissolution de phases carbonatées .....	23
III.3.3 Comportement du fer et du manganèse .....	24
<i>III.4 Comment identifier les processus biogéochimiques ? .....</i>	<i>25</i>
<i>III.5 Les bactéries : moteurs des processus biogéochimiques .....</i>	<i>27</i>
 <b>CHAPITRE 2 : LES MECANISMES DE TRANSFERTS DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE .....</b>	 <b>29</b>
<b>I. La diffusion interstitielle des ETM.....</b>	<b>30</b>
<b>II. Les échanges solide - liquide .....</b>	<b>32</b>
<i>II.1 Les mécanismes de sorption/désorption.....</i>	<i>32</i>
II.1.1 Adsorption/désorption .....	32
II.1.2 Échange ionique.....	35
II.1.3 Précipitation/dissolution de surface .....	36
II.1.4 Coprécipitation .....	37
II.1.5 Absorption .....	37
<i>II.2 Influence des paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>38</i>
II.2.1 Le pH.....	38
II.2.2 La force ionique.....	39
II.2.3 Les conditions d'oxydoréduction.....	39
II.2.4 Autres paramètres .....	40
<i>II.3 Cinétique et réversibilité des échanges solide-liquide .....</i>	<i>42</i>
<b>III. Interactions particules/ETM.....</b>	<b>44</b>
<i>III.1 Réactivité des particules .....</i>	<i>44</i>
III.1.1 Influence de la taille des particules.....	44
III.1.2 Réactivité des particules organiques.....	45
III.1.3 Réactivité des particules inorganiques.....	46
<i>III.2 Réactivité des métaux.....</i>	<i>51</i>
<i>III.3 Récapitulatifs des interactions métaux/particules .....</i>	<i>53</i>
<b>IV. Influence de la biogéochimie sur les ETM.....</b>	<b>55</b>

---

# CHAPITRE 1

## CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA COLONNE SEDIMENTAIRE

---

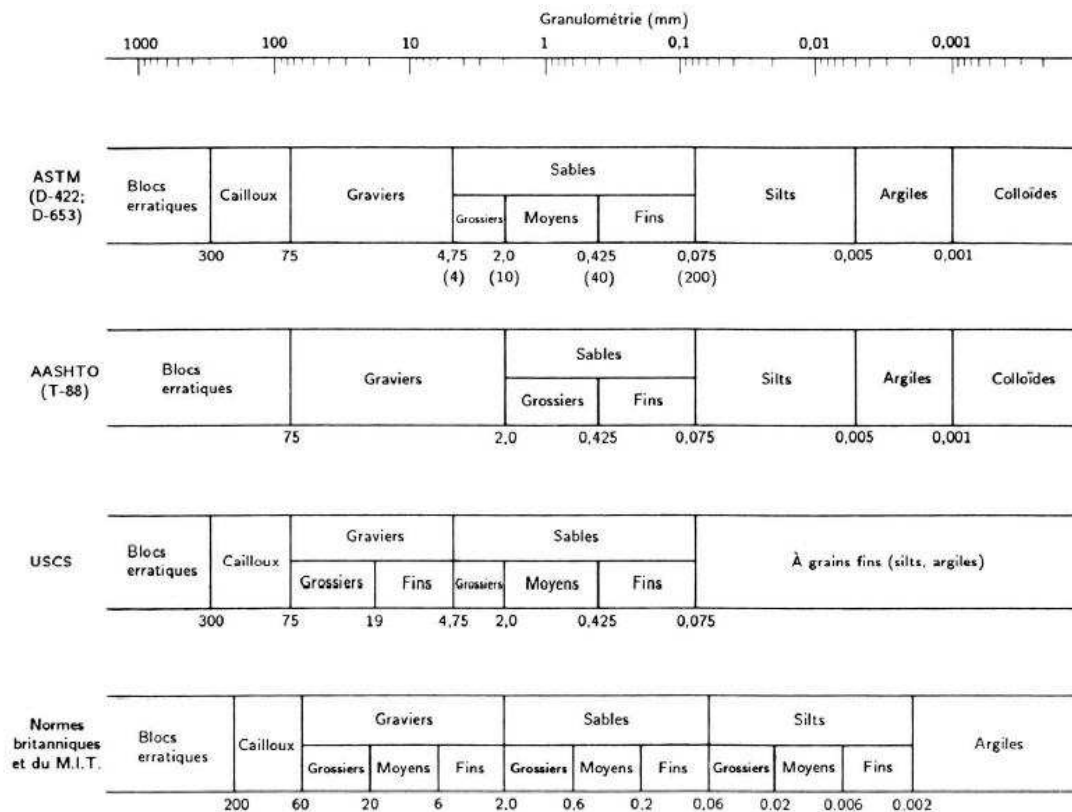
La colonne sédimentaire des cours d'eau est un compartiment sensible dans lequel on peut trouver les concentrations environnementales en polluants les plus élevées. Les gradients des propriétés physico-chimiques et biologiques y sont importants et les éléments traces métalliques (ETM) peuvent s'y accumuler et constituer des stocks potentiellement toxiques pour l'environnement.

Pour comprendre les mécanismes impliqués dans les transferts des ETM dans ce compartiment, il est important de bien connaître ce milieu. C'est pourquoi, le but de chapitre est de présenter les caractéristiques physiques, les constituants et les principaux processus de la colonne sédimentaire.

# I. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE LA COLONNE SEDIMENTAIRE

## I.1 La colonne sédimentaire : un milieu poreux saturé

Les sédiments des cours d'eau sont constitués de grains solides, plus ou moins cimentés, formant un squelette autour duquel subsistent des espaces vides appelés pores : ce sont des milieux poreux au sens des mécaniciens des fluides. Ces vides peuvent être occupés par de l'eau, de l'air ou d'autres fluides. Dans notre contexte, on s'intéresse uniquement aux sédiments saturés en eau, c'est-à-dire dans lesquels tous les vides sont remplis d'eau (De Marsily, 1981). En première approche, les grains solides sont classés en fonction de leur taille selon des classes de dimensions prédéfinies. Pour cela, il existe plusieurs normes globalement équivalentes qui définissent des classes de dimensions différentes (**Figure 1.1**).



**Figure 1.1 : Classifications granulométriques des grains constituant la matrice solide des sédiments (Holtz and Kovacs, 1981).**

On distingue trois grandes familles de particules à partir des coupures théoriques de 64  $\mu\text{m}$  et 0,45  $\mu\text{m}$ . Les particules de taille supérieure à 64  $\mu\text{m}$  sont non cohésives et les particules plus petites sont dites cohésives. Ces dernières peuvent s'agglomérer pour assurer la cohésion de la matrice solide du sédiment. Au niveau microscopique, ce sont les propriétés électrostatiques des petites particules qui

sont à l'origine de la cohésion (Ternat, 2007). Les particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 à 10  $\mu\text{m}$  sont des colloïdes (Sigg et al., 2001). Ces particules sont suffisamment petites pour que l'action de la pesanteur soit très limitée sur leur comportement, mais suffisamment grandes pour les distinguer d'une molécule en solution (Citeau, 2004).

En pratique, la limite entre les phases dissoutes et particulières est fixée arbitrairement à 0,45  $\mu\text{m}$ . Dans cette étude, nous considérons comme phase dissoute, toute phase non retenue par filtration sur membrane de diamètre de pore inférieur à 0,45  $\mu\text{m}$ . Ainsi, les phases colloïdales sont associées à la phase dissoute.

L'eau qui remplit les vides formés par les pores est appelée l'eau interstitielle. On distingue deux types d'eau interstitielle (**Figure 1.2**) :

- L'eau liée : elle est attachée à la surface des grains par le jeu des forces d'attraction moléculaires. Ces forces décroissent avec la distance de la molécule d'eau au grain. En quelque sorte, l'eau liée peut être considérée comme faisant partie du solide.
- L'eau libre : elle est l'eau qui est en dehors du champ d'attraction des particules et qui est susceptible de se déplacer sous l'effet des gradients de pression.

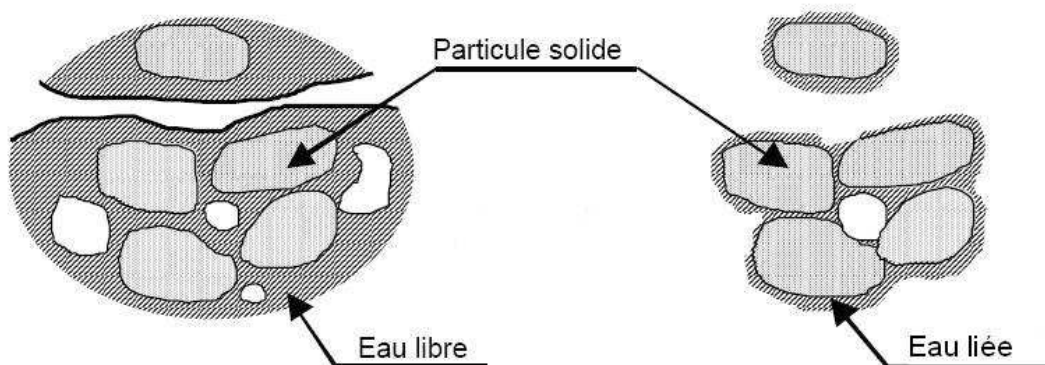


Figure 1. 2 : Schéma eau libre – eau liée (de Marsily, 1981)

## I.2 Variables macroscopiques d'un milieu poreux

Il existe différentes variables qui permettent de caractériser un milieu poreux saturé et donc la colonne sédimentaire.

### I.2.1 Masse volumique des grains

La masse volumique des grains qui composent le sédiment, notée  $\rho_s$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), est définie comme le rapport entre la masse solide (ou masse sèche)  $m_s$  et le volume solide du sédiment  $V_s$  :

$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s}$$

En moyenne,  $\rho_s$  est de l'ordre de  $2,37 \text{ g.cm}^{-3}$  (Boudreau, 1996; Boudreau, 1997).

### I.2.2 Teneur en eau

La teneur en eau  $w_e \text{ (g.g}^{-1}\text{)}$  est définie par le rapport entre la masse d'eau  $m_e$  et la masse de sédiment sec  $m_s$  :

$$w_e = \frac{m_e}{m_s}$$

### I.2.3 Porosité

La porosité traduit la distribution quantitative des vides dans le sédiment. Elle est définie par le rapport entre le volume des vides,  $V_e$ , et le volume total du milieu  $V_T$  :

$$n = \frac{V_e}{V_T} = \frac{V_e}{V_e + V_s}$$

Pour un milieu saturé, le volume des vides est entièrement rempli d'eau et le volume d'eau est égal au volume de vide. En raison de la présence d'eau libre et d'eau liée, on définit la porosité cinématique (ou efficace) comme le rapport entre le volume d'eau libre et le volume total du milieu. En pratique, c'est généralement cette dernière qui est mesurée et qui est associée à la porosité totale. La porosité dépend de l'agencement des grains en fonction de la consolidation et du tassement du milieu. En règle générale, plus les grains sont fins, plus la porosité diminue et plus la capacité de rétention des particules vis-à-vis des métaux augmente (**Figure 1.3**).

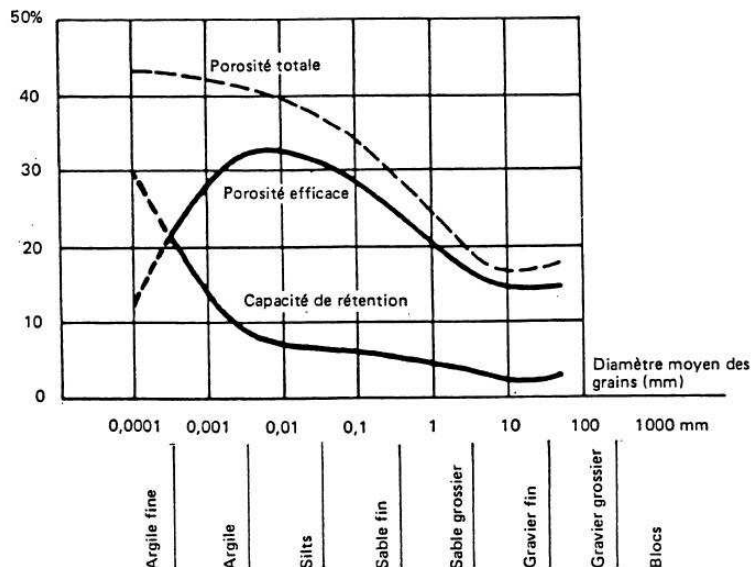


Figure 1.3 : Variations de la porosité en fonction de la taille des grains (deMarsily, 1981)

### 1.2.4 Tortuosité

Dans un milieu poreux, le déplacement d'un soluté d'un point A à un point B ne peut pas s'effectuer en ligne droite car il doit suivre un cheminement tortueux qui contourne les particules. La tortuosité,  $\theta$ , représente la longueur supplémentaire de ce cheminement par rapport au chemin direct (**Figure 1.4**). Elle peut être calculée en fonction de la porosité  $n$  :

$$\rightarrow \theta^2 = \frac{1}{n} \text{ (loi d'Archie)}$$

$$\rightarrow \theta^2 = 1 - \ln n^2 \text{ (Boudreau, 1997)}$$

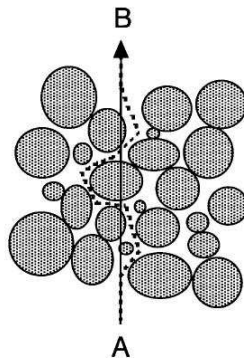


Figure 1. 4 : Définition de la tortuosité (Boudreau, 1997).

### 1.2.5 Perméabilité

La perméabilité est une grandeur qui caractérise la cinétique d'un écoulement dans un milieu poreux. Plus sa valeur est proche de 1, plus l'écoulement est facilité. Voici quelques valeurs de la perméabilité dans différents milieux poreux (**Tableau 1.1**):

Nature du sédiment	Perméabilité ( $\text{m.s}^{-1}$ )
Gravier	$10^{-3} < k < 1$
Sable	$10^{-5} < k < 10^{-3}$
Limon et sable argileux	$10^{-9} < k < 10^{-5}$
Argile	$10^{-13} < k < 10^{-9}$

Tableau 1. 1 : Quelques valeurs de la perméabilité (Costet and Sanglerat, 1981)

## II. LES PRINCIPALES PARTICULES CONSTITUANT LA MATRICE SOLIDE DES SEDIMENTS

La matrice solide des sédiments est constituée par un assemblage de particules de natures organiques et inorganiques.

### II.1 Particules organiques

Les particules organiques proviennent du métabolisme et de la dégradation des organismes vivants. C'est un ensemble très varié et assez mal connu. Elles se décomposent en deux fractions :

→ Fraction organique vivante (microflore, faune et racine)

→ Fraction organique morte : débris organiques d'origines animale ou végétale, plus ou moins décomposés en **humus** sous l'action des microorganismes.

Dans les sédiments, les particules organiques sont principalement des substances humiques (**Figure 1.5**) classées en trois groupes selon leur solubilité : les acides humiques solubles en milieu alcalin mais insolubles en milieu acide, les acides fulviques solubles dans les deux cas, et les humines toujours insolubles. Les acides humiques et les acides fulviques sont les fractions les plus étudiées car elles sont considérées comme les plus actives. Il a été estimé que les acides fulviques représenteraient 40 à 80% de la matière organique dans les milieux d'eaux douces tandis que les acides humiques ne compteraient que pour 5 à 10% (Audry, 2003; Audry et al., 2006).

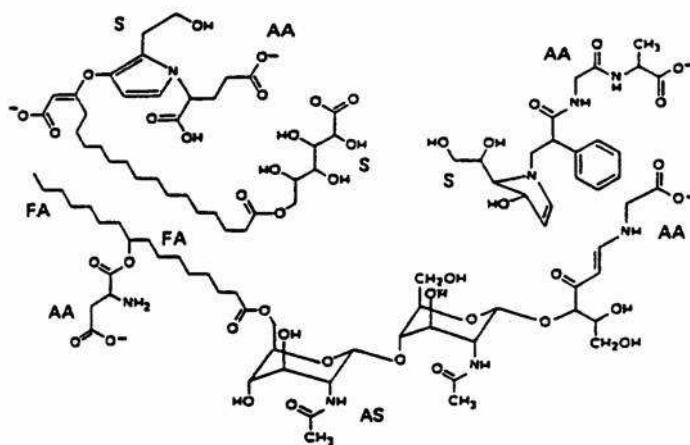


Figure 1. 5 : Structure typique d'une substance humique naturelle



## II.2 Particules inorganiques

Les particules inorganiques proviennent soit du transport par charriage de matériel sédimentaire du bassin versant soit du fond géochimique du sédiment. Les principales particules inorganiques présentes en milieu aquatique sont :

- Les oxydes métalliques ;
- Les argiles (phyllosilicates) ;
- Les aluminosilicates non argileux (feldspaths, ...) ;
- La silice (opale, quartz,...) ;
- Les carbonates (calcite, dolomite) ;
- Les phosphates (vivianites, ...) ;
- Les sulfures (pyrite, ...).

### II.2.1 Oxydes métalliques

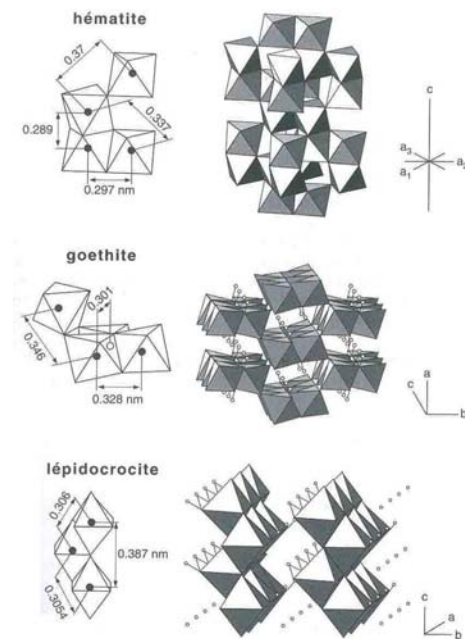
Les oxydes métalliques sont présents sous forme amorphe ou cristalline dans la majorité des sédiments : ce sont principalement des oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium. Ils se forment par oxydation des cations  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Sous le terme générique d'« oxydes » sont souvent regroupés les précipités sous formes d'oxydes, d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes.

Les plus abondants sont les oxydes de fer. On trouve une grande variété d'oxydes de fer, formés à partir d'un hydroxyde précurseur commun ( $\text{Fe}(\text{OH})_3, x\text{H}_2\text{O}$ ) rapidement transformé dans la gamme de **pH** des eaux naturelles, en lépidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) et en ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8, 4\text{H}_2\text{O}$ ), qui sont deux formes mal cristallisées. Ces deux formes métastables évoluent par vieillissement vers des espèces plus cristallisées que sont la goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) et l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (**Figure 1.6**). Celles-ci sont présentes simultanément dans les sédiments et la prédominance d'une forme par rapport à l'autre est dépendante des conditions de pH. Toutefois, dans les conditions des eaux naturelles, la goethite reste la forme prédominante (Audry, 2003; Schulz and Zabel, 2000; Tessier et al., 1996).

Pour les oxydes de manganèse, les principaux produits d'oxydation sont des formes amorphes ou peu cristallisées : l'hausmannite ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), la feitknechtite ( $\beta\text{-MnOOH}$ ) et une forme thermodynamiquement stable ( $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_x, 1 \leq x \leq 2$ ). Par vieillissement, ces formes évoluent vers la birnessite ( $\delta\text{-MnO}_2$ ), la manganite amorphe ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ), l'hollandite ( $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ ) et la lithiophorite ( $(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ ) (Alloway, 1995; Audry, 2003; Tessier et al., 1996).

Pour les oxydes d'aluminium, la gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) est la forme la plus abondante (Alloway, 1995).

Les oxydes métalliques, et notamment les oxydes de fer et de manganèse, jouent un rôle important dans le comportement des métaux.



**Figure 1. 6 : Structures cristallographiques des oxydes et oxyhydroxydes de fer : hématite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$ , et lépidocrocite  $\gamma\text{-FeOOH}$  (Sigg et al., 2001)**

### II.2.2 Argiles

Avec les oxydes métalliques, les argiles sont les particules inorganiques les plus importantes dans les milieux aquatiques.

Il est important de distinguer les argiles « granulométriques » définies par leur taille et les argiles « minéralogiques » définies par leur structure cristalline.

Les argiles granulométriques sont des minéraux de diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ . Dans les sédiments, ils peuvent représenter jusqu'à 30% de la masse totale. Leur faible taille leur confère une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact.

Les argiles minéralogiques résultent de l'altération des roches. Ce sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, constitués d'une superposition de feuillets composés de couches tétraédriques de Si-O et de couches octaédriques composées de Al-OH ou Mg-OH, entre lesquelles se placent divers cations compensateurs tels que  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Les argiles les plus simples sont la kaolinite de type 1:1, c'est à dire composée de feuillets élémentaires constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T : O). Les illites et les smectites (ou montmorillonites) de type 2:1, sont composées de feuillets superposés de type tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (T : O : T) (**Figure 1.7**).

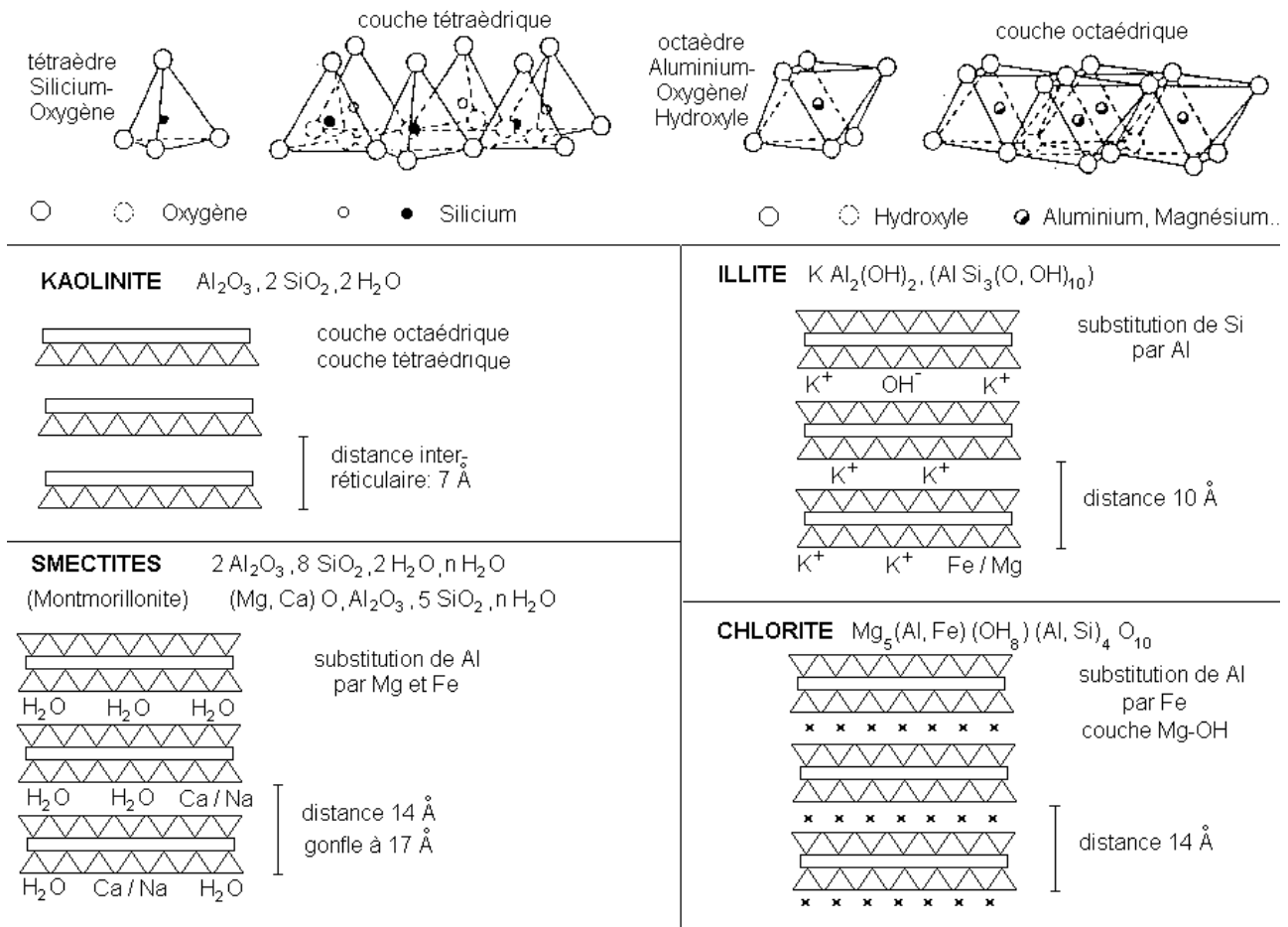


Figure 1. 7 : Structure des argiles (Schulz and Zabel, 2000)

### II.2.3 Silice

La silice est présente en abondance dans les milieux naturels à l'état cristallin (quartz, opale, stishovite, cristobalite) ou amorphe. Dans les sédiments, elle se présente principalement sous forme de quartz ( $SiO_2$ ) (Blanchard, 2000; Sigg et al., 2001).

### II.2.4 Aluminosilicates non argileux

Les silicates non argileux sont aussi présents en abondance dans les milieux naturels (ils représentent près de 90 % du poids de la croûte terrestre), à l'état cristallin ou amorphe. Dans les sédiments, ce sont principalement le K-Feldspath ( $KAlSi_3O_8$ ) et l'albite ( $NaAlSi_3O_8$ ) (Sigg et al., 2001).

### II.2.5 Carbonates

Les carbonates sont exogènes et peuvent se former dans la colonne d'eau : le plus souvent c'est de l'aragonite qui évolue à long terme en calcite ( $CaCO_3$ ). Dans le sédiment, ils peuvent se présenter

sous forme de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), de dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et de rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) (Sigg et al., 2001).

### **II.2.6 Phosphates**

Les minéraux phosphatés se retrouvent dans tous les types de roches et sédiments. Les plus abondants sont les phosphates de fer (vivianite) et la famille des apatites, plus spécifiquement des apatites calciques ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ ). Dans les sédiments, ce sont généralement des fluorapatites carbonatées et des hydroxyapatites ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) (Sigg et al., 2001).

### **II.2.7 Sulfures**

Dans les sédiments anoxiques, les sulfures majoritaires sont la greigite et la mackinawite qui sont des formes amorphes évoluant en pyrite  $\text{FeS}_2$ . Dans les sédiments oxiques, la majorité du soufre organique se trouve sous forme de sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les sédiments contiennent généralement entre 0,1 et 0,5 % de sulfures (Lions, 2004).

### III. DIAGENESE PRECOCE DU SEDIMENT

Les sédiments des cours d'eau sont caractérisés par d'importants gradients bio-physico-chimiques. Ces gradients sont la conséquence de nombreuses transformations physiques, chimiques et biologiques qui conduisent à la transformation du sédiment en roche cohérente : c'est la diagénèse sédimentaire.

La diagénèse définit l'ensemble des processus physico-chimiques qui transforment le sédiment en roche cohérente (du grec « dia » : à travers et « genesis » : formation).

La diagénèse précoce désigne les transformations qui commencent dès le dépôt des particules et qui sont prédominantes aux petites échelles géologiques (quelques dizaines d'années). Du point de vue des ETM, il est intéressant de prendre en compte ces réactions car elles jouent un rôle important sur leurs transferts dans les cours d'eau (Ternat, 2004).

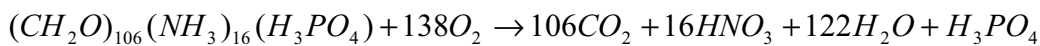
La diagénèse précoce mêle des mécanismes physiques (tassement et consolidation) et biogéochimiques (minéralisation de la matière organique). Ces derniers correspondent à une succession de réactions induites ou catalysées par les bactéries et les micro-organismes. Ainsi, la présence de bactéries et de matière organique sont les deux conditions sine qua non pour induire les réactions biogéochimiques de la diagénèse précoce.

#### III.1 Minéralisation de la matière organique : « schéma de Froelich »

La minéralisation ou l'oxydation de la matière organique par les microorganismes nécessite un accepteur d'électrons ou oxydant. Les microorganismes utilisent préférentiellement l'oxydant qui produit la plus grande quantité d'énergie libre indispensable à leur développement physiologique (**Figure 1.8**). Ainsi, il y a un appauvrissement, dans un premier temps, des oxydants qui produisent la plus grande quantité d'énergie libre, puis de ceux qui ont une production d'énergie libre moindre. On observe ainsi, le long de la colonne sédimentaire, une succession de réactions d'oxydoréduction où chaque étape fait intervenir un donneur d'électrons (réducteur) -la matière organique, qui est oxydée-, et un accepteur d'électrons (oxydant) qui est réduit (Gouzy, 2004). Ces réactions s'ordonnent en fonction de leurs potentiels d'oxydoréduction décroissants selon une séquence théorique qui peut être établie d'après le « modèle de Froelich » (Froelich et al., 1979).

##### 1) Respiration aérobie

Près de la surface du sédiment, l'oxygène dissous (originaire entre autre de l'atmosphère) dans les eaux interstitielles est consommé par la respiration aérobie des bactéries selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :



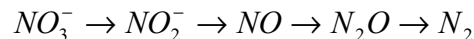
Dans cette zone appelée zone oxique, l'oxygène dissous est l'électron accepteur pour la dégradation de la matière organique. Cette réaction se poursuit jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé. Dans les sédiments fins, l'oxygène diffuse mal à partir de l'eau sus-jacente, de sorte que l'oxygène disparaît totalement de l'eau interstitielle dès les premiers millimètres sous l'interface eau-sédiments (Boust et al., 1999).

## 2) Réduction des nitrates

Lorsque l'oxygène devient insuffisant, les nitrates produits lors de la dégradation oxique servent d'électron-accepteurs.

Ils sont à leur tour réduits selon deux processus :

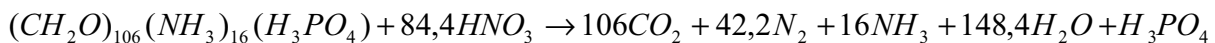
- la respiration dénitrifiante (ou dénitrification) : les nitrates sont réduits en nitrite  $NO_2^-$ , puis en azote gazeux ( $N_2$ ) si la dénitrification est totale :



- la réduction dissimilatrice du nitrate en ammonium (ou ammonification des nitrates) : Les nitrates sont réduits en nitrite  $NO_2^-$ , puis en ammonium  $NH_4^+$  (Laverman et al, 2006):



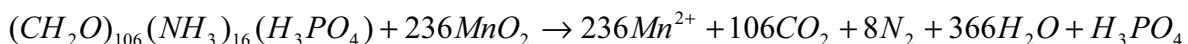
L'azote passe du degré d'oxydation +V au degré d'oxydation 0 et/ou -III (réduction) tandis que le carbone passe du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +IV dans  $CO_2$  (oxydation) selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :



## 3) Réduction des oxydes de manganèse et de fer

Sous la zone de dénitrification, les oxydes de manganèse<sup>1</sup> (III, IV) sont utilisés comme accepteurs d'électrons. Les oxydes de manganèse (III, IV) sont réduits en Mn(II) dissous.

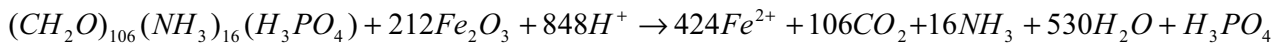
Le manganèse passe du degré d'oxydation +III/IV au degré +II (réduction) selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :



La réaction de réduction des (hydr)oxydes de manganèse est suivie par la réduction des (hydr)oxydes de fer<sup>2</sup> (III).

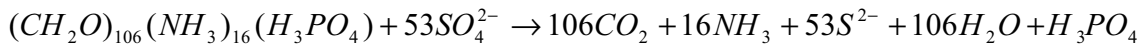
Les oxydes de fer (III) sont réduits en Fe(II) dissous. Le fer passe du degré d'oxydation +III au degré +II (réduction) selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :

<sup>2</sup> Pour les réactions de réductions des oxydes métalliques, on parle de réaction de dissolution réductrice car le manganèse/fer passe de l'état solide à dissous (dissolution) et du degré d'oxydation (III/IV) à (II) (réduction).



#### 4) Réduction des sulfates

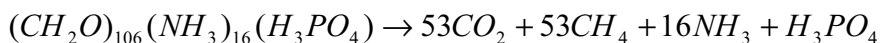
En profondeur, les sulfates dissous servent d'oxydants pour minéraliser la matière organique. La réduction des sulfates ne peut s'opérer que sous l'action de bactéries dites sulfato-réductrices selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :



Le soufre passe du degré d'oxydation +VI dans  $SO_4^{2-}$  au degré d'oxydation -I dans  $HS^-$  (réduction) tandis que le carbone passe du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation +IV dans  $CO_2$  (oxydation).

#### 5) Méthanogénèse

Enfin, le stade ultime est la fermentation méthanique, selon la réaction suivante (Schulz and Zabel, 2000) :



Dans le sédiment, cette séquence peut engendrer différentes zones (**Figure 1.8**) :

- Zone oxiqne où l'oxygène dissous est l'oxydant
- Zone suboxiqne dans laquelle les oxydants secondaires sont utilisés
- Zone anoxiqne où le sulfate est l'accepteur primaire (Alagarsamy et al., 2005).

Néanmoins, on observe couramment de larges recouvrements entre ces réactions redox car la profondeur à laquelle on passe d'une zone à une autre dépend :

- du [taux d'enfouissement](#),
- de la porosité,
- de la quantité et de la dégradabilité du carbone organique,
- de la disponibilité des électrons accepteurs au cours des différentes étapes de la dégradation bactérienne
- des espèces bactériennes.

Par exemple, dans les estuaires, la zone oxiqne ne représente que quelques centimètres alors que dans les océans elle peut dépasser 15 cm ou être absente (Schulz and Zabel, 2000).

	$\Delta G^\circ$ (*) (en kJ/mol)	
<b>Réduction de l'oxygène dissous</b> $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-479	Zone oxygène
<b>Dénitrification</b> $5CH_2O + 4NO_3^- \rightarrow 2N_2 + 4HCO_3^- + CO_2 + 3H_2O$	-453	Zone suboxygène
<b>Réduction des (hydr)oxydes de manganèse</b> $CH_2O + 3CO_2 + H_2O + 2MnO_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 4HCO_3^-$	-349	
<b>Réduction des (hydr)oxydes de fer</b> $CH_2O + 7CO_2 + 4Fe(OH)_3 \rightarrow 4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + 3H_2O$	-114	
<b>Réduction des sulfates</b> $2CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow HS^- + 2HCO_3^- + H^+$	-77	Zone anoxique
<b>Fermentation méthanique</b> $2CH_2O \rightarrow CO_2 + CH_4$	-28	
<i>Potentils d'oxydoréduction décroissants</i>		
(*) : valeurs données dans les conditions standards: pH 7, 25°C, 1M, 1 bar		

Figure 1. 8: Réactions simplifiées de la dégradation de la matière organique selon le « modèle de Froelich » avec les quantités d'énergies libres  $\Delta G^\circ$  résultantes (Schulz and Zabel, 2000).

### III.2 Réactions secondaires

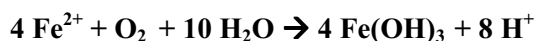
Ces différentes réactions diagénétiques engendrent de forts gradients redox dans la colonne sédimentaire qui induisent des flux diffusifs et des réactions secondaires d'oxydation-réduction des produits des réactions de la dégradation de la matière organique. C'est le cas notamment de la réoxydation des espèces réduites produites dans les zones anoxiques lorsqu'elles diffusent vers la couche oxygène : l'ammonium libéré lors la réaction de dénitrification dans la phase dissoute peut diffuser vers la zone oxygène où il est réoxydé en  $NO_3^-$  ; les ions  $Mn^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , issus de la réduction des (hydr)oxydes de manganèse et de fer, qui diffusent vers la zone oxygène sont réoxydés et reprécipitent sous forme d'(hydr)oxydes ; les sulfures peuvent se ré-oxyder avec les nitrates ; les oxydes peuvent reprécipiter, à partir du moment où il y a apport d'électrons.

Les principales réactions secondaires impliquant les produits des réactions primaires sont les suivantes :

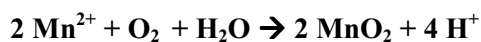
**Production de nitrate par nitrification** (Hyacinthe et al., 2001) :



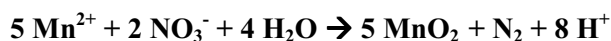
**Oxydation de  $Fe^{2+}$  avec l'oxygène** (Hyacinthe et al., 2001):



**Oxydation de  $Mn^{2+}$  avec l'oxygène** (Hyacinthe et al., 2001):

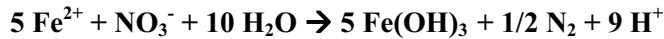


**Oxydation de  $Mn^{2+}$  avec les nitrates** (Luther III et al., 1997):

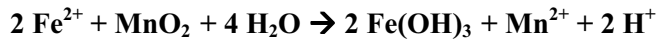




Oxydation de  $Fe^{2+}$  avec les nitrates (Luther III et al., 1997):



Oxydation de  $Fe^{2+}$  avec les oxydes de Mn (Myers and Nealson, 1988):



### III.3 Evolution des espèces biogéochimiques

#### III.3.1 Précipitation des phases sulfurées

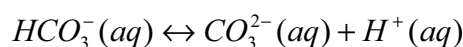
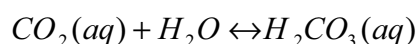
La réduction des sulfates par l'activité bactérienne produit des ions hydrogénosulfures  $HS^-$ . Ces sulfures précipitent si le produit de solubilité est atteint avec les métaux disponibles et principalement le fer ferreux qui est abondant dans les sédiments anoxiques. La précipitation du fer sous forme de sulfures englobe une série de processus complexes : le monosulfure de fer ( $FeS$ ) précipite sous forme d'enduits mal cristallisés et très dispersés. Cette phase est très réactive et peut évoluer vers des sulfures plus stables et mieux cristallisés de type pyrite ( $FeS_2$ ).

Les plus réactifs sont les monosulfures de fer ( $FeS$ ) qui sont les précurseurs de la pyrite ( $FeS_2$ ), thermodynamiquement la forme la plus stable. Cependant, en fonction des conditions physico-chimiques dans la colonne sédimentaire, d'autres composés intermédiaires métastables peuvent cristalliser : notamment les sulfures de fer amorphes ( $FeS_{am}$ ). Les principaux sulfures de fer présents dans les sédiments se partagent en deux familles en fonction de leurs réactivités : les sulfures acides volatils (AVS = Acid Volatile Sulfides), facilement oxydables à l'air libre et solubles en milieu acide ; les sulfures réductibles au chrome (CRS = Chromium Reductibles Sulfides) et réductibles par du chrome II à chaud (Gouzy, 2004).

#### III.3.2 Précipitation et dissolution des phases carbonatées

Toutes les réactions de dégradation de la matière organique ont en commun la production de  $CO_2$  qui va elle-même entraîner différentes réactions de dissolution/précipitation.

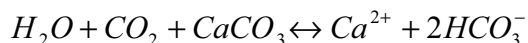
Ces réactions sont basées sur les différents équilibres du système  $CO_2$ - $H_2O$  qui sont représentés par les réactions suivantes :



Ces équilibres sont importants car ils vont contrôler en partie la valeur du pH au sein de la colonne sédimentaire (Schneider et al., 2000). Ils vont contribuer à augmenter l'alcalinité de l'eau interstitielle. Les ions carbonates produits vont réagir avec les métaux disponibles selon leurs

produits de solubilité : c'est notamment le cas du fer et du manganèse dissous, issus de la réduction des oxydes, formant des précipités de  $\text{FeCO}_3$  (sidérite) et de  $\text{MnCO}_3$  (rhodochrosite) (Jensen et al., 2002).

De plus, une augmentation de  $\text{CO}_2$  peut entraîner la dissolution de minéraux carbonatés comme la calcite :



L'efficacité de la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  par  $\text{CO}_2$  dépend fortement du ratio  $C_{\text{org}}/\text{CaCO}_3$ , du taux d'oxydation de la matière organique, de l'état de saturation de l'eau interstitielle ainsi que de la présence d'espèce en solution comme les phosphates, les sulfates, les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  (Gutjahr et al., 1996; Hales and Emerson, 1997; Jahnke et al., 1997).

Ainsi, la diminution du pH due à la production de  $\text{CO}_2$  par la minéralisation de la matière organique peut être contrebalancée par la dissolution de la calcite.

### **III.3.3 Comportement du fer et du manganèse**

La dissolution réductrice des oxydes de fer et de manganèse sont deux étapes importantes de la dégradation de la matière organique.

En l'absence d'oxygène et de nitrates, les oxydes métalliques sont les oxydants les plus puissants et sont réduits dans la zone anoxique. Le fer et le manganèse réduits vont se retrouver sous forme dissoute  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{M(II)}$  dans l'eau interstitielle. Sous cette forme, ils peuvent soit i) diffuser vers les couches oxiques et se ré-oxyder en oxydes soit ii) précipiter, si les produits de solubilité sont atteints, avec les espèces chimiques produites par la dégradation de la matière organique (sulfures, phosphates, carbonates).

Le manganèse précipite sous forme de sels de carbonates  $\text{MnCO}_3$  (rhodochrosite), le fer précipite sous forme de sels de carbonates  $\text{FeCO}_3$  (sidérite) et de sels de monosulfures  $\text{FeS}$  (mackinawite) (Boust et al., 1999).

Le comportement du fer et du manganèse dans le sédiment suit tout un cycle où se succèdent différents processus : réduction/oxydation, diffusion, précipitation/dissolution (**Figure 1.9**).

L'efficacité et les préférences des bactéries à utiliser les oxydes métalliques dépendent de la structure cristalline des oxydes (Bonneville, 2005; Bonneville et al., 2004; Hyacinthe et al., 2006; Post, 1999). En effet, au sein du sédiment, les oxydes existent sous différentes formes. Les oxydes métalliques amorphes sont très réactifs et peuvent être facilement utilisés dans le métabolisme des bactéries alors que les phases plus cristallines sont moins réactives (Ferro, 2003).

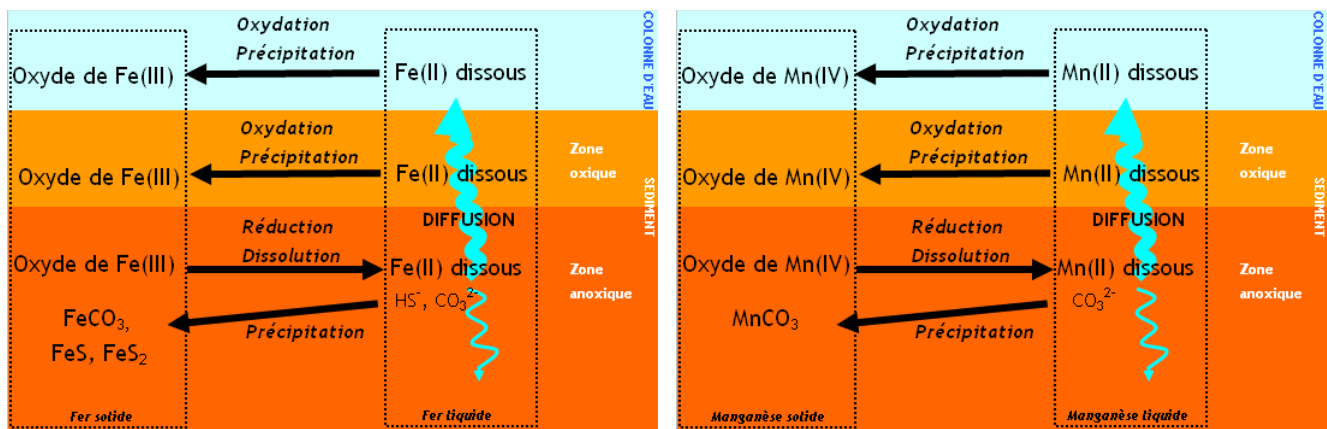
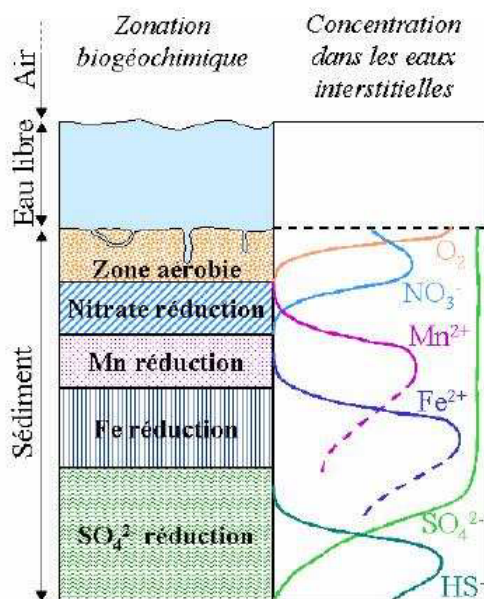


Figure 1.9 : Comportement du fer et manganèse dans la zone sédimentaire des cours d'eau.

### III.4 Comment identifier les processus biogéochimiques ?

Les transformations biogéochimiques peuvent être mises en évidence par la forme des profils de concentration des éléments dans les eaux interstitielles des sédiments (Parlanti et al., 2002; Schulz and Zabel, 2000). Globalement, 3 processus conditionnent la concentration d'une espèce dans les eaux interstitielles (Figure 1.10) :

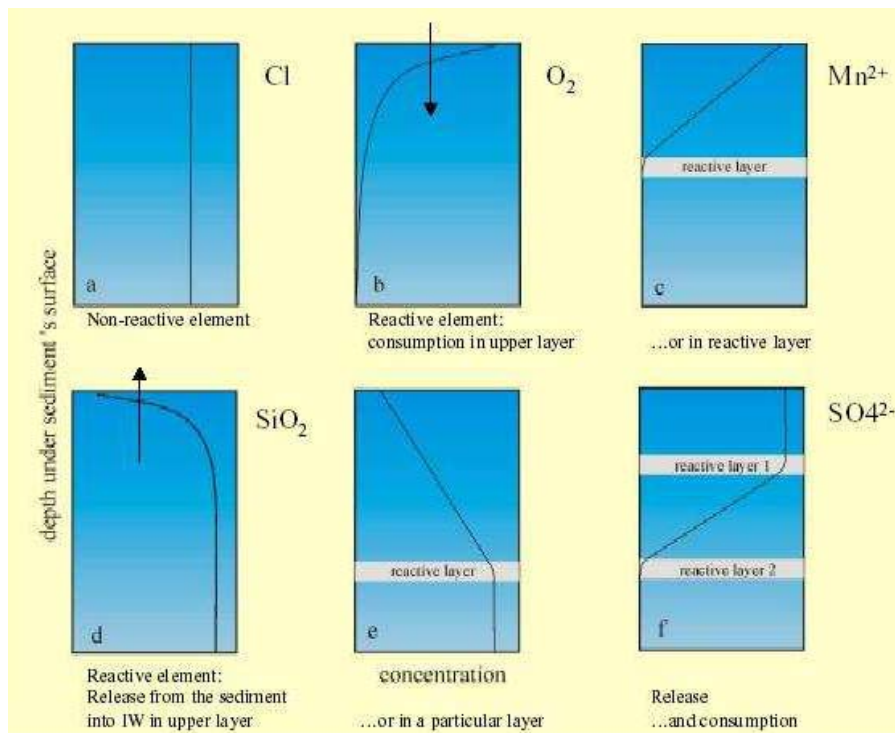
- la consommation des réactifs par les microorganismes comme accepteurs terminaux d'électrons pour dégrader la matière organique;
- la libération dans la phase dissoute d'éléments initialement piégés ou adsorbés sur des composés solides (on parlera de remobilisation);
- le transport diffusif dans les eaux interstitielles et à travers l'interface eau/sédiment.



- La dégradation d'O<sub>2</sub> est due à la dégradation oxydative de la matière organique (M.O.) et à la ré-oxydation des produits de la dégradation anaérobie de la M.O.
- Le pic de nitrate dans la zone oxydative est attribué aux réactions de nitrification. La consommation de nitrate en-dessous de la zone oxydative est due à la dénitrification bactérienne.
- La production de Mn<sup>2+</sup> et Fe<sup>2+</sup> dissous dans les sédiments est attribuée à la réduction des oxydes de Mn et Fe par les bactéries, ce qui se traduit par une diminution des concentrations de ces oxydes dans la phase particulaire.
- La consommation de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et l'augmentation de HS<sup>-</sup> en profondeur proviennent de la réduction des sulfates.

Figure 1. 10 : Influence de la diagénèse sur les concentrations dans l'eau interstitielle de certains éléments présents dans le sédiment (Gouzy, 2004).

Les différentes formes de profils observés dans les eaux interstitielles des sédiments sont schématisées dans la figure suivante (**Figure 1.11**).



**Figure 1. 9 : Représentation schématique des différentes formes de profils mesurés dans les eaux interstitielles des sédiments (Schulz and Zabel, 2000).**

- (a)** La concentration dans les eaux interstitielles reste constante en fonction de la profondeur et du temps. Il n'y a pas de réactions diagenétiques.
- (b)** Un profil concave indique une consommation d'une espèce (exemple, consommation de l'oxygène lors de l'oxydation de la matière organique).
- (c)** Ce profil est identique au cas précédent mais la consommation d'un élément est limitée à une zone particulière.
- (d)** Un profil convexe indique la libération d'un élément à proximité de l'interface eau/sédiment.
- (e)** La libération d'un élément peut être localisée au niveau d'une couche particulière (exemple dissolution de l'opale en  $H_4SiO_4$ ).
- (f)** Le dernier cas est plus complexe. Il associe 2 niveaux réactifs. L'élément libéré au niveau de la couche 1 est consommé au niveau de la couche 2.

### III.5 Les bactéries : moteurs des processus biogéochimiques

On ne peut parler de la minéralisation de la matière organique sans évoquer le moteur de ces processus : les bactéries. Dans le sédiment, il est distingué deux types de bactéries (Bianchi et al., 2003; Boetius et al., 2000; Boust et al., 1999; Meyer-Reil and Koster, 2000) :

- Les bactéries chemoorganotrophes qui oxydent la matière organique : ce sont elles qui interviennent dans les réactions primaires de minéralisation de la matière organique. Ainsi, la dénitrification qui est la réduction biologique du nitrate en diazote est réalisée par différentes espèces de bactéries comme *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Pseudomonas* et *Thiobacillus*. Certaines de ces espèces ne réduisent le nitrate que jusqu'au stade nitrite ou jusqu'au stade ammoniacque (ou ammonium, suivant les conditions redox et pH). La réduction des oxydes de fer est un métabolisme connu chez *Geobacter metallireducens*. La réduction des sulfates est un processus complexe (**Figure 1.12**) dépendant en grande partie des bactéries fermentaires (Boust et al., 1999).

- Les bactéries chemolithotrophes qui utilisent des molécules inorganiques telles que  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $Fe^{2+}$  ou  $NH_3$  (ou  $NH_4^+$ , suivant les conditions redox et pH) comme donneurs d'électrons dans leur métabolisme ; elles interviennent dans les réactions secondaires de la minéralisation de la matière organique. La nitrification, qui correspond à la transformation de l'ammoniacque en nitrate, est réalisée par les bactéries nitrifiantes. Certaines d'entre elles -telles que les genres *Nitrosomonas*-oxydent l'ammoniacque en nitrite, tandis que les membres du genre *Nitrobacter* oxydent le nitrite en nitrate. L'oxydation du fer est réalisée par des espèces telles que *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*. Les bactéries du genre *Thiobacillus* sont les principales représentantes des bactéries oxydant les sulfures en sulfates.

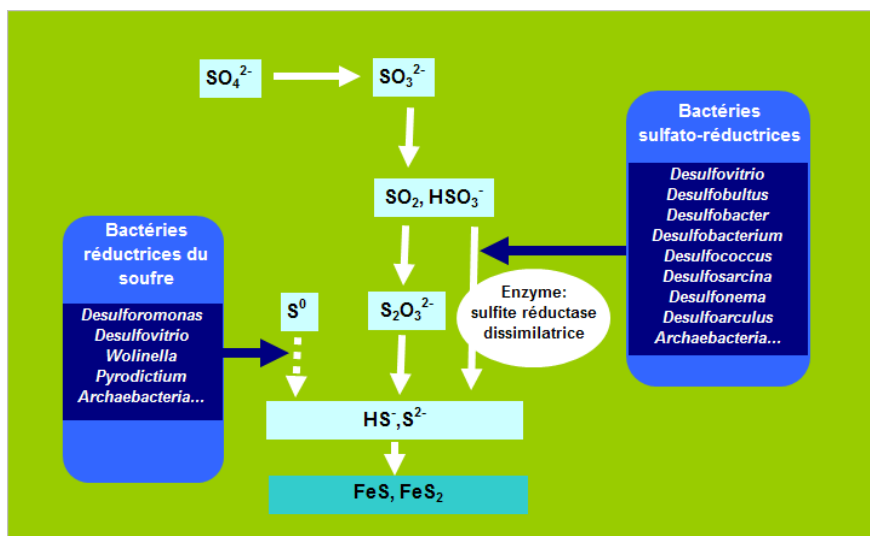


Figure 1.12 : Populations bactériennes intervenant dans la réduction du soufre et de ses formes oxydées dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques (d'après Boust et al, 1999).

Les cinétiques et le séquençage des réactions biogéochimiques sont intimement liés aux populations bactériennes présentes dans le sédiment, la distribution de ces populations étant elle-même liée à un ensemble complexe de paramètres tels que la nature du substrat, la température... Ainsi, la biogéochimie doit en toute rigueur être abordée par un couplage entre la dynamique des populations bactériennes et les réactions biogéochimiques. Il s'agit d'une thématique à part entière qui ne sera pas abordée dans le cadre de cette étude qui, comme nous le verrons plus loin, se limitera à la détermination expérimentale des cinétiques des réactions biogéochimiques sans chercher à en caractériser le moteur, à savoir, associer ces cinétiques aux populations bactériennes.

---

## CHAPITRE 2

# LES MECANISMES DE TRANSFERTS DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE

---

Les ETM sont présents dans les sédiments sous des formes dissoutes dans l'eau interstitielle et des formes fixées sur les particules solides. Leur fractionnement et leur mobilité au sein de la colonne sédimentaire dépendent des couplages entre les processus d'échanges solides – liquide et des mécanismes de transferts spécifiques à chaque phase. Ainsi les formes dissoutes et colloïdales peuvent diffuser (diffusion interstitielle, bioturbation), être transportées (battement de nappe, tassement, bioturbation) et être érodées.

Les formes particulières peuvent diffuser par bioturbation, être transportées (accumulation, tassement, bioturbation) et être érodées.

Le but de ce chapitre est de présenter les différents mécanismes de transferts des ETM. L'objectif n'est pas d'aborder la problématique des transferts des ETM dans sa globalité mais de s'intéresser, plus particulièrement, à leur mobilité par diffusion interstitielle via le couplage entre les mécanismes de diffusion interstitielle, d'échanges solide – liquide et de transformations biogéochimiques. Pour étudier cela, ce chapitre est divisé en trois parties :

- 1) le mécanisme de diffusion interstitielle des phases mobiles,
- 2) la répartition des ETM entre les phases mobiles (formes dissoutes et colloïdales) et non mobiles (formes solides), et
- 3) l'influence des processus biogéochimiques sur cette répartition.

## I. LA DIFFUSION INTERSTITIELLE DES ETM

De façon générale, la diffusion est un mécanisme qui tend à homogénéiser la concentration d'un soluté dans l'espace. Dans un fluide au repos, les mouvements browniens déplacent des particules dans toutes les directions de l'espace. S'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée diffusera en moyenne plus de particules que l'autre point. Il en résulte une migration des espèces chimiques des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations et une homogénéisation des concentrations.

Ce mécanisme s'exprime à partir de la première loi de Fick :

$$J_{Dif} = -D_0 \cdot \frac{\partial[A]}{\partial z}$$

$D_0$  ( $m \cdot s^{-2}$ ) représente le coefficient de diffusion moléculaire des phases mobiles. Il traduit la proportionnalité du flux massique  $J_{Dif}$  au gradient de concentration du soluté. Le signe négatif indique que le flux est orienté des fortes concentrations vers les plus faibles

Dans le sédiment, la diffusion est contrainte par les grains du milieu poreux et ne peut s'effectuer qu'au travers des interstices, c'est pourquoi on parle de diffusion interstitielle. C'est un mécanisme qui peut également s'exprimer selon la première loi de Fick (Boudreau, 1997) :

$$J_{Dif} = -D_{sed} \cdot \frac{\partial[A]}{\partial z}$$

$D_{sed}$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion interstitielle. Il est plus petit que le coefficient de diffusion moléculaire  $D_0$  en raison du chemin que les molécules doivent suivre pour contourner les grains constituant le sédiment.

En pratique, le coefficient de diffusion interstitielle,  $D_{sed}$ , est donné en fonction de  $D_0$  et de la tortuosité  $\theta(z)$  selon la relation (Berner, 1971; Berner, 1980) :

$$D_{sed} = \frac{D_0}{\theta(z)^2}$$

Si on utilise la loi d'Archie pour déterminer la tortuosité, le coefficient de diffusion interstitielle peut alors se calculer par la relation (Soetaert et al., 1996) :

$$D_{sed} = D_0 \cdot n(z)$$

Le coefficient de diffusion moléculaire d'un soluté dépend de la température et de l'élément considéré. Boudreau présente une formule simple pour le calculer en fonction de la température pour des métaux sous forme d'ions simples (Boudreau, 1997; Boudreau, 1999) :

$$D_m = (D_0 + a \cdot T) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$



Avec T, la température en °C et a, un coefficient ion-spécifique pour lequel le tableau suivant (**Tableau 2.1**) indique des valeurs en fonction de quelques ions :

<b>Ions</b>	<b>D<sub>0</sub> (10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>a (10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> .°C<sup>-1</sup>)</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	4,88	0,232
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	9,50	0,388
<b>HS<sup>-</sup></b>	10,4	0,273
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	9,50	0,413
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	3,31	0,150
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	3,43	0,144
<b>Co<sup>2+</sup></b>	3,31	0,152
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	3,39	0,158
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	3,36	0,130
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	4,46	0,198
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	3,31	0,151

**Tableau 2. 1 : Paramètres de la régression linéaire du coefficient de diffusion D<sub>m</sub> en fonction de la température (Li and Gregory, 1974).**

Pour O<sub>2</sub>, la relation empirique suivante peut être utilisée pour calculer D<sub>m</sub> (Boudreau, 1997) :

$$D_m = (0,2604 + 0,006383 \cdot \frac{T}{\mu}) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

Avec T, la température absolue en °K et μ, la viscosité dynamique en g.cm<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

## II. LES ECHANGES SOLIDE - LIQUIDE

La diffusion interstitielle des métaux à l'état de trace s'applique aux formes dissoutes et éventuellement colloïdales. Il est donc important de connaître le fractionnement des espèces susceptibles de diffuser en fonction de ces formes. Ces fractionnements sont régis par les échanges solide - liquide conditionnés par des réactions de sorption/désorption.

La sorption est un terme générique qui désigne tout processus à l'interface conduisant à un changement de phase (solide - liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement (Sigg et al., 2001). D'une manière générale, la sorption peut être définie comme la réaction faisant intervenir un ion en solution avec un groupe fonctionnel à la surface d'un solide (Audry, 2003).

### II.1 Les mécanismes de sorption/désorption

Les différents processus de sorption sont les suivants :

- adsorption/désorption
- échange ionique
- précipitation/dissolution de surface
- coprécipitation
- absorption

Il est important de noter que le terme adsorption est souvent utilisé à tort à la place du terme sorption. Pour clarifier les choses et afin d'éviter toutes confusions possibles, nous retiendrons que la sorption est le terme général désignant l'ensemble des échanges solide-liquide alors que l'adsorption est un des processus de sorption.

#### II.1.1 Adsorption/désorption

L'adsorption peut être définie comme l'accumulation d'une substance ou d'un matériau à l'interface d'une surface solide et d'une solution. La désorption est le processus inverse.

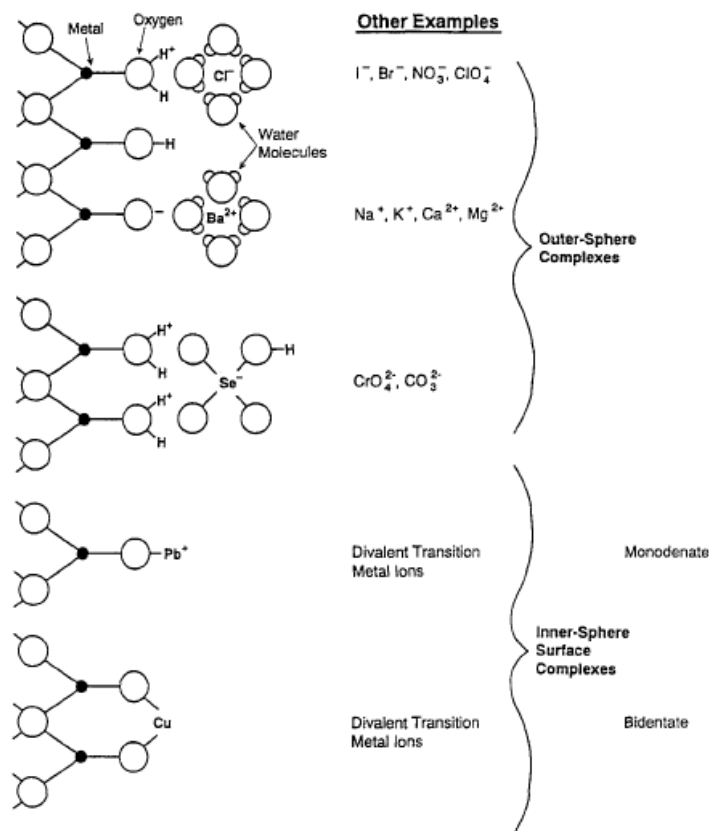
C'est un processus en deux dimensions qui n'inclut pas de processus en trois dimensions tels que les précipitations de surface et la diffusion dans la structure sorbante (Sparks, 1999; Sparks et al., 1999). La molécule stable formée est appelée un [complexe](#) de surface.

Il en existe deux types :

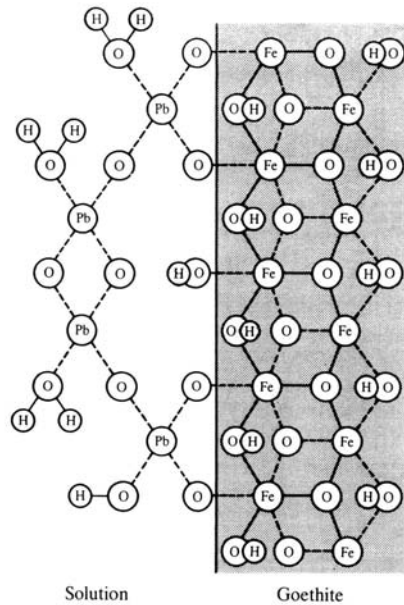
- **Complexe de sphère externe** : au moins une molécule du solvant (l'eau par exemple) vient s'interposer entre le groupe fonctionnel et l'ion (**Figure 2.1**). Ce sont des [liaisons électrostatiques](#)

du type R-O-(H<sub>2</sub>O)-M. Ces liaisons sont plus faibles que les [liaisons covalentes](#) ; ainsi les métaux attachés à ce type de liaison sont plus facilement remis en solution, la désorption est plus réversible (Krauskopf and Bird, 1995). On parle d'adsorption physique, ou de physisorption, ou également d'adsorption non spécifique car elle est due à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité.

- **Complexe de sphère interne** : aucune molécule d'eau (ou de solvant) n'est interposée entre les groupes de surface et l'ion ou la molécule adsorbée. Il met en jeu des liaisons covalentes, électrostatiques ou une combinaison des deux, qui sont plus stables que la liaison électrostatique de sphère externe (Krauskopf and Bird, 1995). Cela conduit au complexe de surface [monodenté](#) ou [bidenté](#) (Figure 2.1 et 2.2). Comme les liaisons covalentes dépendent de la configuration des électrons, des groupes de surface et de l'ion complexé, il est approprié de considérer la complexation de sphère interne comme adsorption spécifique (Sposito, 1989). Les ions mis en jeu sont généralement considérés comme des ions spécifiques. Dans ce cas, on parle aussi d'adsorption chimique (ou chimisorption).

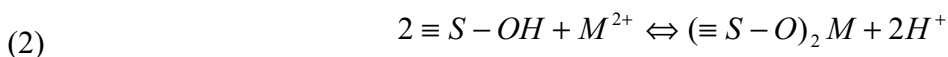
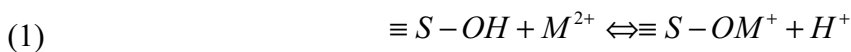


**Figure 2. 1 : Représentation schématique des liaisons des cations et anions sur une surface d'oxydes ou d'aluminosilicates en solution (Sparks et al., 1999)**



**Figure 2.2 : Exemple de l'adsorption du Pb sur la goéthite. Complexes de surface multinucléaires de la liaison du Pb sur la goéthite par deux complexes de sphère interne (Krauskopf and Bird, 1995).**

Il existe des corrélations entre la tendance à former des complexes de surface et celle à former des complexes en solution ; la complexation de surface correspond quasiment à la complexation en solution : les **ligands** déprotonés en solution et à la surface se comportent comme des **bases** de Lewis (Sigg et al., 2001). Les sites de surface des particules sous la forme  $\equiv S-OH$ , peuvent jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un ion métallique. Le mécanisme d'adsorption est alors analogue à une réaction de complexation, avec échange de protons :



La réaction (1) correspond à la formation d'un complexe de surface monodenté et la réaction (2) à la formation d'un complexe de surface bidenté, avec respectivement échange de 1 ou 2 protons. Les constantes d'équilibre de ces réactions sont les suivantes :

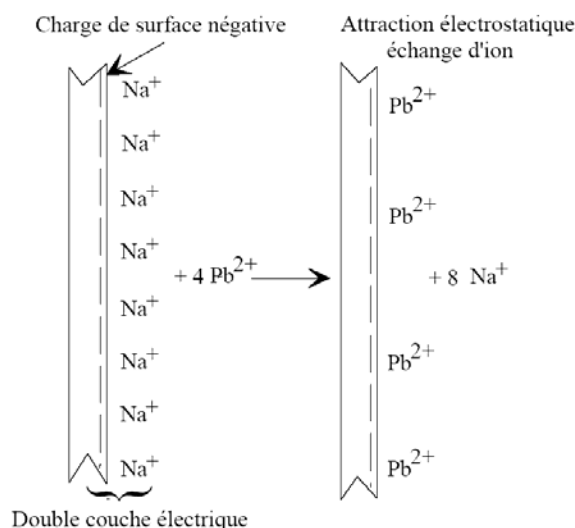
$$(1) \quad K_1^S = \frac{[\equiv S-OM^+] \cdot [H^+]}{[\equiv S-OH] \cdot [M^{2+}]}$$

$$(2) \quad K_2^S = \frac{[(\equiv S-O)_2 M] \cdot [H^+]^2}{[\equiv S-OH]^2 \cdot [M^{2+}]}$$

Pour ces réactions, il s'agit souvent de la formation de complexe de sphère interne, comme le montre l'exemple de l'adsorption de Pb sur la goéthite (**Figure 2.2**) (Sigg et al., 2001).

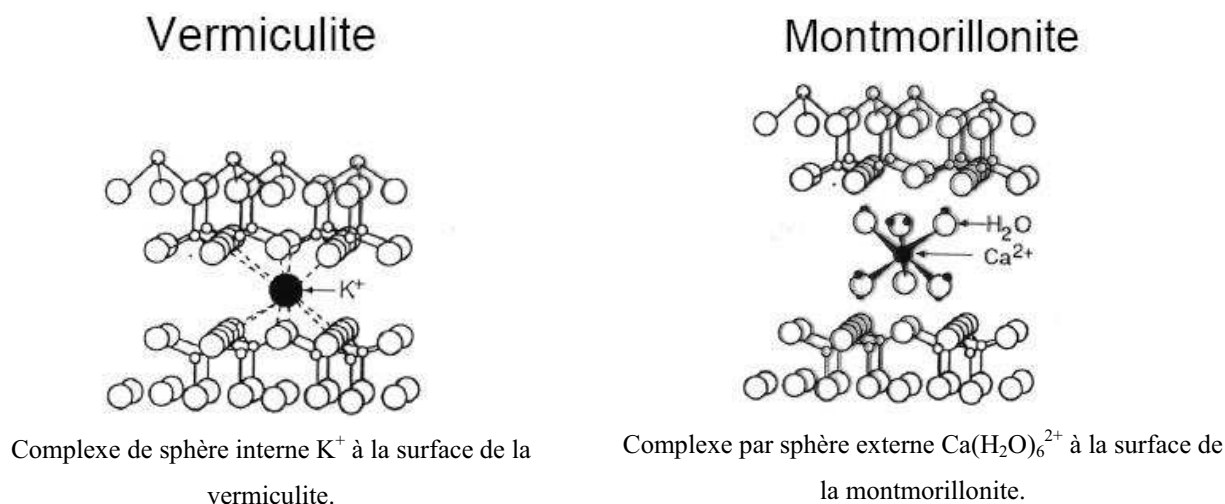
## II.1.2 Échange ionique

L'échange ionique est souvent présenté comme le principal processus de sorption des argiles. C'est l'échange entre les ions présents en solution et les ions fixés sur le solide (**Figure 2.3**). Dans ce concept, la charge de surface du solide résulte des substitutions isomorphes d'éléments de valence différente dans leur réseau cristallin. Les ions fixés à la surface sont donc supposés faire partie de la phase solide. La fixation des ions s'accompagne toujours d'une désorption d'un ou plusieurs ions présents au départ sur le solide de façon à conserver l'électroneutralité de la surface (Dange, 2002).



**Figure 2. 3 : Processus d'échange ionique.**

Les échanges ioniques à la surface des particules peuvent s'effectuer soit directement (complexe de sphère interne) soit via leur sphère d'hydratation (complexe de sphère externe) (**Figure 2.4**).



**Figure 2. 4 : Echange ionique à la surface de la vermiculite et de la montmorillonite sous forme de complexe de sphère interne et externe (Sigg et al., 2001).**

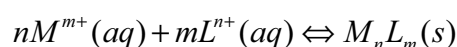
L'affinité des cations vis-à-vis des échangeurs augmente avec le nombre d'oxydation ( $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+}$ ) et avec la diminution de leur diamètre hydraté (Forstner and Wittmann, 1981).

La somme des ions échangeables (incluant  $H^+$ ) constitue la **capacité d'échange ionique** (exprimée en milliéquivalent (meq)/100g de matériau). La faculté d'un sédiment ou d'un sol à retenir des cations par échange ionique est déterminée par la mesure de la capacité d'échange cationique ou CEC. Elle est de loin supérieure à la capacité d'échange anionique.

### **II.1.3 Précipitation/dissolution de surface**

La précipitation de surface est un mécanisme de sorption qui peut se produire alors que la saturation des sites de surface n'est pas observée. C'est le phénomène le plus important après l'adsorption parmi les processus de rétention des métaux par les particules solides. La composition de la surface est modifiée à la suite de l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie continûment entre celle du solide original et celle du précipité du soluté de surface (Sigg et al., 2001). Elle peut se produire dans l'eau des pores ou à la surface des particules : soit une phase solide séparée se forme sur les surfaces solides (accroissement de la surface solide), soit une liaison covalente est créée avec la surface de la particule (**Figure 2.5**) (formation d'un nouveau solide à l'interface solide/liquide selon un arrangement tridimensionnel) (Sposito, 1989).

La précipitation correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (inverse de la dissolution) selon l'équilibre :



La réaction est contrôlée à l'aide de la constante de solubilité :

$$K_s = [M]^n \cdot [L]^m$$

Où  $[M]$  et  $[L]$  représentent les concentrations des espèces dans la phase liquide et  $n$  et  $m$  leurs stœchiométries respectives. L'espèce formée précipite lorsque la limite de solubilité est atteinte (il y a sursaturation de l'élément et donc précipitation). La solubilité de l'élément est contrôlée par la phase précipitée (limite de solubilité).

Cette constante est fonction de la température, du pH et des potentiels d'oxydoréduction (Fournier-Bidoz and Garnier-Laplace, 1994; Garnier-Laplace et al., 1997).

Dans les milieux aquatiques, les métaux précipitent sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes.

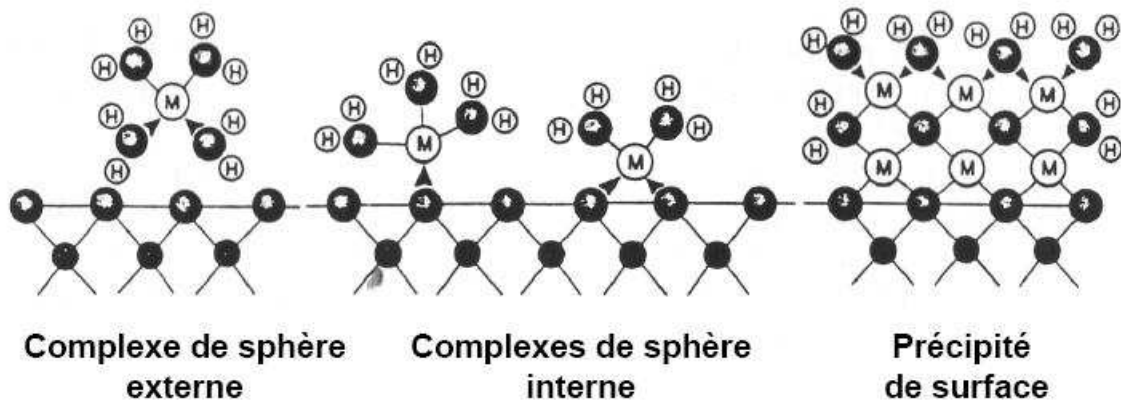


Figure 2. 5 : Représentation schématique de deux types de complexation de surface : complexe de sphère interne et complexe de sphère externe et de la précipitation de surface. La ligne horizontale dénote la frontière entre le minéral et la solution. Les petits cercles noirs dans le minéral représentent les ions métal et les cercles plus gros représentent l'oxygène. M représente les cations sorbés et H dénote l'hydrogène dans la molécule d'eau solvatée par le complexe de surface (Krauskopf and Bird, 1995).

### II.1.4 Coprécipitation

La coprécipitation est l'incorporation de l'espèce soluble dans la structure du minéral au cours de sa précipitation/reprécipitation (Krauskopf and Bird, 1995). L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit la coprécipitation comme l'adsorption d'une espèce soluble à la surface d'un minéral en formation. Ce phénomène est très important pour les métaux à l'état de trace dans la colonne sédimentaire comme nous le verrons un peu plus loin.

### II.1.5 Absorption

Contrairement à l'adsorption qui est un phénomène de surface, l'absorption est un phénomène de volume. C'est l'incorporation de l'espèce soluble à l'intérieur d'un minéral par diffusion (Krauskopf and Bird, 1995).

## II.2 Influence des paramètres physico-chimiques

Les principaux paramètres physico-chimiques qui conditionnent les échanges solide - liquide sont :

- Le [pH](#)
- La force ionique
- Les conditions d'[oxydoréduction](#)
- Autres paramètres : la température, les effets de compétition...

### II.2.1 Le pH

Le pH est un des paramètres clés du comportement des métaux dans les systèmes aquatiques. Il influe sur la partition entre phases dissoute et particulaire et sur tous les paramètres qui en dépendent, c'est-à-dire la mobilité, la réactivité, la biodisponibilité, la bioaccumulation et la toxicité. De manière générale, l'augmentation du pH entraîne la formation de composés insolubles, et augmente la CEC du milieu. Au contraire, une diminution de pH entraîne la mise en solution des sels métalliques, la dissolution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions. Pour les anions, la sorption est plus importante à pH bas et diminue quand le pH augmente. Pour les cations, la sorption est plus importante à pH élevé et diminue quand le pH diminue (**Figure 2.6**) (Dzombak and Morel, 1990). En milieu aqueux, les surfaces des oxydes s'hydratent et conduisent à la formation de sites de surface OH amphotères (pouvant subir des protonations et déprotonations). A pH acide, les  $H^+$  se trouvent en grande quantité, il y a compétition diminuant ainsi leur adsorption. A contrario, pour les anions, les  $H^+$  vont se fixer sur les sites de surface, créant des charges positives à la surface entraînant ainsi l'augmentation de leur sorption. A pH basique, les  $H^+$  sont en petites quantités : les cations se fixent sur les sites de surface OH, il y a augmentation de l'adsorption des cations et diminution de l'adsorption des anions car il y a moins de charges positives de surface (Blanchard, 2000; Dzombak and Morel, 1990; Lions, 2004; Young and Harvey, 1992).



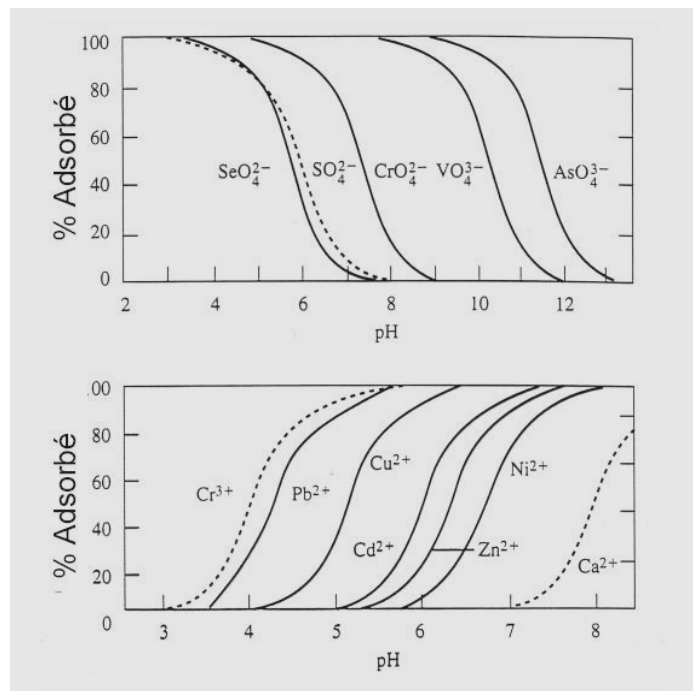


Figure 2.6 : Fraction de métaux adsorbés (cations et anions) sur une surface d'hydroxyde de fer (III) en fonction du pH (Sigg et al., 2001).

### II.2.2 La force ionique

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration des ions en solution, favorise l'échange ionique (Alloway, 1995). Les liaisons de sphère externe, basées sur des interactions électrostatiques, sont plus sensibles à la **force ionique** (Audry, 2003). Ainsi, une sensibilité à la force ionique est souvent considérée comme un indicateur de complexation de sphère externe (Lutzenkirchen, 1997). D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange ionique augmente avec la valence de l'ion, et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé.

### II.2.3 Les conditions d'oxydoréduction

Les espèces **redox** des métaux qui possèdent plus d'un état d'**oxydation** possible dans les eaux naturelles sont différemment mobiles, solubles, toxiques et réactives (**Figure 2.7**) (Audry, 2003). Ainsi, certains métaux, comme Fe, Mn et Cr sont plus mobiles sous leur forme **réduite**. Les conditions redox influencent les quantités d'oxyhydroxydes et de sulfures ainsi que leur capacités d'adsorption (Lions, 2004). Un milieu réducteur favorisera la solubilisation des espèces métalliques (oxydes) et donc la remobilisation des ETM (**Figure 2.8**) (Blanchard, 2000).

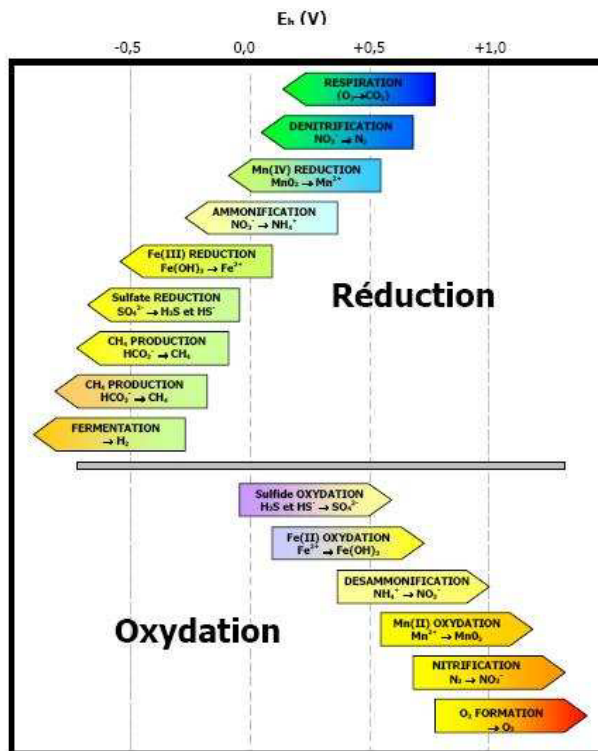


Figure 2.7 : Domaine de potentiel d'oxydoréduction (Sigg et al., 2001).

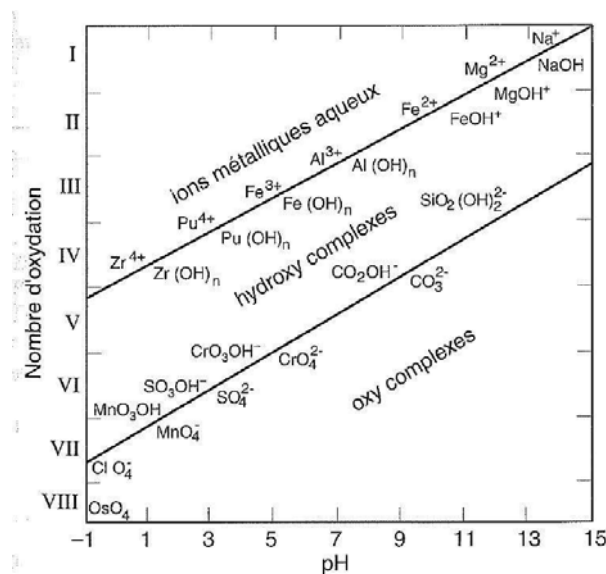


Figure 2.8 : Domaine d'existence des aqua-, hydroxy- et oxy-complexes de différents cations en fonction du pH. Pour un même élément, plusieurs états d'oxydation peuvent être représentés. (Sigg et al. 2000).

## II.2.4 Autres paramètres

### a) La température

Serpaud et al. (1994) ont montré qu'entre 10°C et 30°C, l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des sédiments n'est pas très significatif. Par contre, ils ont remarqué une diminution de l'adsorption entre 30°C et 40°C, surtout dans le cas de Cu, Zn et Cd. Compte tenu du caractère

exothermique des réactions de sorption, une augmentation de la température entraînerait une diminution de l'adsorption (Weber, 1972 cité par Serpaud et al., 1994). Pourtant dans le cas du plomb, l'influence de la température dans cet intervalle (10 - 40°C) n'est pas significative (**Tableau 2.2**).

Température (°C)	% métal adsorbé			
	Cu	Cd	Zn	Pb
10	79,0	85,5	89,7	99,1
20	77,0	83,5	84,2	99,3
30	73,3	80,1	77,9	99,3
40	67,4	64,0	61,2	99,3

**Tableau 2.2 : Effet de la température sur l'adsorption de Cu, Cd, Zn et Pb (Serpaud et al., 1994)**

Par ailleurs, la température peut avoir un effet indirect sur les réactions de sorption via l'activité biologique du sédiment. Ainsi elle influe sur l'activité des organismes susceptibles de catalyser différentes réactions redox, comme *Thiobacillus*. L'action catalytique de ce genre de bactéries culmine aux saisons chaudes (pour des températures supérieures à 25°C) alors qu'elle est ralentie pendant les saisons froides (Serve et al., 1999).

### ***b) Effets de compétition***

Il existe des compétitions sur les sites de sorption entre les métaux et les cations majeurs, notamment  $\text{Ca}^{2+}$  (Wang et al., 1997) qui diminuent la rétention des métaux sur les particules. Ainsi Wang et al.(1997) ont montré que l'adsorption de Ni et Cd est fortement diminuée par la présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

## II.3 Cinétique et réversibilité des échanges solide-liquide

Les échanges solide - liquide des métaux peuvent se produire avec des échelles de temps de l'ordre de la milliseconde à l'année en fonction du type de surface et du métal (**Figure 2.9**). Par exemple, la vitesse de réaction du molybdate, sulfate, sélénate et sélénite sur la goéthite est de l'ordre de la milliseconde, et celle de  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  est de l'ordre de 5 à 15 s (Sparks, 1999; Sparks et al., 1999).

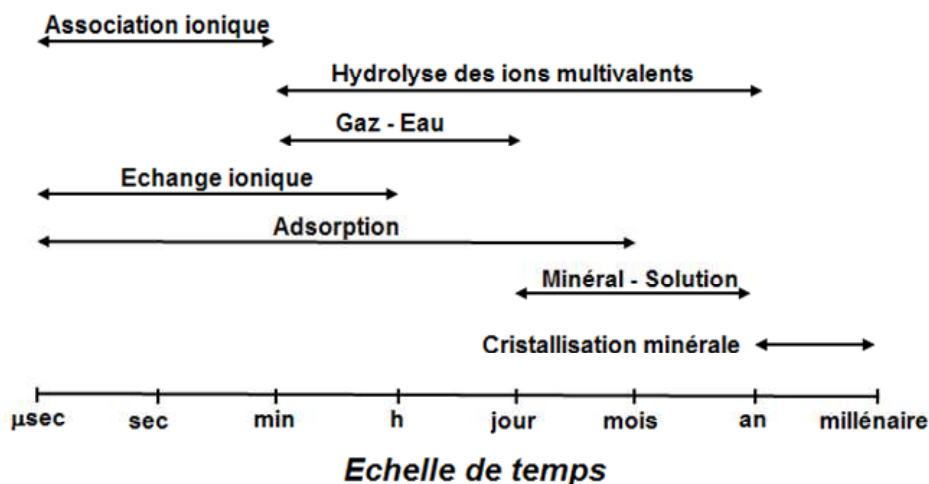


Figure 2.9 : Echelle de temps pour obtenir l'équilibre de différents types de réactions (d'après Sparks, 1999).

Le type de complexe de surface formé, c'est-à-dire externe ou interne, peut affecter le taux et la réversibilité des réactions de sorption des métaux :

→ Pour la complexation de sphère externe, il s'agit d'une réaction rapide et réversible,

→ Pour la complexation de sphère interne, il s'agit d'une réaction plus lente qui peut être irréversible. De plus, le taux de désorption des complexes monodentés est plus grand que pour les complexes bidentés.

La cinétique plus lente de la désorption par rapport à l'adsorption entraîne une irréversibilité apparente de l'adsorption qui se traduit par un effet d'hystérésis. La réversibilité étant fonction de la liaison créée, cet effet s'explique par le fait que, plus le temps de contact est long, plus la rétention entre le sorbat et le sorbant est intense (complexation de surface) et donc l'adsorption plus difficile à détruire. Ainsi, lorsque le temps de contact est long, le phénomène d'hystérésis est plus marqué.

L'adsorption est beaucoup plus rapide que la précipitation de surface qui peut se produire à des échelles de temps de l'ordre de la minute. Adsorption et précipitation peuvent se produire simultanément (Sparks, 1999; Sparks et al., 1999).

Les réactions d'échanges ioniques peuvent être instantanées mais la majorité des réactions se déroule en quelques heures. Les échanges ioniques impliquent des forces attractives électrostatiques : ce sont des réactions réversibles et stœchiométriques (Sparks et al., 1999).

La composition et la structure des particules affectent aussi la vitesse de réaction. Ainsi les réactions de sorption sont beaucoup plus rapides sur les minéraux argileux comme la kaolinite et les smectites que sur la vermiculite et les micas. Ceci serait dû à la disponibilité des sites de surface. Les sites planaires de la kaolinite permettent une adsorption rapide de certains éléments métalliques. La vermiculite et les micas ont de multiples sites, et la plupart sont détériorés totalement ou partiellement rendant la réaction lente, tortueuse et contrôlée par des transferts de masse ; l'équilibre n'est pas atteint après plusieurs jours (Sparks et al., 1999). Il est donc important de caractériser avec précision les surfaces des sédiments.

### III. INTERACTIONS PARTICULES/ETM

L'un des principaux critères qui conditionne les mécanismes de sorption est la forme et la nature des particules qui constituent le sédiment et sur lesquelles peuvent se fixer les ETM. Ce paragraphe présente la réactivité de ces particules avec les ETM.

#### III.1 Réactivité des particules

##### III.1.1 Influence de la taille des particules

La réactivité des particules vis-à-vis des échanges solide - liquide est notamment liée à leur taille qui s'étend sur plusieurs ordres de grandeur avec des diamètres inférieurs à 0,1  $\mu\text{m}$  jusqu'à quelques mm. En effet, la réactivité dépend avant tout de leur surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à leur diamètre (Sigg et al., 2001). Ce comportement est illustré par le tableau suivant (**Tableau 2.3**) qui montre les surfaces spécifiques et les capacités d'échange des principaux matériaux sédimentaires.

<i>Matériaux</i>	<i>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</i>	<i>Capacité d'échange (meq/100g)</i>
Calcite	12,5	-
<b>Minéraux argileux :</b>		
Kaolinite	10-50	3-15
Illite	30-80	10-40
Chlorite	-	20-50
Montmorillonite	50-150	80-120
Fe-hydroxyde	300	10-25
Acide humique	1900	170-590

**Tableau 2.3 : Surface spécifique et capacité d'échange de plusieurs substances actives de sorption (Forstner and Wittmann, 1981).**

Les petites particules dont la taille est inférieure à quelques microns (**Figure 2.10**) ont ainsi le rôle le plus important dans les réactions de sorption.

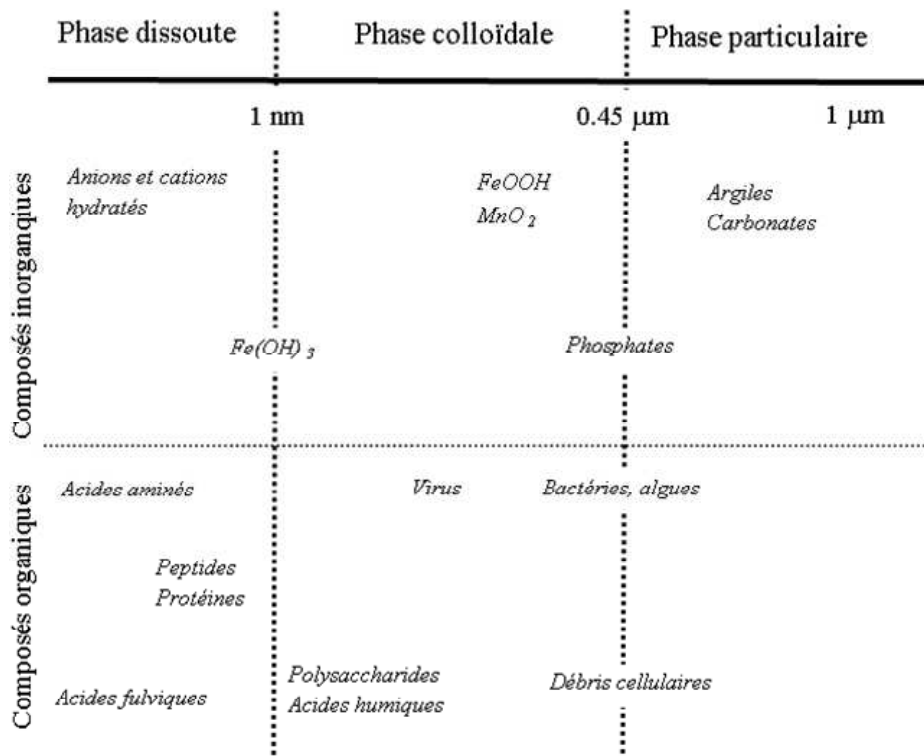


Figure 2. 10 : Distribution des particules organiques et inorganiques en fonction de la taille dans les systèmes aquatiques (Buffle and van Leuween, 1992).

Différents auteurs ont mis en évidence que le transfert des métaux pouvait se faire sous forme adsorbée sur des colloïdes qui sont présents en suspension dans la phase liquide (El Ganaoui, 2002; Huber and Denaix, 2000; Lions, 2004). Ainsi la mobilité de certains métaux serait étroitement liée à la mobilité des colloïdes et à leur capacité de rétention. Les particules colloïdales comprennent la quasi-totalité des particules minérales (argiles ; oxydes et hydroxydes amorphes ou cristallisés, ...) ainsi que des fractions organiques (acides humiques et fulviques). Il s'agit de particules globalement électronégatives qui présentent une grande surface spécifique ( $> 10\text{m}^2/\text{g}$ ), ce qui leur confère une grande réactivité vis-à-vis des ETM (Citeau, 2004; Lions, 2004).

### III.1.2 Réactivité des particules organiques

La réactivité des particules organiques est très importante dans les milieux aquatiques : ce sont des molécules stables, hétérogènes, polyfonctionnelles et variées qui peuvent être à l'état colloïdal ou particulaire (Sposito, 1989).

Les particules organiques, et notamment les substances humiques, interagissent avec les ions métalliques selon plusieurs mécanismes et peuvent former des complexes de grande stabilité. Elles possèdent des surfaces spécifiques élevées de l'ordre de 800 à 900  $\text{m}^2/\text{g}$ , voire 1900  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les acides humiques et de nombreux groupements fonctionnels. Les groupes fonctionnels susceptibles de réagir avec les ions métalliques par échange ionique, adsorption de surface ou [chélation](#) sont les groupes : amine, carboxyle, carbonyle, phénol, thiol et quinone.

C'est le caractère d'acide faible qui permet la complexation des substances humiques avec les métaux dissous. Du fait de l'importante diversité des groupes fonctionnels et des caractéristiques de surface, les particules possèdent de grandes capacités de sorption pour des valeurs de pH faibles (pH~3-4) à élevées (pH~9-10) (Audry, 2003). Même à pH acide, les métaux peuvent se complexer avec la matière organique et rester piégés dans la phase solide (Calace et al., 2001; Lions, 2004; Shen, 1999).

Au cours du temps, le pouvoir de rétention des particules organiques vis-à-vis des métaux augmente : en effet, leur structure devient plus complexe (par polymérisation) et leur poids moléculaire augmente diminuant leur mobilité, ainsi les métaux restent plus facilement retenus (Calace et al., 2001; Chabroullet, 2007).

L'affinité des particules organiques varie en fonction de l'ion métallique, et les constantes de stabilité des complexes organométalliques pour les cations divalents respectent l'ordre de la série d'Irving-Williams qui dépend de la configuration orbitale des électrons (Audry, 2003) :

Hg, Cu > Zn = Ni > Pb > Co > Fe > Mn = Cd > Ca > Mg

En plus de leurs importantes propriétés de rétention vis-à-vis des éléments métalliques les particules organiques peuvent être présentes dans le sédiment sous différentes formes : 1) complexes insolubles retenus, formés à partir de protons ou d'ions di ou trivalents ; 2) molécules adsorbées à la surface des argiles ou des oxydes ; 3) molécules piégées dans les couches interfoliaires de certains minéraux argileux (Calace et al., 2001; Lions, 2004; Shen, 1999). Le fait que les particules organiques (acides humiques notamment) soient adsorbées par les argiles ou les oxydes abaisse la mobilité des métaux associés (Calace et al., 2001).

### **III.1.3 Réactivité des particules inorganiques**

La réactivité des particules inorganiques est, elle aussi, très importante dans les milieux aquatiques, notamment avec les oxydes métalliques et les minéraux argileux.

#### ***a) Oxydes métalliques***

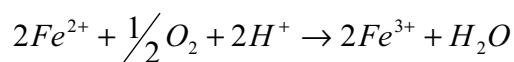
Les éléments métalliques, notamment le fer, le manganèse et l'aluminium peuvent précipiter dans certaines conditions physico-chimiques sous formes d'oxydes métalliques.

##### **1. Formation des oxydes métalliques**

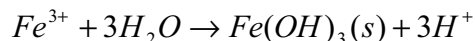
Les ions du fer et du manganèse se rencontrent dans les eaux sous la forme Fe(II) et Mn(II). En présence d'oxygène dissous, ils sont oxydés en Fe(III) et Mn(IV).

L'oxydation de Fe<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> résulte de processus abiotiques et a lieu en quelques secondes :



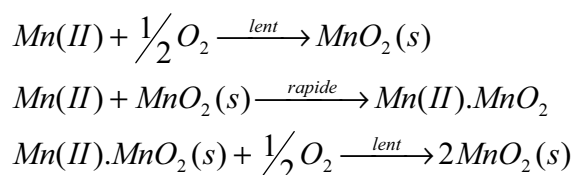


Les ions hydroxydes possèdent une plus grande affinité pour  $Fe^{3+}$  que pour les autres bases organiques ou inorganiques. L'ion ferrique s'hydrolyse pour former un hydroxyde ferrique insoluble (Forstner and Wittmann, 1981) :



Dans les conditions naturelles rencontrées en milieu aquatique, Fe(III) se combine aussi bien avec  $OH^-$  qu'avec les autres ligands comme les phosphates et les substances organiques, formant ainsi des complexes insolubles et solubles.

L'oxydation de Mn(II) en Mn(IV) intervient par médiation microbienne. Elle est autocatalytique et peut se représenter comme suit (Forstner and Wittmann, 1981) :



Le taux d'oxydation du fer et du manganèse augmente d'un facteur 100 à chaque augmentation d'une unité de pH (Forstner and Wittmann, 1981).

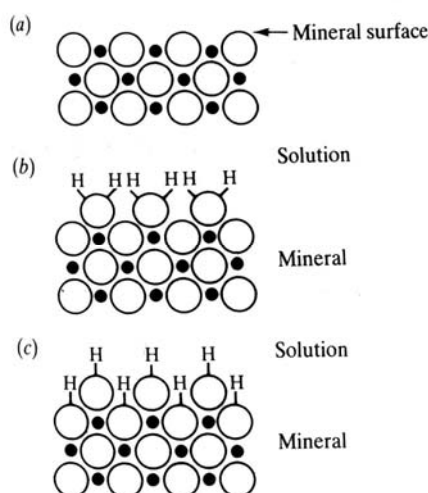
## 2. Propriétés de rétention des oxydes métalliques

Une fois formés, les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium jouent un rôle prépondérant dans la sorption des ions métalliques de par leur surface spécifique élevée (300 m<sup>2</sup>/g pour MnO<sub>2</sub> et 230-320 m<sup>2</sup>/g pour FeOOH) et leurs sites de surface généralement chargés négativement pour la gamme de pH des eaux de surface (5 < pH < 8) (Forstner and Wittmann, 1981; Sposito, 1989). Bien que leur contribution à la masse des particules en suspension et du sédiment soit faible, ils peuvent être considérés, avec la matière organique, comme le facteur dominant la biogéochimie des métaux dans les systèmes aquatiques (Tessier et al., 1996).

Comparés aux oxydes de fer et de manganèse, les oxydes d'aluminium ont une contribution insignifiante dans la sorption de nombreux métaux (Cd, Pb, Ni, Zn,...) (Dong et al., 2003). Bien que les oxydes de fer soient les plus abondants en masse, de nombreuses études ont montré que les oxydes de manganèse ont une réactivité de surface plus importante. De nombreuses études (Dong et al., 2003; Forstner and Wittmann, 1981) ont permis d'établir que les métaux comme Cd, Cu, Zn, Pb, Ni, Co et Ag se lient plus facilement aux oxydes de manganèse ou aux minéraux riches en MnO<sub>x</sub> que les autres oxydes. Cette tendance peut s'expliquer en partie par la structure

minéralogique, par leur **point de charge nulle**  $pH_{zpc}$  ( $pH_{zpc} = 2-4,5$  pour  $MnO_2$  ;  $pH_{zpc} = 8,5$  pour  $Fe(OH)_3$  et  $pH_{zpc} = 9,1$  pour  $Al_2O_3$ ) et par leur surface spécifique élevée.

De plus, en milieu aqueux, les surfaces d'oxydes s'hydratent et il en résulte la formation de sites OH de surface, pour lesquels différentes réactions chimiques sont possibles (**Figure 2.11**) : ces sites OH de surface vont se comporter comme des espèces amphotères qui vont subir des protonations ou déprotonations pour produire des charges de surface négatives ou positives en fonction du pH (Citeau, 2004). Le nombre de sites OH dépend de la structure de chaque oxyde et est de l'ordre de 4 à 10 sites OH/nm<sup>2</sup> ; la surface spécifique d'une petite particule étant de 10 à 100 m<sup>2</sup>/g, il en résulte 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-3</sup> mole de sites OH par grammes d'oxydes (Sigg et al., 2001). Ces groupes fonctionnels sont impliqués le plus souvent dans des réactions spécifiques de complexation des métaux. Cependant, les métaux peuvent être également complexés de manière non spécifique à la surface des oxydes à travers des réactions d'échange d'ions, coprécipités à la surface des oxydes, ou précipités comme des oxydes individuels.

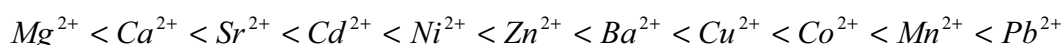


**Figure 2. 11 : Représentation schématique d'une coupe transversale de la couche de surface d'un oxyde métallique.**

- a) en absence d'eau, les ions métalliques de surface présentent un déficit du point de vue de la coordination
- b) en présence d'eau, la surface de l'oxyde peut former des complexes avec H<sub>2</sub>O (adsorption de molécules d'eau)
- c) des groupements OH se forment par dissociation d'un proton et recouvrent la surface : hydroxylation de la surface (Krauskopf and Bird, 1995).

Tessier et al., (1996) ont montré que différents types de complexes de surface peuvent se former à la surface des oxydes de fer et de manganèse suivant le métal considéré. Ceci s'expliquerait par les propriétés de coordination des différents types de métaux que nous avons détaillées précédemment. Les ETM comme Cd, Cu, Ni, Pb, Zn ont tendance à se lier directement aux groupes OH des oxydes de fer et de manganèse et à former des complexes de sphères internes alors que les alcalino-terreux comme Ca et Mg ont tendance à former des complexes de sphères externes.

D'autres études (Pretorius and Linder, 2001; Tonkin et al., 2004) ont permis de déterminer une séquence d'affinité d'adsorption pour les cations métalliques sur les hydroxydes de manganèse :



Cette séquence est similaire à celle des oxydes de fer, à l'exception de  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  qui s'adsorbent plus fortement sur les oxydes de manganèse (Tonkin et al., 2004). La réactivité des ETM vis-à-vis des particules sera développée un peu plus loin.

### ***b) Minéraux argileux***

Les minéraux argileux sont, avec les oxydes métalliques, les principaux acteurs de la rétention des éléments métalliques.

Les argiles présentent des charges négatives permanentes localisées en surface et dans l'espace interfoliaire, dues aux substitutions isomorphiques. De plus, elles possèdent des charges variables localisées en bordure de feuillet, dues à la discontinuité du réseau cristallin qui fait apparaître des groupements hydroxyles –OH, chargés positivement ou négativement en fonction du pH (Lions, 2004). La présence de charges permanentes entraîne la formation de complexes de sphères externes de faible force de liaison tandis que les groupes fonctionnels situés en bordure des feuillets forment des complexes de sphères internes avec des énergies de liaisons fortes : la contribution des charges permanentes et des charges variables dans la charge totale des argiles dépend du type d'argile (Citeau, 2004).

Les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, jusqu'à 700-800 m<sup>2</sup>/g. A la surface des minéraux argileux, les mécanismes de rétention observés sont l'échange ionique, l'adsorption chimique et physique (Audry, 2003; Blanchard, 2000; Sigg et al., 2001).

### ***c) Autres particules inorganiques***

Les particules inorganiques comme la silice (quartz, opale), les aluminosilicates non argileux (feldspaths), les carbonates (calcite, dolomite), les phosphates et les sulfures (pyrite) sont, elles aussi, réactives dans les milieux aquatiques. Toutefois, leur effet est moindre par rapport aux particules organiques et aux particules inorganiques comme les oxydes métalliques et les argiles.

#### **1. La silice et les aluminosilicates**

Concernant la silice et les aluminosilicates non argileux, des groupements hydroxyles de surface se forment par hydratation et permettent la fixation des cations métalliques par adsorption physique ou chimique. Leur rôle dans les phénomènes de rétention des cations métalliques est moins marqué : ils possèdent une surface spécifique nettement plus faible que celle des argiles ou des oxydes métalliques (Blanchard, 2000).

## 2. Les carbonates

Les carbonates jouent un rôle important dans les sols et les sédiments. Une teneur élevée en carbonates rend le milieu alcalin favorable à la fixation des cations. La surface des carbonates favorise les phénomènes de rétention des ions métalliques tels que la précipitation (smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), cérusite ( $\text{PbCO}_3$ )), la coprécipitation, l'absorption et l'adsorption et par substitutions isomorphes dans le réseau cristallin comme par exemple Cd/Ca (Alloway, 1995).

## 3. Les phosphates

Il a été mis en évidence que la précipitation des phosphates pouvait participer à l'immobilisation des métaux. Toutefois, l'immobilisation par les phosphates de métaux tels que le zinc, le cadmium ou le cuivre est moins efficace que par les autres minéraux, et les mécanismes impliquant les phosphates dans leur immobilisation sont mal connus (Lions, 2004).

## 4. Les sulfures

Les sulfures peuvent se former dans les sédiments anoxiques. Ils peuvent piéger certains métaux divalents (Cd, Zn, Ni, Cu, Pb) (**Tableau 2.4**). Le fer est la forme la plus répandue des sulfures métalliques : lorsqu'il précipite avec les ions sulfures, il piège certains ETM (Co, Ni) par coprécipitation alors que d'autres métaux peuvent précipiter sous formes de sulfures métalliques (Alloway, 1995).

<b>Sulfure métallique</b>	<b><math>K_s</math></b>
<b>MnS</b>	$2,8.10^{-13}$
<b>FeS</b>	$4,9. 10^{-18}$
<b>NiS</b>	$2,8. 10^{-21}$
<b>CoS</b>	$1,8. 10^{-22}$
<b>ZnS</b>	$8,9. 10^{-25}$
<b>CdS</b>	$7,1. 10^{-27}$
<b>PbS</b>	$9,3. 10^{-28}$
<b>CuS</b>	$8,9. 10^{-36}$
<b>HgS</b>	$1,4. 10^{-52}$

**Tableau 2. 4 : Produits de solubilité des sulfures courants à 25°C (Simons, 1963)**

## III.2 Réactivité des métaux

Les échanges solide-liquide des ETM impliquent des **liaisons chimiques** plus ou moins fortes entre les métaux et les sites de surface des particules qui se comportent comme des ligands : il est observé soit des interactions spécifiques impliquant des liaisons covalentes, soit des interactions non-spécifiques impliquant des liaisons électrostatiques. D'après ces observations, il est intéressant de regrouper les métaux suivant les types de liaisons qu'ils sont susceptibles de former. Différentes classifications des éléments ont été proposées. Notamment Turner et al. (1981) ont proposé de répartir les éléments métalliques en différentes catégories, selon leurs propriétés chimiques de **coordination**<sup>3</sup>. En effet, suivant le type de liaison qu'ils sont susceptibles de former avec les particules, les métaux peuvent être regroupés de la manière suivante (Turner et al., 1981) :

- Les **métaux de type A** ont la configuration électronique d'un gaz rare ; leurs interactions avec les ligands sont principalement de nature électrostatique ; ils sont de préférence liés aux ligands comme les fluorures  $F^-$ , les ligands donneurs d'oxygène, les sulfates  $SO_4^{2-}$ . La liaison est relativement faible et les ions métalliques sont souvent entourés par des molécules d'eau. Ils vont réagir préférentiellement avec les particules par échanges ioniques et complexation de sphère externe. Dans cette catégorie, ce sont principalement les alcalins et les alcalino-terreux comme  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  mais aussi des ions métalliques comme  $Al^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$  ( $Ln = \text{Lanthanides}$ ),  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ .
- Les **métaux de type B** ont une configuration électronique avec 10 ou 12 électrons périphériques ; ils ont tendance à former des liaisons plutôt covalentes ; ils vont de préférence se lier aux ligands comme les chlorures  $Cl^-$ . Ils se fixeront sur les particules par formation de complexes de sphère interne. C'est notamment le cas des métaux de transition comme  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Au^+$ ...
- Les **métaux de type C** ont un caractère intermédiaire : ils forment principalement des liaisons ioniques mais selon les conditions physico-chimiques peuvent se comporter comme les cations B et former des liaisons covalentes :  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ... Ils vont interagir avec les particules par échanges ioniques, par formation de complexes de sphère externe et de sphère interne.

---

<sup>3</sup> Pour décrire les propriétés de coordination, il est souvent utilisé les termes de dureté et de mollesse (« hardness » et « softness ») d'un acide, d'une base, d'un cation ou d'un ligand. Par exemple les cations de type A sont souvent décrits comme cations « durs » selon le **principe de Lewis Hard-Soft Acid-Base (HSAB)** mais beaucoup de désaccords existent sur ces termes entre différents auteurs c'est pourquoi ces termes ne seront pas employés par la suite.

- Les métaux de type D ont également un caractère intermédiaire : ils forment principalement des liaisons covalentes mais, selon les conditions physico-chimiques, ils peuvent se comporter comme les métaux de type A et former des liaisons covalentes :  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ... Comme les métaux de type C, ils réagissent par complexation de sphère interne et de sphère externe et, plus rarement, par échanges ioniques.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	Non métaux
	Type A: caractère électrostatique
	Type B: caractère covalent
	Type C: caractère électrostatique dominant mais possibilité de caractère covalent selon les conditions
	Type D : caractère covalente dominant mais possibilité de caractère électrostatique selon les conditions

Tableau 2. 5 : Classification des éléments métalliques en fonction de leurs propriétés chimiques de coordination (Sigg et al., 2001; Turner et al., 1981).

Les métaux de type A et C sont les plus facilement remobilisables, du fait de leurs liaisons plus ou moins faibles avec les particules, ils vont donc présenter un risque plus grand de contamination pour l'écosystème aquatique.

Les métaux de type B et D, du fait des liaisons plus fortes avec les particules, vont présenter un risque moindre de remobilisation.

### **III.3 Récapitulatifs des interactions métaux/particules**

Pour synthétiser les interactions métaux - particules, le tableau suivant (**Tableau 2.5**) présente, pour chaque type de métal interagissant avec un type de particule, le mécanisme de sorption dominant (Alloway, 1995; Dange, 2002; Gouzy, 2004; Ram et al., 2003; Ran et al., 2002; Solovitch-Vella and Garnier, 2005). Il est important de préciser que les particules peuvent fixer tous les métaux selon tous les mécanismes présentés précédemment. Toutefois, selon le type de métal et de particule considérés, il y a un mécanisme préférentiel.

Pour chaque type de métal, il est donné quelques exemples de métaux et de radionucléides correspondants.

Particules		Métaux		Matière organique	Oxydes/hydroxydes métalliques	Argiles	Autres particules inorganiques	Paramètres prépondérants
		Types de métaux	Exemples métaux					
Type A : caractère électrostatique	Cs	$^{137}\text{Cs}$ ; $^{134}\text{Cs}$	Adsorption par complexe de sphère externe.	Adsorption par complexe de sphère externe.	Adsorption par complexe de sphère externe.	Echange ionique et substitution isomorphique à l'intérieur des feuillets	Précipitation sous forme de carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) et de sulfures.	Force ionique, rédox
	Na	$^{22}\text{Na}$						
	Ba	$^{137\text{m}}\text{Ba}$						
	Sr	$^{89}\text{Sr}$ ; $^{90}\text{Sr}$						
Type B : caractère covalent	Ag	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	Adsorption par complexe de sphère interne.	Adsorption par complexe de sphère interne.	Coprécipitation	Peu d'affinité pour les composés argileux	Précipitation sous forme de carbonates et de sulfures	pH, rédox
	Hg							
	Au							
Type C : caractère électrostatique dominant mais possibilité de caractère covalent selon les conditions	Co	$^{58}\text{Co}$ ; $^{60}\text{Co}$	Adsorption par complexe de sphère interne et externe.	Adsorption par complexe de sphère interne et externe.	Adsorption par complexe de sphère interne et externe. Précipitation (oxydes de Mn et Fe). Coprécipitation	Echange ionique	Précipitation de carbonates ( $\text{CoCO}_3$ , $\text{MnCO}_3$ ...), de sulfures ( $\text{FeS}_2$ )	pH, rédox, force ionique
	Mn	$^{54}\text{Mn}$						
	Ni	$^{63}\text{Ni}$						
	Pb	$^{210}\text{Pb}$ ; $^{211}\text{Pb}$ ; $^{215}\text{Pb}$						
	Zn	$^{65}\text{Zn}$						
	Am, Np	$^{241}\text{Am}$ ; $^{237}\text{Np}$						
Type D : caractère covalent dominant mais possibilité de caractère électrostatique selon les conditions	Ru	$^{103}\text{Ru}$ ; $^{106}\text{Ru}$	Adsorption par complexe de sphère interne et externe.	Adsorption par complexe de sphère interne et externe. Co-précipitation.	Peu d'affinité pour les composés argileux	Précipitation sous forme de carbonates et de sulfures	pH, rédox, force ionique	
	Rh	$^{103\text{m}}\text{Rh}$						
	Tc	$^{99\text{m}}\text{Tc}$						

Tableau 2. 6 : Classification des métaux et des particules vis-à-vis des processus d'échanges solide-liquide



## IV. INFLUENCE DE LA BIOGEOCHIMIE SUR LES ETM

Dans la colonne sédimentaire, les interactions particules - ETM sont impactées par différentes transformations biologiques, physiques et chimiques. En particulier, les transformations biogéochimiques induites par la minéralisation de la matière organique initiée par l'activité bactérienne influencent le comportement des particules et des ETM.

Les processus d'oxydoréduction, de dissolution/précipitation et de changement de spéciation de la diagenèse précoce modifient les conditions physico-chimiques le long de la colonne sédimentaire. Avec la profondeur, le redox diminue (le milieu devient de plus en plus réducteur), le pH devient de plus en plus acide et la force ionique augmente. Ainsi les équilibres géochimiques évoluent et vont modifier les distributions solide - liquide des ETM le long de la colonne sédimentaire.

La minéralisation de la matière organique et la dissolution réductrice des oxydes métalliques entraînent avec elles la remobilisation des ETM fixés sur ces phases qui se retrouvent sous forme dissoute : ils peuvent tout à la fois soit diffuser vers la colonne d'eau et se réadsorber sur les oxydes de la zone oxygène, soit coprécipiter avec le fer et/ou le manganèse dissous avec les sulfures et/ou les carbonates.

Bien que les minéraux argileux ne soient pas dégradés comme cela peut l'être pour la matière organique ou les oxydes métalliques, les ETM fixés sur ces phases peuvent être influencés par les modifications du potentiel redox, du pH et de la force ionique induites par ces réactions biogéochimiques. Les liaisons électrostatiques impliquées dans les échanges ioniques sont relativement faibles et donc sensibles à un changement de redox, de pH et/ou de force ionique. Ainsi, les ETM fixés sur les argiles peuvent être dissous à cause de ces changements. Il pourra alors y avoir un effet de compétition entre les différents métaux libérés dans l'eau interstitielle.

Le schéma suivant (**Figure 2.12**) récapitule l'influence des réactions biogéochimiques sur le transfert des métaux dans la colonne sédimentaire.

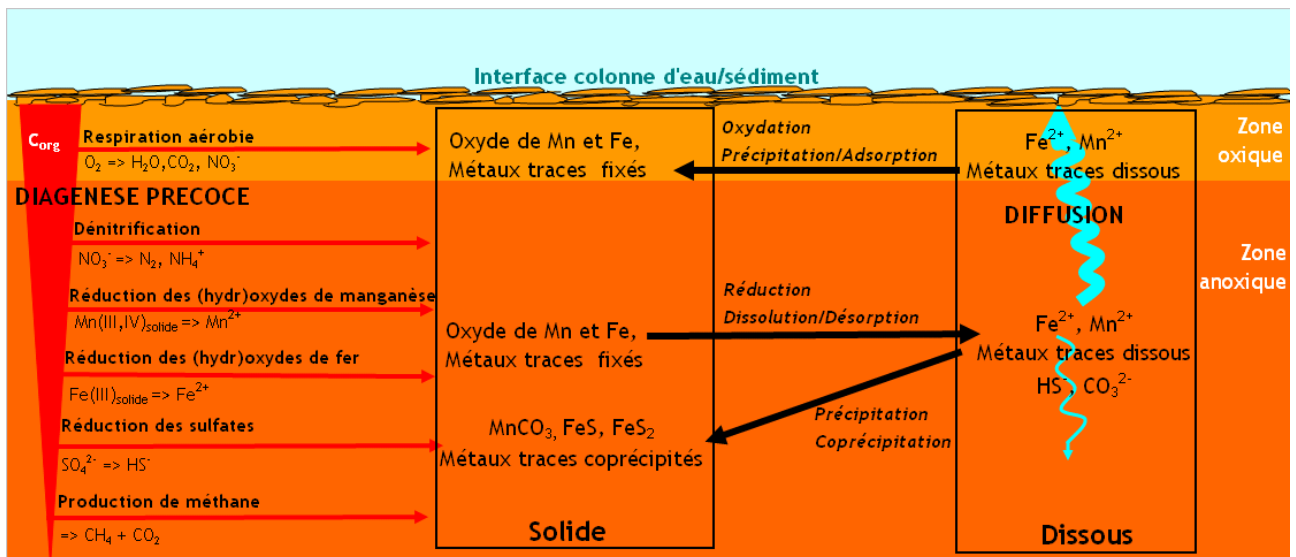


Figure 2. 12 : Influence des réactions biogéochimiques de la diagénèse précoce sur le transfert des métaux à l'état de traces au sein du sédiment.

Lors de la diagénèse précoce, la colonne sédimentaire devient plus acide et plus réductrice, la force ionique augmente. Or, le pH, le redox et la force ionique sont les principaux paramètres contrôlant la fixation des métaux traces sur les particules. Ainsi la diagénèse va entraîner des évolutions du fractionnement solide-liquide au sein de la colonne sédimentaire : ceci concerne en particulier les métaux fixés sur la matière organique, les oxydes de manganèse et de fer, les phases sulfurées et carbonatées.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA PREMIERE PARTIE

- Alagarsamy, R., Wolff, G.A. and Chester, R.** 2005. Partitioning and speciation of trace metal diagenesis in differing depositional environments in the sediments of the Oman Margin. *Aquatic Geochemistry*, **11**: 195-213.
- Alloway, B.J.** 1995. *Heavy metals in soils*. second edition, London, 368 pp.
- Audry, S.** 2003. *Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde*, Université de Bordeaux I, 415 pp.
- Audry, S., Blanc, G. and Schafer, J.** 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, **363**: 216-236.
- Bear, J.** 1972. *Dynamics of fluid in porous media*. American Elsevier Publishing Company, New York, 784 pp.
- Berner, R.A.** (Ed), 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*, Mc Graw-Hill Book Company edn, 230 pp.
- Berner, R.A.** 1980. *Early diagenesis - A Theoretical Approach*. Princeton University Press Princeton, N.J., 241 pp.
- Bianchi, A., Tholosan, O., Garcin, J., Polychronaki, T., Tselepidis, A., Buscail, R. and Duineveld, G.** 2003. Microbial activities at the benthic boundary layer in the Aegean Sea. *Progress in Oceanography*, **57**: 219-236.
- Blanchard, C.** 2000. *Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 241 pp.
- Boetius, A., Ferdelman, T. and Lochte, K.** 2000. Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research II*, **47**: 2835-2875.
- Bonneville, S.** 2005. *Kinetics of microbial Fe(III) oxyhydroxide reduction: The role of mineral properties*, Universiteit Utrecht, 128 pp.
- Bonneville, S., Van Cappellen, P. and Behrens, T.** 2004. Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chemical Geology*, **212**: 255-268.
- Boudreau, B.P.** 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation - Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments -*, Verlag Berlin Heidelberg New York, 414 pp.
- Boudreau, B.P.** 1999. Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, **22**: 227-251.
- Boust, D., Fischer, J.C., Ouddane, B., Petit, F. and Wartel, M.** 1999. *Fer et manganèse: réactivités et recyclages*. Rapport Seine Aval. Ifremer, 40 pp.
- Buffle, J. and van Leeuwen, H.J.** 1992. *Environmental Particles (Environmental Analytical and Physical Chemistry Series) (Hardcover)*. Lewis Publisher, CRC, 572 pp.
- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M. and Pietroletti, M.** 2001. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*, **113**: 331-339.
- Chabroulet, C.** 2007. *Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé: Influence du vieillissement des composés organiques du sol sur la remobilisation du sélénium*. Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 252 pp.
- Citeau, L.** 2004. *Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*, Université de Paris VI, INRA Versailles, 251 pp.
- Costet, J. and Sanglerat, G.** 1981. *Cours pratique de mécanique des sols*. Dunot.

- Dange, C.** 2002. *Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimental et modélisation- Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde et Rhône)*, Université de Reims Champagne-Ardenne, 502 pp.
- De Marsily, G.** 1981. *Hydrogéologie Quantitative*. Masson, Paris.
- Dong, D., Hua, X., Li, Y., Zhang, J. and Yan, D.** 2003. Cd adsorption properties of components in different freshwater surface coatings: the important role of ferromanganese oxides. *Environmental Science & Technology*, **37**: 4106-4112.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M.** 1990. *Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons (A Wiley-Interscience Publication), 393 pp.
- El Ganaoui, O.** 2002. *Modélisation de la dynamique sédimentaire pour les transferts des radionucléides dans les cours d'eau*. Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille, 201 pp.
- Ferro, I.** 2003. *Cycling of iron and manganese in freshwater estuarine and deep sea sediments*, Netherlands Institute of Ecology (University Groningen), Centre for Estuarine and Coastal Ecology, 156 pp.
- Forstner, U. and Wittmann, G.T.W.** 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 486 pp.
- Fournier-Bidoz, V. and Garnier-Laplace, J.** 1994. Etude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires, Rapport IRSN SERE 94/073 (P).
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, B. and Maynard, V.** 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075-1090.
- Garnier-Laplace, J., Fournier-Bidoz, V. and Baudin, J.P.** 1997. Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires. *Radioprotection*, **32**: 49-71.
- Gouzy, A.** 2004. *Etude du comportement du plutonium au cours de la diagénèse précoce des sédiments marins: application à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés*. Doctorat, Université de Caen/Basse Normandie, IRSN, 302 pp.
- Gutjahr, A., Dabrinhaus, H. and Lacman, R.** 1996. Studies of the growth and dissolution of CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth*, **158**: 293-309.
- Hales, B. and Emerson, S.** 1997. Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise: In situ measurements of porewater O<sub>2</sub>, pH, and CO<sub>2(aq)</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 501-514.
- Holtz, R.D. and Kovacs, W.D.** 1981. *An Introduction to Geotechnical Engineering*, Ecole polytechnique de Montréal.
- Huber, K. and Denaix, L.** 2000. Genèse et modalités de transfert de colloïdes dans des eaux gravitaires d'un podzol alpin. *Académie des Sciences Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Géosciences de surface*, **330**: 251-258.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. and Jorissen, F.J.** 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, **177**: 111-128.
- Hyacinthe, C., Bonneville, S. and Van Cappellen, P.** 2006. Reactive iron(III) in sediments: Chemicals versus microbial extractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 4166-4180.

- Jahnke, R.A., Craven, D.B., McCorkle, D.C. and Reimers, C.E.** 1997. CaCO<sub>3</sub> dissolution in California continental margin sediments: the influence of organic matter remineralisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 3587-3604.
- Jensen, D.L., Boddum, J.K., Tjell, J.C. and Christensen, T.H.** 2002. The solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, **17**: 503-511.
- Krauskopf, K.B. and Bird, D.K.** 1995. Surface chemistry: the solution-mineral interface. In: *Introduction to geochemistry* (Ed M.G.-H.I. Editions) Mc Graw-Hill International Editions edn, *Earth Sciences and Geology Series*, **ch.6**, pp. 135-163.
- Li, Y.H. and Gregory, S.** 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**: 703-714.
- Laverman, A.M., Van Cappellen, P., van Rotterdam-Los, D., Pallud, C. and Abell, J.** 2006. Potential rates and pathways of microbial nitrate reduction in coastal sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, **58** (2): 179-192.
- Lions, J.** 2004. *Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations* Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 260 pp.
- Luther III, G.W., Sunny, B., Lewis, B.L., Brindle, P.J. and Silverberg, N.** 1997. Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 4043-4052.
- Lutzenkirchen, J.** 1997. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **195**: 149-155.
- Meyer-Reil, L.-A. and Koster, M.** 2000. Eutrophication of Marine Waters: Effects on Benthic Microbial Communities. *Marine Pollution Bulletin*, **41**: 255-263.
- Myers, C.R. and Nealson, K.H.** 1988. Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**: 2727-2732.
- Post, J.E.** 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc.National Academy of Sciences.*, **96**: 3447-3454.
- Pretorius, P.J. and Linder, P.W.** 2001. The adsorption characteristics of d-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Applied Geochemistry*, **16**: 1067-1082.
- Ram, A., Rokade, M.A., Borole, D.V. and Zingde, M.D.** 2003. Mercury in sediments of Ulhas estuary. *Marine Pollution Bulletin*, **46**: 846-857.
- Ran, Y., Fu, J., Rate, A.W. and Gilkes, R.J.** 2002. Adsorption of Au(I,II) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid. *Chemical geology*, **185**: 33-49.
- Schneider, R.R., Schulz, H.D. and Hensen, C.** 2000. Marine Carbonates: Their Formation and Destruction. In: *Marine Geochemistry* (Eds H.D. Schulz, M. Zabel and Editors), pp. 283-308. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Schulz, H.D. and Zabel, M.** 2000. *Marine geochemistry*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 pp.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. and Matejka, G.** 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*, **7**: 343-365.
- Serve, L., Gade, F., Liberia, J.-L. and Blazi, J.-L.** 1999. Caractères biogéochimiques de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments d'un écosystème saumâtre: l'étang de Thau-Variations saisonnières. *Revue des Sciences de l'eau*, **12**: 619-642.

- Shen, Y.H.** 1999. Sorption of humic acid to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphère*, **38**: 2489-2499.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.** 2001. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Simons, C.S.** 1963. Hydrogen sulfide as a hydrometallurgical reagent. *Unit processes in hydrometallurgy*, **24**: 592-616.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J. and Middelburg, J.J.** 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1019-1040.
- Solovitch-Vella, N. and Garnier, J.-M.** 2005. Comparative kinetic of  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{134}\text{Cs}$  from a contaminated natural silica sand column: Influence of varying physicochemical conditions and dissolved organic matter. *Environmental Pollution* 1-9.
- Sparks, D.L.** 1999. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: *Soil physical chemistry* (Ed n.e. D.L. Sparks editor), pp. 135-191. CRC Press, Boca Raton.
- Sparks, D.L., Scheidegger, A.M., Strawm, D.G. and K.G.Scheckel** 1999. Kinetics and mechanisms of metal sorption at the mineral-water interface. In: *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms* (Ed A.C. Society) American Chemical Society Washington D.C. edn, pp. 108-135. ACS Symposium Series 715, Washington D.C.
- Sposito, G.** 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- Ternat, F.** 2004. Prise en compte de la diagénèse sédimentaire dans les modèles de transferts de radionucléides dans les cours d'eau: étude bibliographique sur la diagénèse précoce, Rapport IRSN DEI/SECRE n°2004-047.
- Ternat, F.** 2007. *Erosion des sédiments cohésifs en consolidation*. Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille 3, 281 pp.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., R.R.Devitre and G.G.Leppard** 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica*, **60**: 387-404.
- Tonkin, J.W., Balistrieri, L.S. and Murray, J.W.** 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, **19**: 29-53.
- Turner, D.R., Withfield, M. and Dickson, A.G.** 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica*, **45**: 855-881.
- Wang, W.Z., Brusseau, M.L. and Artiola, J.F.** 1997. The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal Contaminant Hydrology*, **25**: 325-336.
- Young, L.B. and Harvey, H.H.** 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 1175-1186.

---

## DEUXIEME PARTIE

### DEMARCHE ANALYTIQUE ET MODELISATION



Dispositif boîte à gants pour l'échantillonnage (V. Devallois)

*« Pour comprendre un système, il faut... s'en extraire. »*

B. WERBER, L'Empire desANGES

## DEUXIEME PARTIE

### DEMARCHE ANALYTIQUE ET MODELISATION

---

<b>CHAPITRE 3 : DEMARCHE ANALYTIQUE .....</b>	<b>63</b>
<b>I. Prélèvements et échantillonnages.....</b>	<b>64</b>
<i>I.1 Méthode de prélèvement : .....</i>	<i>64</i>
<i>I.2 Echantillonnage et démarche analytique .....</i>	<i>66</i>
I.2.1 Détermination des profils des paramètres physico-chimiques.....	68
I.2.2 Découpe et séparation eau interstitielle-sédiment .....	70
I.2.3 Échantillonnage de la colonne d'eau.....	76
I.2.4 Stockage des échantillons .....	76
<b>II. Analyse des échantillons.....</b>	<b>77</b>
<i>II.1 Analyses des phases liquides.....</i>	<i>77</i>
II.1.1 Dosage du carbone dissous par COT-mètre.....	77
II.1.2 Dosage des anions et cations par HPIC.....	79
II.1.3 Dosage des métaux trace par ICP-AES.....	82
<i>II.2 Analyses des phases solides .....</i>	<i>86</i>
II.2.1 Evaluation des métaux fixés sur le sédiment .....	86
II.3.2 Détermination du carbone particulaire par COT-mètre.....	92
<i>II.3 Analyses sédimentaires .....</i>	<i>92</i>
II.3.1 Détermination de la teneur en eau du sédiment .....	93
II.3.2 Détermination de la masse volumique du sédiment sec .....	93
II.3.3 Détermination de la porosité du sédiment.....	94
II.3.4 Granulométrie .....	94
II.3.5 Caractérisation au MEB.....	95
<b>CHAPITRE 4 : MODELISATION.....</b>	<b>98</b>
<b>I. Mise en place du modèle .....</b>	<b>99</b>
<i>I.1 Hypothèses et structure générales.....</i>	<i>99</i>
<i>I.2 Variables cibles .....</i>	<i>99</i>
<i>I.3 Modélisation de la diffusion interstitielle .....</i>	<i>102</i>
<i>I.4 Modélisation biogéochimique.....</i>	<i>103</i>
I.4.1 Réactions considérées .....	103
I.4.2 Représentation de la matière organique .....	105
I.4.3 Cinétiques des réactions primaires.....	105
I.4.4 Cinétiques des réactions secondaires .....	107
I.4.5 Equations de bilan de masse du modèle biogéochimique.....	109
I.4.6 Plage des paramètres.....	110
<i>I.5 Modélisation du pH.....</i>	<i>112</i>
I.5.1 Equilibres acido-basiques.....	114
I.5.2 Spéciation des carbonates, phosphates, sulfures et ammoniacques.....	114
I.5.3 Equation d'électroneutralité .....	115
<i>I.6 Modélisation des échanges solide - liquide des ETM.....</i>	<i>116</i>
I.6.1 Hypothèses.....	117
I.6.2 Equations .....	119
<b>II. Méthode de résolution.....</b>	<b>122</b>
<i>II.1 Résolution du modèle de diffusion interstitielle .....</i>	<i>123</i>
<i>II.2 Résolution du modèle biogéochimique.....</i>	<i>124</i>
<i>II.3 Résolution du modèle du pH .....</i>	<i>124</i>
<i>II.4 Résolution du modèle des ETM.....</i>	<i>125</i>
<b>III. Application du modèle .....</b>	<b>127</b>
<i>III.1 Hypothèse générale.....</i>	<i>127</i>
<i>III.2 Paramètres de calcul .....</i>	<i>127</i>
<i>III.3 Conditions initiales et aux limites.....</i>	<i>127</i>
<i>III.4 Méthode de calage.....</i>	<i>128</i>
III.4.1 Calage des cinétiques des réactions primaires .....	128
III.4.2 Calage des cinétiques des réactions secondaires.....	128
III.4.3 Calage de la concentration en ions majeurs.....	129
III.4.4 Calage des coefficients de distributions solide – liquide des ETM.....	129



---

# CHAPITRE 3

## DEMARCHE ANALYTIQUE

---

Afin d'appréhender les différents processus décrits précédemment, une méthodologie d'étude a été mise en place. Cette méthodologie associe deux approches complémentaires qui ont été menées de manière concomitante : expérimentation et modélisation.

Ce chapitre présente la démarche analytique mise en place pour obtenir les distributions verticales des paramètres physico-chimiques, des nutriments et des formes solides et liquides des métaux à l'état de traces au sein de carottes de sédiments naturels prélevées dans les cours d'eau.

Le but de cette méthodologie est d'obtenir une évaluation des évolutions verticales des paramètres physico-chimiques, des nutriments et des ETM ciblés (cobalt, cuivre, nickel, plomb, zinc) sous leur forme dissoute et fixée au sein de la colonne sédimentaire. Les données obtenues seront ensuite complétées par la modélisation.

Ainsi ce chapitre est consacré à la description de toutes les étapes de ce protocole : du prélèvement jusqu'aux techniques analytiques. Cette description suit donc l'ordre chronologique de ce protocole avec dans un premier temps, les techniques de prélèvements des carottes de sédiments, puis l'échantillonnage, et, enfin les différentes techniques d'analyses des phases dissoutes et particulaires.

# I. PRELEVEMENTS ET ECHANTILLONNAGES

## I.1 Méthode de prélèvement

Pour limiter le plus possible les perturbations, les carottes de sédiments sont prélevées selon la méthode utilisée lors des travaux de F. Ternat (2007). Pour cela, on utilise des carottiers cylindriques en Plexiglas<sup>®</sup> de 10 cm ou 5 cm de diamètre et de 50 cm de hauteur. Les carottes au diamètre de 10 cm sont utilisées pour les analyses chimiques et celles à 5 cm servent à l'analyse des paramètres sédimentaires.

Les bords d'attaque sont biseautés afin de minimiser les perturbations causées au sédiment lors de la pénétration du carottier et sont transparents, ce qui permet de visualiser les différentes couches sédimentaires. Les prélèvements sont effectués selon la séquence décrite ci-dessous (**Figure 3.1 et 3.2**) et en remontant le lit de la rivière afin d'éviter de perturber l'aval du site de prélèvement.

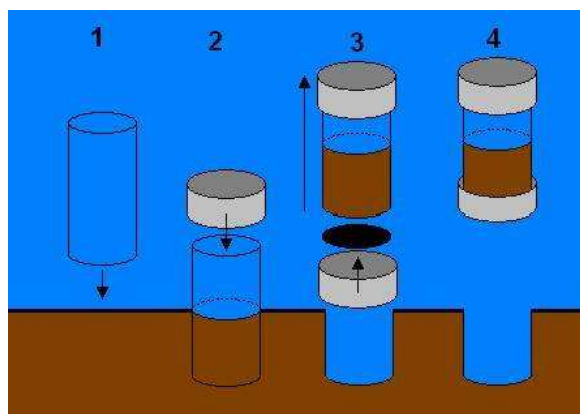


Figure 3. 1: Technique de prélèvements des carottes de sédiments dans les cours d'eau (Ternat, 2007)

(1) Le carottier vide est immergé et déposé à l'interface entre l'eau (en bleu) et le lit sédimentaire (en marron).

(2) La pénétration du carottier dans le sédiment s'effectue en le poussant manuellement. Une fois en place, on ferme le dessus du carottier avec un couvercle rigide et étanche.

(3) En soulevant doucement le carottier, la colonne sédimentaire est prélevée par dépression. Une fois le tube extrait du lit sédimentaire, on ferme le dessous avec un autre capuchon.

(4) On s'assure de la qualité du prélèvement (l'interface doit être horizontale et peu perturbée). La carotte de sédiment est désormais isolée : elle est constituée d'environ 30 cm de colonne sédimentaire et de 20 cm de colonne d'eau. Il faut s'assurer par la suite que la carotte conserve cette eau pour préserver les conditions de saturation et l'intégrité de l'interface entre l'eau et le sédiment



(1) Immersion du carottier



(2) Pénétration du carottier dans le lit sédimentaire



(3) Extraction de la carotte du lit sédimentaire



(4) Transport de la carotte jusqu'à la berge



**Figure 3. 2 : Etapes du prélèvement des carottes de sédiments dans les cours d'eau**

Les paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau tels que pH, redox, concentration en oxygène dissous, conductivité sont mesurés in situ à l'aide d'un appareil de mesure multi paramètres **WTW Multi 340i**. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'électrodes spécifiques calibrées par un étalonnage systématique avant chaque mesure à partir de solutions étalons.

Les carottes sont transportées en voiture jusqu'au laboratoire. Les secousses subies lors du voyage peuvent avoir des répercussions sur l'état du sédiment mais les modifications produites ne peuvent pas être quantifiées. Elles sont supposées minimales et identiques pour la série de carottes correspondant à une campagne de prélèvement.

## **I.2 Echantillonnage et démarche analytique**

Une fois au laboratoire, les carottes sont conservées à 2-3°C dans le noir.

La phase d'échantillonnage des carottes (profil, découpes et séparation des phases) est effectuée dans les jours suivant le prélèvement, en général pas au delà de 3 jours (Tessier et al., 1979) afin d'éviter la détérioration de la carotte par certains processus chimiques (ré-oxydation par l'oxygène de l'air, oxydation bactérienne...).

Sur chaque carotte est appliquée la démarche expérimentale suivante (**Figure 3.3**).

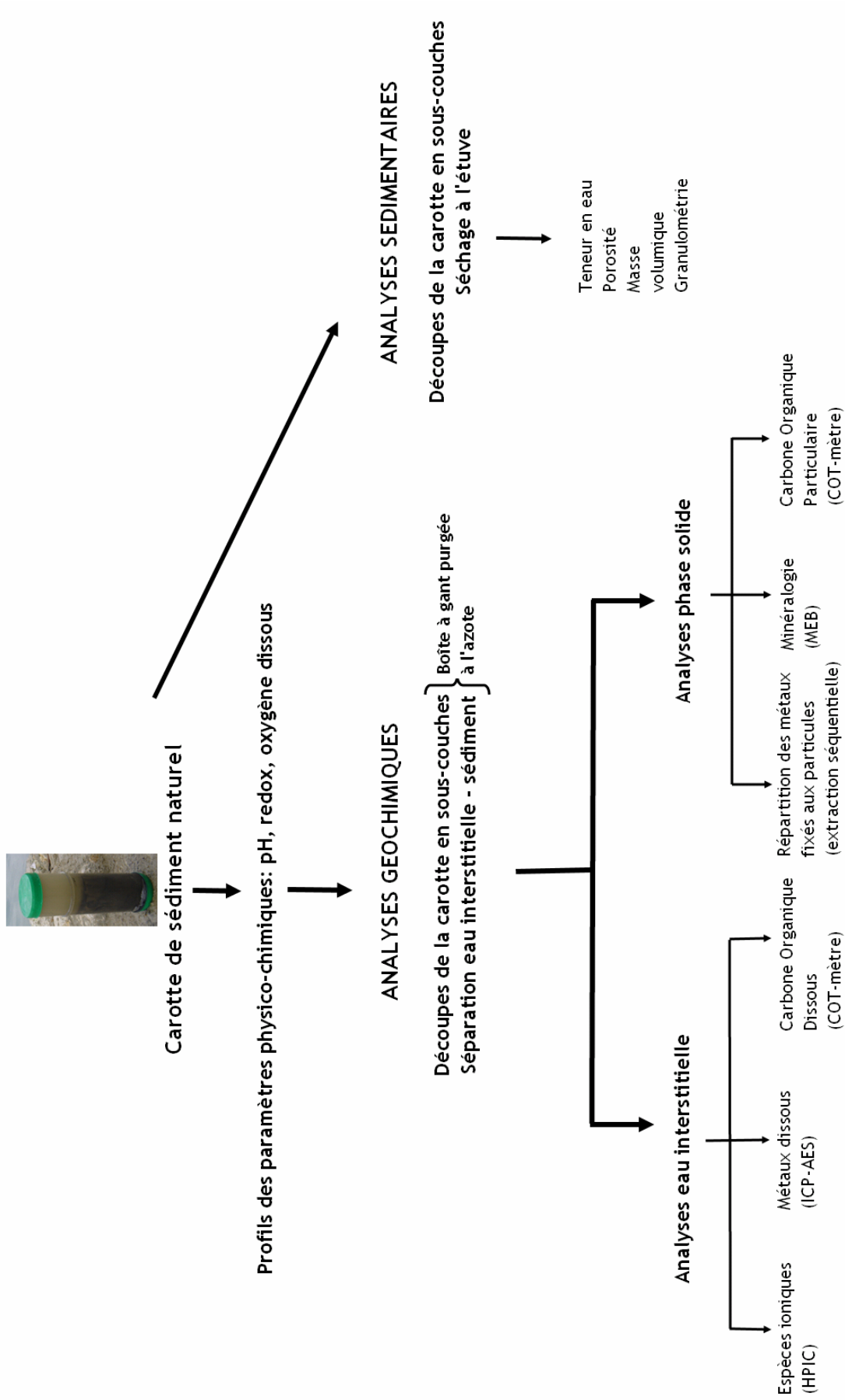
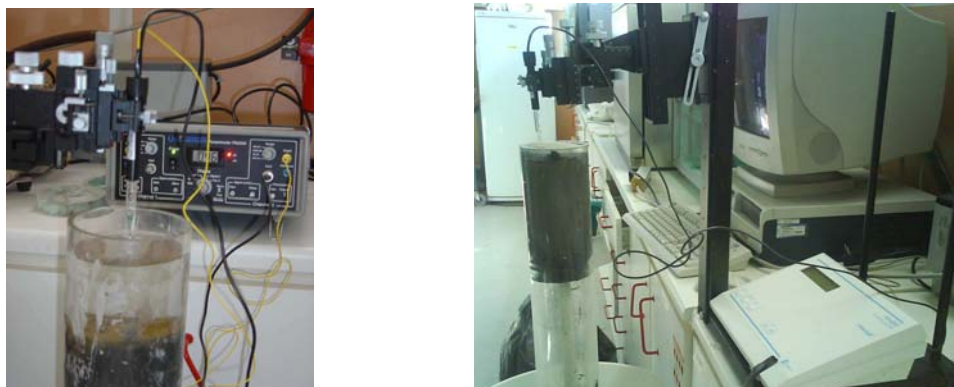


Figure 3.3 : Différentes étapes du protocole analytique

### **1.2.1 Détermination des profils des paramètres physico-chimiques**

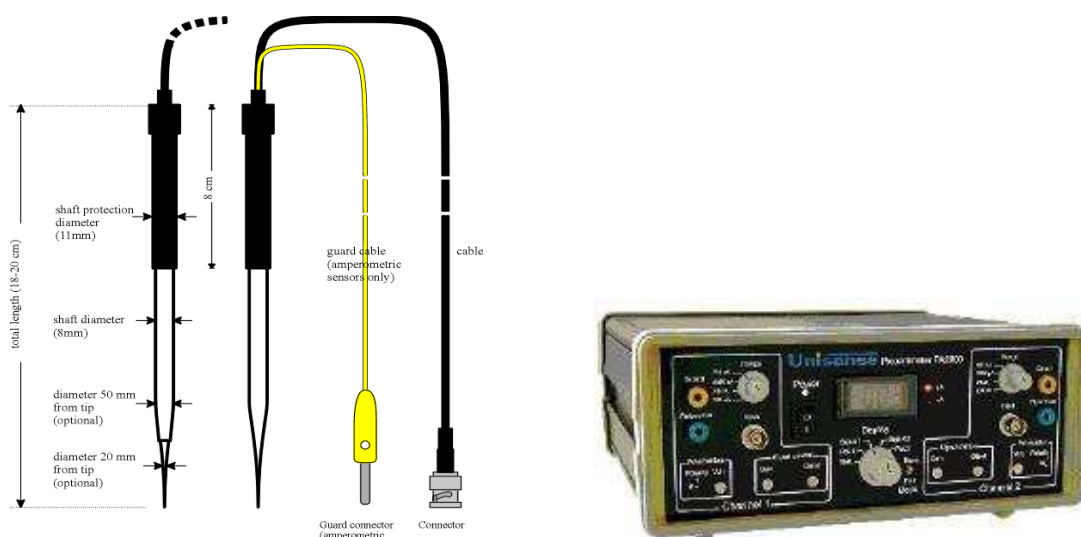
Les profils des paramètres physico-chimiques s'effectuent à l'aide de microsondes **Unisense**. Le dispositif expérimental pour effectuer ces profils manuellement est représenté dans la figure suivante (**Figure 3.4**). Les profils sont effectués avec un pas d'échantillonnage de 2 mm en commençant 1 cm au dessus de l'interface eau - sédiment jusqu'à 6 - 8 cm de profondeur.



**Figure 3. 4 : Dispositif expérimental pour effectuer des profils d'oxygène, de pH et de potentiel redox**

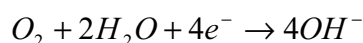
#### **a) Microsonde à oxygène**

La microsonde à oxygène **Unisense OX25** est une sonde à oxygène miniaturisée de type Clark avec une référence interne et une cathode de garde. La sonde est reliée à un picoampèremètre de haute sensibilité **Unisense PA2000** (**Figure 3.5**).

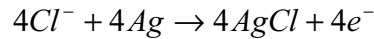


**Figure 3. 5 : Microélectrode à oxygène Unisense OX25 et picoampèremètre Unisense PA2000 (documents Unisense : [www.unisense.com](http://www.unisense.com) )**

Le principe de l'électrode de Clark est le suivant (**Figure 3.6**) : conduit par la pression partielle externe, l'oxygène pénètre par la membrane située au bout de la sonde et est réduit sur la surface de la cathode suivant la réaction :



Au contact de l'anode a lieu une autre réaction :



Il en résulte un courant très faible, proportionnel à la concentration en dioxygène du milieu dans lequel baigne l'électrode. Le picoampèremètre convertit le courant résultant de la réduction en signal. Le signal mesuré est ensuite converti en concentration en O<sub>2</sub> dissous équivalente (Garcia and Gordon, 1992).

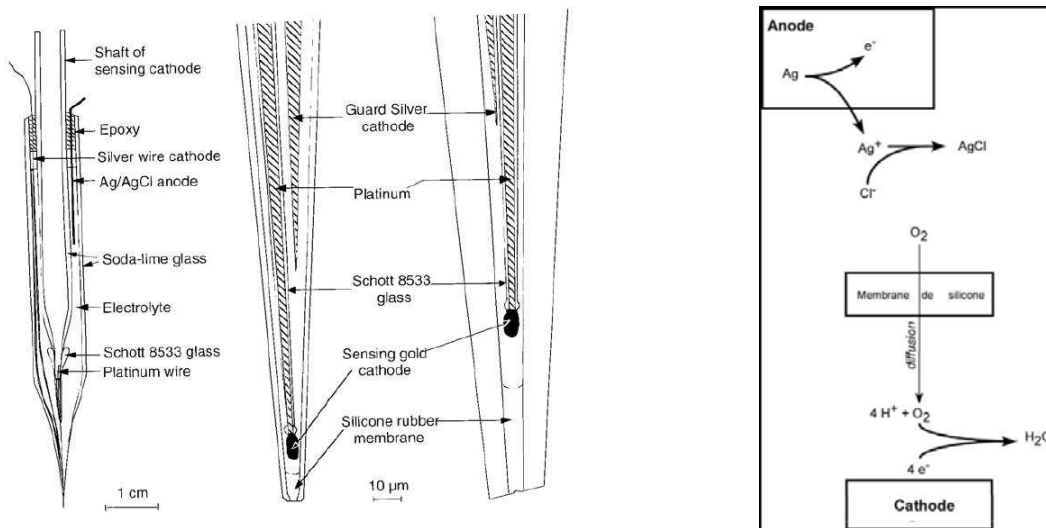


Figure 3. 6 : Fonctionnement de la microélectrode à oxygène

### b) Microsonde pH

La microsonde pH Unisense est une électrode de verre miniature. Lorsque l'embout de l'électrode est immergé dans une solution aqueuse, l'électrode pH développe un potentiel électrique qui reflète l'acidité de la solution. La microsonde pH, contrairement à la microsonde à oxygène est utilisée en combinaison avec une électrode de référence (interne ou externe) et connectée à un millivoltmètre de grande impédance (PHM 210) (Figure 3.7).



Figure 3. 7 : Millivoltmètre PHM 210 (documents *Unisense* : [www.unisense.com](http://www.unisense.com) )

### *c) Microsonde redox*

La microélectrode redox Unisense est une électrode redox de platine miniature. Lorsque l'embout de l'électrode est immergé dans une solution aqueuse, l'électrode redox développe un potentiel électrique reflétant la tendance de la solution à libérer ou à capter des électrons ( $E_H$ ). La microsonde redox, comme la microsonde pH, est utilisée en combinaison avec une électrode de référence (interne ou externe) et connectée à un millivoltmètre de grande impédance (**PHM 210**).

### *d) Précautions d'utilisation*

Les microsondes Unisense sont des électrodes très fragiles et doivent être manipulées avec précaution pour éviter le risque de cassure. De plus, elles sont très sensibles à la température, il est donc nécessaire d'effectuer la calibration et les mesures à la même température.

## **I.2.2 Découpe et séparation eau interstitielle - sédiment**

### *a) Mise en place d'un dispositif type « boîte à gants »*

Cette étape permet de séparer la phase solide et liquide du sédiment. Elle doit être effectuée sous atmosphère exempte d'oxygène. En effet, les profils d' $O_2$  dissous montrent qu'à partir d'une certaine profondeur, le sédiment est totalement anoxique. Afin d'éviter les problèmes liés à la contamination par l'oxygène de l'air lors des découpes et filtrations, un dispositif type « boîte à gants » purgé à l'azote a été mis en place. Ce dispositif d'échantillonnage sous atmosphère inerte permet de préserver le sédiment anoxique de la ré-oxydation. La boîte à gants comprend deux compartiments reliés entre eux, un compartiment où est effectuée la découpe en sous-couches de la carotte et l'autre compartiment dédié à la séparation eau interstitielle-sédiment (**Figure 3.8**). La teneur en oxygène dans la boîte à gants reste inférieure à 1% : elle est contrôlée à l'aide d'un détecteur de gaz (**Détecteur Gasalertmicroclip 2 gaz, Fisher Scientific Bioblock**) (**Figure 3.9**).



Malgré les précautions prises, nous ne pouvons exclure totalement des problèmes de contamination par l'air, toutefois ils restent très faibles par rapport au cas où ces manipulations s'effectueraient sous atmosphère ambiante.

De plus, il est important de signaler qu'avec l'utilisation de la boîte à gants, d'autres inconvénients ont été rapportés (Chaillou et al., 2002) : réchauffement du sédiment, évaporation de l'eau, séchage partiel des échantillons, advection de l'eau. La découpe et la filtration étant relativement rapides (environ 2h), nous pouvons supposer là aussi que ces inconvénients restent négligeables.

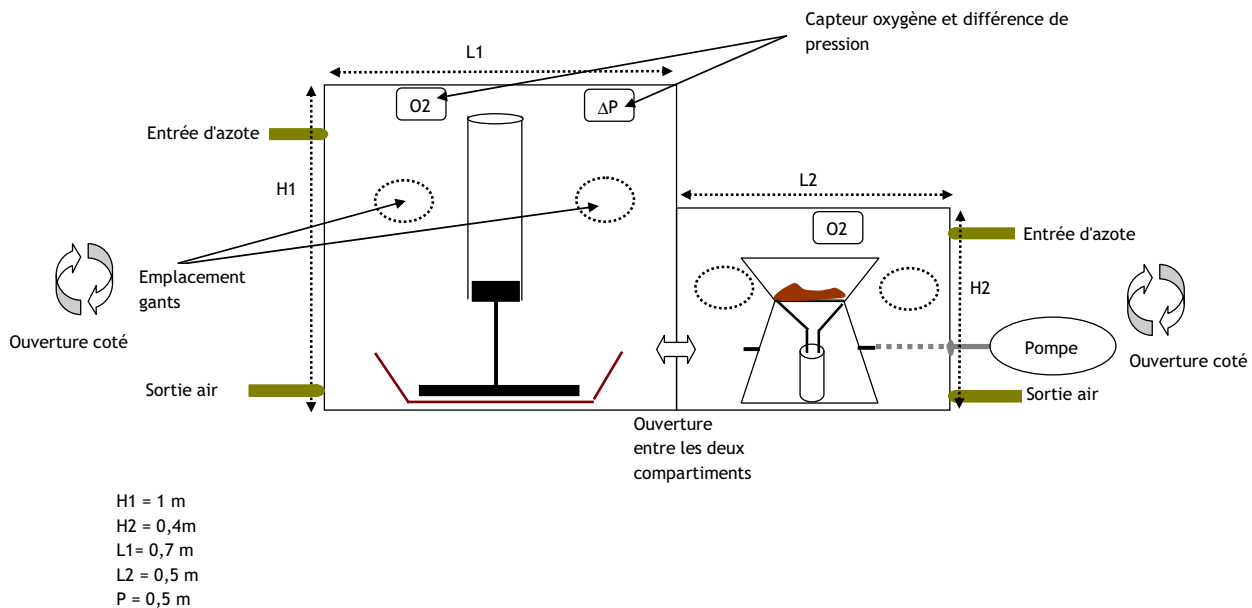


Figure 3. 8 : Dispositif « boîte à gants » pour effectuer la découpe et la filtration sous atmosphère inerte.

### *b) Découpe de la carotte en sous-couches*

Placée dans la boîte à gants sur un piston adapté à son diamètre, la carotte est découpée en sous-couches à l'aide de bagues de 0,5, 1 ou 2 cm selon l'épaisseur de sédiment que l'on veut obtenir (Figure 3.9). L'épaisseur des sous-couches est de 0,5 cm dans les premiers centimètres car la zone de l'interface eau - sédiment et des premiers cm de sédiments est chimiquement la plus active puis

1 à 2 cm vers le fond. Pour chaque carotte, on obtient 6 à 8 sous-couches qui permettent d'obtenir des distributions verticales dans le sédiment sur 8 à 10 cm de profondeur.

### *c) Séparation eau interstitielle – sédiment*

Une fois découpée, chaque sous-couche est filtrée afin de séparer la phase liquide (eau interstitielle) et la phase solide (sédiment) (**Figure 3.9**).

Le but de la séparation n'est pas d'obtenir toute l'eau interstitielle mais d'en récupérer suffisamment ( $\approx 10$  ml) pour effectuer toutes les séries d'analyses. De plus, il s'agit pour le sédiment de perturber, le moins possible, les équilibres chimiques établis entre les particules sédimentaires et l'eau interstitielle.

Pour cela, il existe différentes méthodes de séparation de l'eau interstitielle : les méthodes directes (ou in situ) et les méthodes indirectes (ou ex-situ).

1) Les méthodes directes sont utilisées in-situ et présentent l'avantage d'éviter les altérations de l'échantillon dues aux variations de température, de pression et de concentration en oxygène. On distingue deux techniques :

- La **dialyse** dont le principe est basé sur la diffusion des espèces chimiques dissoutes à une membrane sélective, généralement en polysulfone, qui sépare l'eau interstitielle de l'eau déionisée et désoxygénée contenue dans l'échantillonneur (Bufflap and Allen, 1995a; Bufflap and Allen, 1995b). Le principal inconvénient est le volume d'échantillon obtenu limité et le temps de mise en place de ce type de méthode dans le sédiment qui est de l'ordre de 20 jours (Carignan, 1984).
- L'**aspiration** qui consiste à aspirer directement l'eau interstitielle dans le sédiment à l'aide d'une pompe péristaltique ou de seringues. Malheureusement, cette technique a une résolution spatiale faible et imprécise, et permet de récupérer des volumes d'eaux interstitielles relativement faibles (Monbet and Coquery, 2003).

2) Les méthodes indirectes permettent généralement de récupérer un volume d'échantillon plus important que les méthodes in-situ mais elles nécessitent d'extraire l'échantillon brut (eau interstitielle + sédiment) du milieu naturel. Elles ont un effet perturbateur sur l'échantillon en particulier sur le plan de l'oxydation des échantillons anoxiques, si les précautions adéquates ne sont pas prises (manipulation sous atmosphère inerte). Les différentes techniques utilisées sont :

- La **centrifugation** qui consiste à centrifuger les échantillons de sédiments bruts (eau + particules) pour récupérer et filtrer le surnageant. Une fois l'eau interstitielle séparée du sédiment, elle est filtrée pour l'étude des formes métalliques dissoutes.
- La **filtration** consiste à collecter la matière sur des filtres pré-pesés. Ceci peut être réalisé :

- sous vide : une dépression est créée sous le filtre au travers duquel l'eau est aspirée et ainsi séparée du sédiment ;
- sous pression : l'échantillon est poussé à travers le filtre par l'introduction d'un gaz.
- par gravité ;
- Le **pressage** : procédé qui consiste à percoler l'échantillon de sédiment à travers un filtre pour extraire l'eau. Cette technique peut entraîner une modification des équilibres chimiques dans l'échantillon du fait des variations de pression, de température et de gradient chimique.

Il n'existe pas de technique « standard » pour séparer l'eau interstitielle du sédiment. Les techniques présentées ci-dessus ont leurs avantages et leurs inconvénients : chaque étude utilise la méthode la mieux adaptée à ses besoins et ses particularités.

Dans notre cas, c'est la méthode par filtration sous vide à l'aide de deux pompes qui a été utilisée ; elle présente l'avantage d'être rapide (la durée de la filtration est de l'ordre de 10-20 minutes mais la vitesse et le temps nécessaire peuvent varier en fonction de la nature du sédiment), simple et facile à mettre en place.

La filtration est effectuée à l'aide de filtres **Millipore**<sup>®</sup> en nitroacétate de cellulose d'une porosité de 0,45 µm. L'utilisation de ce type de filtre nécessite au préalable plusieurs lavages avec de l'eau déminéralisée afin d'éliminer les acides organiques (comme l'acide acétique) susceptibles d'être relargués lors de la filtration faussant les analyses de carbone organique dissous. Il est ainsi préconisé que le volume de lavage ne doit pas être inférieur à 5 ml (Petitjean et al., 2004). Un test a été effectué afin de mettre en évidence un éventuel relargage d'acide organique. Pour cela, l'eau déminéralisée a été filtrée avec un filtre non lavé et avec un filtre lavé 3 fois avec de l'eau déminéralisée (≈ 5 ml). Les deux filtrats ont été ensuite analysés par chromatographie ionique haute performance afin de mesurer les éventuels acides relargués. Les résultats (**Tableau 3.1**) montrent que les filtres en nitroacétate de cellulose relarguent des quantités non négligeables d'acide acétique (≈ 0,4 ppm), cette quantité est divisée par 4 après 3 lavage des filtres.

	Quantité d'acide acétique dans le filtrat
<b>Blanc</b> : Eau déminéralisée	0 ppm
<b>Test 1</b> : Filtration de l'eau déminéralisée sans lavage de filtre.	0,4 ppm
<b>Test 2</b> : Filtration de l'eau déminéralisée après 3 lavages de filtre.	< L.D.

**Tableau 3. 1 : Mise en évidence du relargage d'acide organique par les filtres nitroacétate de cellulose.**

Après le lavage, les filtres sont séchés 1h à 105°C puis ramenés à température ambiante pendant 1h au dessiccateur et enfin pesés avant leur utilisation.

La sous-couche précédemment découpée est ainsi filtrée : l'eau interstitielle est récupérée dans un godet en Téflon<sup>®</sup> et le sédiment est posé dans un récipient en verre.

#### ***d) Principales sources d'erreurs***

La découpe de la carotte et la filtration représentent des étapes importantes car elles conditionnent la qualité du processus analytique. Les principales sources d'erreur qui peuvent fausser les résultats et la qualité de l'analyse sont :

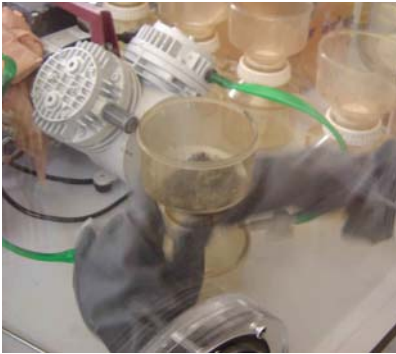
- L'oxydation des échantillons anoxiques : c'est la principale source d'erreurs. Le dispositif mis en place pour échantillonner sous flux d'azote permet de limiter cette source d'erreur.
- La contamination des métaux : afin d'éviter que les métaux ne viennent se fixer sur la paroi des récipients, des flacons en Téflon<sup>®</sup> sont utilisés pour recueillir l'eau interstitielle.
- Les artéfacts de température : des sources d'erreur peuvent résulter de changements liés à des variations de températures. En effet, certains auteurs (Bufflap and Allen, 1995a; Fanning and Pilson, 1971; Mangelsdorf et al., 1969) ont remarqué qu'une augmentation entre la température in-situ et la température du labo pouvait causer des déséquilibres au sein du sédiment pouvant causer la libération d'espèces chimiques dans l'eau interstitielle. Toutefois, bien que les données de leur étude montrent un changement dans les concentrations des espèces chimiques dans l'eau interstitielle lorsque l'eau est extraite à une température autre que celle in-situ, il n'y a pas non plus de mise en évidence directe que la température d'extraction jouerait un rôle significatif sur la concentration des métaux dans l'eau interstitielle. Afin d'éviter des éventuels artéfacts liés aux variations de température, il est recommandé de réaliser la centrifugation, la filtration et le pressage à la température in situ de l'échantillon (Monbet and Coquery, 2003).



a) La carotte est placée sur un piston et introduite dans la boîte à gants.



b) La carotte est découpée à l'aide de bagues de 0.5, 1 ou 2 cm.



c) Séparation eau interstitielle –sédiment de la sous-couches.



d) Vérification d'une atmosphère exempt d'oxygène à l'aide de d'un détecteur à oxygène (Détecteur Gasalertmicroclip 2 gaz, Fisher Scientific Bioblock)

**Figure 3. 9 : Etapes de découpe des carottes et de séparation eau interstitielle-sédiment**

### **I.2.3 Échantillonnage de la colonne d'eau**

Parallèlement, un échantillon de colonne d'eau est prélevé dans le lit de la rivière afin d'évaluer les espèces dissoutes et fixées aux matières en suspension.

#### **a) Les matières en suspension (MES)**

Cet échantillon de volume  $V$  est filtré, une première fois, à  $0,45 \mu\text{m}$  selon la méthode précédemment décrite. Pour cela, le filtre est au préalable lavé avec de l'eau UHQ puis séché et pesé ( $m_0$ ). Une fois la filtration effectuée, le filtre contenant les matières en suspension est séché pendant 24h à  $105^\circ\text{C}$  à l'étuve pour enfin être repesé ( $m_1$ ) une fois sorti de l'étuve (après passage au dessiccateur).

La masse de MES obtenue pour un volume  $V$  d'échantillon est donc :  $m_{\text{MES}} = m_0 - m_1$ .

Une fois séché, le filtre contenant les MES sera minéralisé afin d'évaluer les métaux fixés.

#### **b) L'eau**

L'eau est filtrée une première fois pour séparer les métaux sous formes dissoutes et colloïdales (dont le diamètre est inférieur à  $0,45 \mu\text{m}$ ) des matières en suspension (dont le diamètre est supérieur à  $0,45 \mu\text{m}$ ).

Elle sera filtrée une seconde fois à  $0,02 \mu\text{m}$  pour permettre de récupérer uniquement les formes dissoutes et évaluer les formes colloïdales (dont le diamètre est supérieur à  $0,02 \mu\text{m}$ ) des métaux.

Ces deux filtrations nous permettent d'évaluer le ratio entre formes dissoutes, colloïdales et particulaires dans la colonne d'eau.

Cette évaluation n'a pas pu être effectuée sur l'eau interstitielle à cause du faible volume de solution obtenu.

### **I.2.4 Stockage des échantillons**

En attendant d'être analysés, les échantillons liquides sont stockés à  $4^\circ\text{C}$  au réfrigérateur. Les échantillons solides encore humides sont placés dans un dessiccateur purgé au préalable à l'azote afin d'éviter une réaction entre l'eau résiduelle et le  $\text{CO}_2$  de l'air puis séchés à l'étuve pendant 24h à  $105^\circ\text{C}$ . Une fois séchés, les échantillons sont broyés puis placés dans un dessiccateur jusqu'à leur analyse.

## II. ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les échantillons liquides et solides précédemment recueillis sont analysés au Laboratoire de Chimie Provence (Université de Provence) à Marseille.

### II.1 Analyses des phases liquides

#### II.1.1 Dosage du carbone dissous par COT-mètre

Le carbone total et le carbone inorganique en solution ont été déterminés à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu<sup>®</sup> TOC 5050A). Le carbone organique est obtenu par différence entre le carbone total et le carbone inorganique.

#### Principe

Le principe est de transformer le carbone (organique et inorganique) en solution en dioxyde de carbone (**Figure 3.10**)

La concentration en carbone total de l'échantillon (CT) est tout d'abord déterminée en minéralisant la totalité du carbone de l'échantillon en dioxyde de carbone. Pour cela, l'échantillon est placé à l'intérieur d'un four, où il est chauffé à 680 °C afin de transformer le carbone total présent en dioxyde de carbone. Le CO<sub>2</sub> ainsi formé est entraîné par de l'oxygène pur et dosé à l'aide d'un détecteur infrarouge. La réponse du détecteur est visualisée sous forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total (CT) de l'échantillon.

Pour l'analyse du carbone inorganique dissous (CI), une deuxième prise de l'échantillon est prélevée et envoyée directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique en excès. L'acide phosphorique oxyde le carbone organique. Le carbone inorganique est alors transformé en CO<sub>2</sub>, lequel est envoyé vers le détecteur infrarouge. Le détecteur intègre l'aire sous le pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon.

Le logiciel de commande de l'appareil calcule alors la concentration en carbone organique dissous (COD) par la différence  $COD = CT - CI$ .

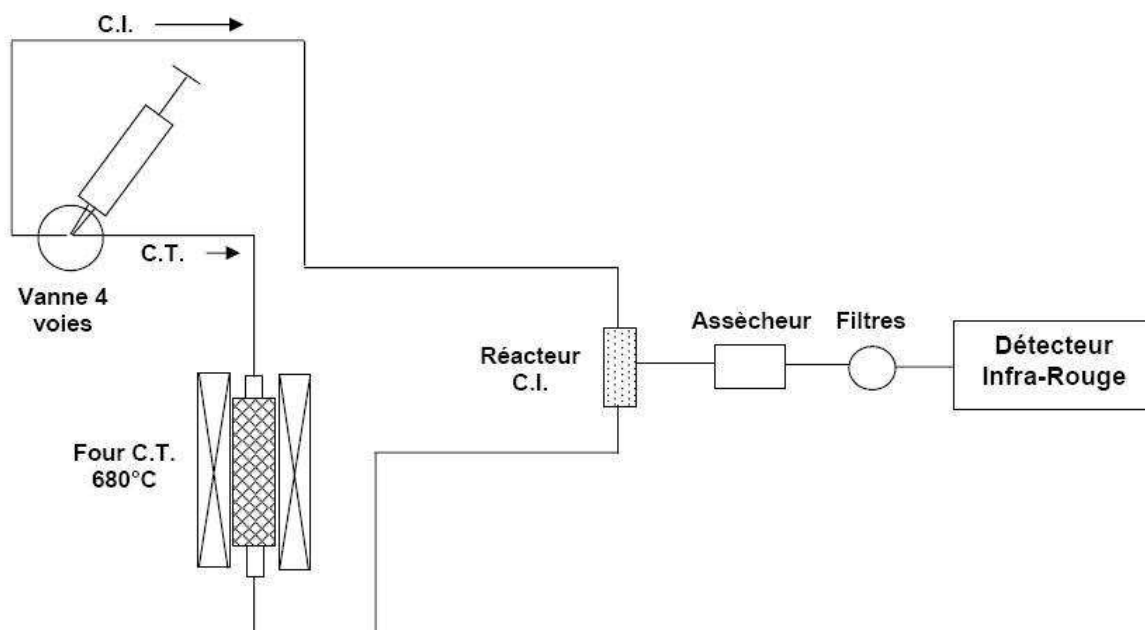


Figure 3. 10 : Schéma de montage très simplifié de l'analyseur de carbone Shimadzu<sup>®</sup>, modèle TOC 5050A (Petitjean et al., 2004)

### Etalonnage

Les solutions étalons seront préparées par dilution à l'eau milliQ de solutions mère. A partir de chaque solution mère, on fractionne l'échelle de concentration en plusieurs gammes : 0-10 ppm ; 10-50 ppm ; 25-80 ppm ; par exemple de façon à obtenir plusieurs solutions étalon. La solution étalon est choisie en fonction du domaine de concentration en COT et CI de l'échantillon à analyser. L'utilisation de gammes fractionnées d'étalonnage permet de minimiser les quantités d'échantillon à injecter et d'obtenir des pics d'aire maximale pour lesquels l'erreur d'intégration est minimale (Petitjean et al., 2008).

Pour la mesure du carbone total, une solution mère à base d'hydrogénophthalate de potassium et d'eau ultrapure (milliQ) est préparée. Ce composé organique a été choisi car il est facilement soluble dans l'eau et présente un point de fusion élevé, deux caractéristiques conférant une bonne stabilité dans le temps à la solution mère ainsi préparée (Petitjean et al., 2008).

Pour la mesure du carbone inorganique, une solution mère à base d'hydrogencarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) est préparée.

### Remarque : estimation de l'erreur sur la mesure

Pour des valeurs de COD supérieures à 1 ppm, l'erreur totale sur la mesure est estimée entre 3 et 5 %. Pour des valeurs inférieures au ppm, l'erreur est plus importante et augmente d'autant plus que l'on se rapproche de la limite de quantification (Petitjean et al., 2004).



## II.1.2 Dosage des anions et cations par HPIC

Les anions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , acides) et cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en solution sont dosés par chromatographie ionique à haute performance.

### Principe

Le principe de la chromatographie ionique est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant (phase mobile). On injecte une très faible quantité de la solution à analyser (25  $\mu\text{l}$ ) et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement « décrochés » en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation.

La séparation des composés est assurée par la phase stationnaire, qui est une résine échangeuse d'ions. Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupes fonctionnels ionisés (positifs ou négatifs) permettant la rétention des espèces dont on désire obtenir la séparation. On utilise deux catégories de groupes fonctionnels ionisés : le groupement sulfonate  $-\text{SO}_3^-$  pour les échanges de cations et le groupement ammonium quaternaire  $-\text{NR}_3^+$  pour les échanges d'anions.

Chaque espèce ionique est ainsi séparée puis détectée à la sortie de la colonne. Le mode de détection peut être soit un conductimètre, un détecteur électrochimique et/ou un spectrophotomètre UV-visible.

### Description de l'appareillage

Le système d'analyse chromatographique utilisé est un Dionex ICS-3000 (**Figure 3.11**). Cet appareil est équipé d'un double détecteur conductimétrique et électrochimique permettant ainsi une double détection (en série ou en parallèle) et d'un spectrophotomètre UV-visible (détecteur à barrettes de photodiodes Ultimate 3000). La colonne utilisée est une colonne IonPac AS11-HC 4x250 mm, à laquelle est connectée une pré-colonne de garde (IonPac AG11-HC 4x5 mm). Afin d'améliorer la sensibilité de détection, le système est couplé à un supprimeur anionique électrochimique (ASRS 300-4 mm).



**Figure 3. 11 : Description de l'appareil ICS-3000 (Dionex)**

De plus, un système de piégeage des ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) est ajouté en ligne (en amont de la colonne de séparation) pour augmenter la sensibilité de séparation des anions et des acides carboxyliques.

L'éluant utilisé est de l'hydroxyde de sodium 100mM. Le logiciel Chromeleon® réalise l'interface entre l'appareil et l'utilisateur.

### Etalonnage

L'appareil est étalonné pour l'analyse des anions par la solution mère suivante (**Tableau 3.2**).

Un échantillon de la solution mère est injecté dans le système d'analyse : le chromatogramme obtenu (**Figure 3.12** et **Tableau 3.3**) permet de déterminer pour chaque anion le temps de rétention (c'est le temps qui met un composé avant d'être libéré par la colonne) et la surface des pics qui est proportionnelle à la concentration.

La solution mère est diluée plusieurs fois de façon à couvrir pour chaque anion le domaine de concentration (de 0 jusqu'à 200 mg/l selon les anions).

Anions	Concentration (mg/l)
<b>Fluorures</b>	100
<b>Chlorures</b>	100
<b>Nitrites</b>	100
<b>Nitrates</b>	100
<b>Bromures</b>	90
<b>Sulfates</b>	100
<b>Phosphates</b>	200
<b>Iodure</b>	190

**Tableau 3. 2 : Concentration des anions de la solution mère**

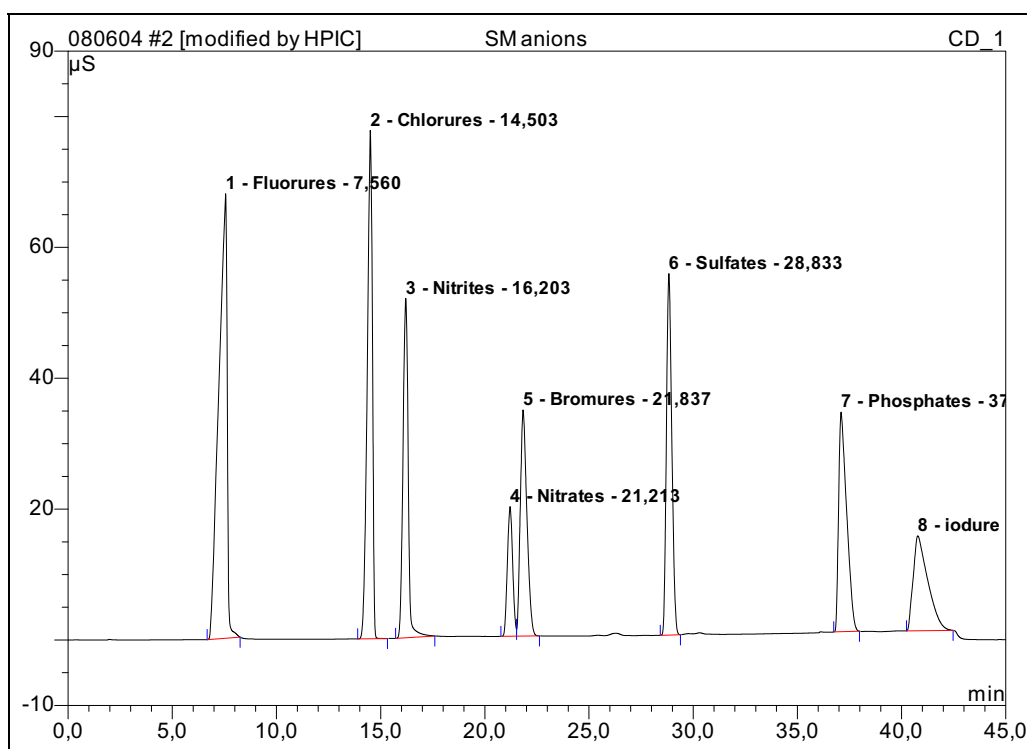


Figure 3. 12 : Chromatogramme de la solution mère d'anions

Anions	Temps de rétention (min)	Signal μS	Surface μS*min	Surface relative %	Concentration (mg/l)
Fluorures	7,56	67,935	31,671	24,18	98,364
Chlorures	14,50	77,717	22,225	16,97	99,934
Nitrites	16,20	51,887	15,069	11,51	98,956
Nitrates	21,21	19,832	5,869	4,48	100,526
Bromures	21,84	34,571	12,736	9,72	89,554
Sulfates	28,83	55,262	16,631	12,70	99,908
Phosphates	37,10	33,565	15,028	11,47	200,320
Iodure	40,78	14,509	11,738	8,96	185,198
<b>Total:</b>		355,277	130,967	100,00	972,760

Tableau 3. 3 : Temps de rétention des anions majeurs.

### Estimation de l'erreur de mesure

Afin d'estimer l'erreur de la mesure, un mélange standard contenant tous les éléments (à l'exception des ions fluorure, traités séparément) à une concentration de 1 g/l a été préparé. Des dilutions de ce mélange ont été faites de manière à couvrir la gamme de concentration (de 500 à 1 mg/l) puis ont été injectées en triplicat dans la colonne IonPac AS-11.

La sensibilité et la précision de la méthode ont ensuite été déterminées au moyen de Chromeleon® (version 6.80) (Dionex, Sunnyvale, Corp USA) à partir de courbes de calibration. Les limites de détection (LOD<sup>4</sup>) ont été estimées à partir du rapport signal/bruit de fond égal à 3, et en déterminant l'interception  $Y_a$  (correspondant au signal de chaque composé) avec la limite inférieure de la courbe de calibration (avec un intervalle de confiance de 99 %).  $X_a$  correspond à la limite de détection (Funk et al., 1995) (**Figure 3.13**).

<sup>4</sup> Voir Annexe 2 : Evaluation d'une méthode de mesure

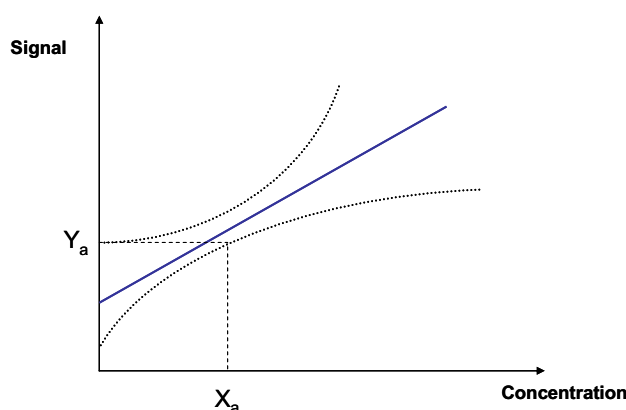


Figure 3. 13 : Détermination de la limite de détection pour l'analyse d'HPIC

Le tableau suivant présente les différents paramètres calculés pour évaluer la sensibilité et la précision des concentrations en composés ioniques mesurés par HPIC.

Composés	Domaine de Linéarité (mg/L)	Coefficient de Détermination ( $R^2$ ) (%)	Pente (Sensibilité)	Ecart Type Relatif (R.S.D.) (%)	Limite de Détection (LODs) (mg/L)
Lactate	0.4 - 100	99.4292	16.584	9.363	0.40
Fluorure	0.2 - 100	99.8473	3.246	5.884	0.23
Acétate	0.1 - 60	98.0849	19.724	15.155	0.17
Propionate	0.1 - 60	98.0203	19.084	10.9090	0.08
Formiate	0.2 - 100	99.5668	8.880	5.762	0.22
Butyrate	0.3 - 100	98.9158	23.474	12.2108	0.35
Isovalerate	0.1 - 100	99.4420	26.954	7.462	0.15
Valerate	0.2 - 100	99.7981	28.902	5.224	0.30
Chlorure	0.1 - 50	99.9887	4.519	1.823	0.11
Nitrite	0.2 - 200	99.9035	7.474	4.523	0.31
Bromure	0.5 - 500	99.9559	17.606	2.468	0.65
Nitrate	0.1 - 200	99.9822	4.050	2.465	0.14
Succinate	0.1 - 50	99.5673	20.000	8.374	0.20
Tartrate	0.1 - 100	99.9903	14.430	1.284	0.13
Maleate	0.1 - 100	99.4328	13.717	9.305	0.15
Sulfate	0.1 - 100	99.8217	6.127	7.539	0.17
Oxalate	0.5 - 100	99.3144	8.601	9.006	0.42
Fumarate	0.2 - 100	99.2764	13.7458	4.627	0.17
Phosphate	0.5 - 500	99.9863	14.065	1.2585	0.52
Hydroxybenzoate	1.5 - 300	99.2370	32.787	10.006	1.50
Citrate	0.3 - 300	99.5952	18.018	7.035	0.38

Tableau 3. 4 : Calcul des paramètres d'évaluation de la précision des mesures par HPIC.

### II.1.3 Dosage des métaux trace par ICP-AES

Le dosage des ETM est effectué par Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit (ICP-AES) (ou Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry). L'appareil utilisé est un spectromètre JY 2000 ULTRACE de Jobin-Yvon.



**Figure 3. 14 : Le spectromètre JY 2000 ULTRACE du Laboratoire Chimie Provence**

### Principe

Le plasma est un gaz plus ou moins ionisé électriquement neutre. Le gaz utilisé ici est de l'argon. Le plasma est produit par un phénomène d'induction dans une torche localisée à l'intérieur d'une bobine. Une décharge électrique est créée qui amorce le plasma en ionisant partiellement le gaz parcourant la torche. Les électrons libres et les ions d'argon ainsi produits sont soumis au champ magnétique créé dans la bobine d'induction. Les électrons sont accélérés dans le champ magnétique et produisent un courant induit. Avec les ions, ils produisent des collisions qui créent et entraînent le plasma.

L'échantillon à analyser est prélevé, nébulisé puis entraîné dans ce plasma. Les métaux sont atomisés puis ionisés à des températures pouvant atteindre 10 000 K (la haute température générée permet d'éliminer les interférences chimiques et rend accessibles à la fois les raies ioniques et atomiques). Ils émettent des photons (énergie lumineuse) à des longueurs d'ondes qui leur sont spécifiques. La lumière émise est séparée par un réseau dispersif et son intensité est mesurée à l'aide d'un détecteur.

Les concentrations des éléments sont déterminées en comparant les intensités lumineuses respectives de l'échantillon et des solutions étalons.

### Description de l'appareillage

Le spectromètre d'émission plasma JY 2000 ULTRACE de Jobin-Yvon est constitué de 5 parties (**Figure 3.14** et **3.15**) :

1) Un système d'introduction d'échantillon qui amène l'échantillon dans le plasma. Celui-ci comprend :

- a) Un nébuliseur qui crée un aérosol ;
- b) Une chambre de nébulisation où sont éliminées les grosses gouttes (de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ ) avant leur introduction dans le plasma ;
- c) Une gaine ;
- d) Une torche qui amène l'aérosol dans le plasma ;

- 2) Le générateur électrique qui a pour fonction de fournir l'énergie nécessaire à l'obtention et au maintien du plasma.
- 3) Un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma.
- 4) Un système de traitement du signal qui permet l'analyse à partir du rayonnement émis.
- 5) Un système informatique « Spectralink » qui réalise l'interface avec l'utilisateur.

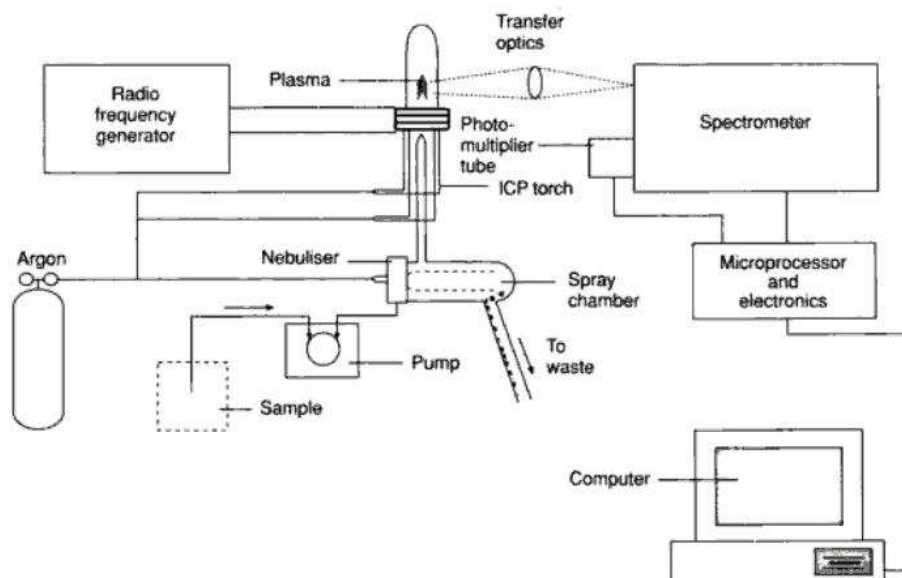


Figure 3. 15 : Schéma des différentes parties constituant un ICP-AES (Levinson, 2001)

### Préparation des échantillons

Les échantillons sont acidifiés à  $\text{pH} < 2$  en ajoutant  $50 \mu\text{l}$  de  $\text{HNO}_3$  ultrapur par ml de solution. Les échantillons sont conservés à environ  $4^\circ\text{C}$ . Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

### Étalonnage

Pour relier l'énergie émise au nombre d'atomes contenus dans l'échantillon, il faut calculer la relation qui existe entre l'intensité émise par une raie et la concentration de l'élément associé : c'est la courbe d'étalonnage de la raie. L'avantage de l'ICP-AES est que ces courbes d'étalonnage sont, dans la plupart des cas, linéaires sur plusieurs ordres de concentration. Il faut apporter le plus grand soin à la réalisation de ces courbes car elles déterminent la justesse ultérieure de l'analyse.

Un étalonnage est réalisé sur une large gamme de concentrations (du  $\mu\text{g/l}$  au  $\text{g/l}$ ) en utilisant une seule raie analytique. Les solutions étalons sont préparées à partir de la solution mère suivante (**Tableau 3.5**) et suivant des gammes de concentrations allant de  $5 \mu\text{g/l}$  à  $500 \text{mg/l}$ .

Eléments	Concentration (ppb)
Co	500
Ni	500
Mn	5000
Pb	1000
Cu	500
Zn	500
Fe	10000

Tableau 3. 5 : Solution mère utilisée pour l'étalonnage du dosage des métaux trace à l'ICP-AES

### Estimation des limites de détection

Les limites de détection sont calculées selon la formule suivante :

$$LD = k * BEC * RSD_0$$

Avec :

LD, la limite de détection ;

k, égal à 3 ;

BEC, le background équivalent concentration (c'est à dire concentration C équivalente à l'intensité I du fond spectral, correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage  $C = f(I)$ ) ;

RD<sub>0</sub>, l'écart type relatif sur la mesure du blanc.

Le tableau suivant (**Tableau 3.6**) montre les limites de détection instrumentales (données constructeur) pour les métaux dosés par l'ICP-AES. L'ICP-AES est un outil pratique pour doser la plupart des métaux. Toutefois, l'ICP-AES n'est pas adapté pour certains métaux dont les concentrations sont proches des **ultratrace**s ; l'utilisation de l'ICP-MS serait plus adaptée.

Elément	Longueur d'onde (nm)	LD (µg/l)	Elément	Longueur d'onde (nm)	LD (µg/l)
Al	396,152	1,50	Mo	202,030	0,60
As	189,042	4,0	Na	589,592	1,50
Ba	455,403	0,10	Ni	221,647	0,90
Be	313,042	0,10	P	178,229	5,0
Ca	393,366	0,20	Pb	220,353	3,50
Cd	228,802	0,30	Sb	206,833	4,0
Co	228,816	0,40	Se	196,026	5,0
Cr	267,716	0,45	Si	251,611	2,0
Cu	324,754	0,45	Sr	407,771	0,03
Fe	259,940	0,60	Ti	334,941	0,30
K	766,490	6,0	Tl	190,864	2,0
Li	670,784	2,0	V	292,402	0,60
Mg	279,553	0,06	Zn	213,856	0,30
Mn	257,610	0,10	Zr	339,198	0,50

Tableau 3. 6 : Longueurs d'onde et limites de détection instrumentales des éléments dosés par le spectromètre JY 2000 (Jobin-Yvon, 2000)

## II.2 Analyses des phases solides

### II.2.1 Evaluation des métaux fixés sur le sédiment

#### *a) Extraction simple par l'eau régale*

L'extraction simple permet de déterminer les ETM totaux fixés sur le sédiment. Cette méthode consiste en une minéralisation du sédiment par l'eau régale (mélange acide chlorhydrique et acide nitrique) préconisée par l'A.F.N.O.R (AFNOR NFX31-151, 1993) Tous les éléments contenus dans la fraction solide sont dissous à chaud (au microonde à 150°C) à l'aide d'un mélange diacide HNO<sub>3</sub> 70% et HCl 30%. Cette minéralisation n'est pas totale car elle ne dissout pas les silicates : pour cela il faudrait rajouter à l'eau régale de l'acide fluorhydrique HF.

Pour rendre compte de la justesse et de la répétitivité de l'extraction, des échantillons de sédiment standard certifiés et des blancs ont été mesurés.

Les blancs correspondent à des attaques acides sans sédiment. Ils subissent le même traitement que les échantillons et permettent de vérifier l'absence de contamination liée aux matériels utilisés.

Les standards de référence subissent la même attaque acide dans les mêmes conditions que les échantillons de sédiments. Ils permettent d'évaluer la précision de nos mesures. Le standard de référence utilisé est le Reference Stream Sediment STSD-3 collecté et préparé par le Geological Survey of Canada (**Tableau 3.7** et **Tableau 3.8**).

<b>Constituant</b>	<b>Concentration (µg/gSéd.sec)</b>
<b>Ag</b>	0,4
<b>As</b>	22
<b>Cd</b>	10
<b>Co</b>	14
<b>Cr</b>	34
<b>Cu</b>	38
<b>Fe (%)</b>	3,4
<b>Hg (ng/g)</b>	90
<b>Mn</b>	2630
<b>Mo</b>	7
<b>Ni</b>	25
<b>Pb</b>	39
<b>Sb</b>	2,4
<b>V</b>	61
<b>Zn</b>	192

**Tableau 3. 7 : Composition élémentaire des sédiments standards de référence**



Eléments	Extraction simple			Extraction séquentielle	
	Concentrations théoriques ( $\mu\text{g/g}_{\text{Séd. sec}}$ )	Concentrations moyennes mesurées ( $\mu\text{g/g}_{\text{Séd. sec}}$ )	% erreur	Concentrations moyennes mesurées ( $\mu\text{g/g}_{\text{Séd. sec}}$ )	% erreur
<b>Co</b>	14	13	$\pm 9,61$	12,46	$\pm 10,98$
<b>Cu</b>	38	33	$\pm 13,16$	31,00	$\pm 18,43$
<b>Fe</b>	3,4	3,64	$\pm 7,15$	2,77	$\pm 18,53$
<b>Mn</b>	2630	2420	$\pm 7,99$	2126,51	$\pm 19,14$
<b>Ni</b>	25	23	$\pm 7,59$	26,07	$\pm 4,26$
<b>Pb</b>	39	38	$\pm 1,46$	30,18	$\pm 22,61$
<b>Zn</b>	192	191	$\pm 0,52$	221,61	$\pm 15,42$

Tableau 3. 8 : Evaluation de l'extraction simple et de l'extraction séquentielle avec le sédiment standard de référence STSD-3

### *b) Extraction séquentielle*

Le fractionnement des phases solides des métaux dans le sédiment est déterminé par les techniques d'extraction séquentielle. Cette technique permet de déterminer sur quelles phases solides, minérales ou organiques, sont liés les métaux.

#### Principe

Le principe est de soumettre un échantillon à une succession de réactifs chimiques d'agressivité croissante pour solubiliser les différentes formes ou phases d'un métal présent dans l'échantillon. Ces réactifs sont choisis en fonction des phases géochimiques à attaquer. Les fractions chimiques obtenues ne sont pas définies minéralogiquement mais par le mode opératoire utilisé (Gleyzes et al., 2002).

Ainsi, dans la littérature, un grand nombre d'agents extractants est proposé pour l'évaluation des différentes associations métal/solide (**Tableau 3.9**). Selon le type d'extractants, la fraction soluble obtenue peut être définie comme : soluble dans l'eau, facilement échangeable, liée aux carbonates ou acido-soluble, facilement réductible, liée à la matière organique ou oxydable, liée aux sulfures, résiduelle...

Fraction	Agent extractant
Soluble dans l'eau	H <sub>2</sub> O
Echangeable	0,01-0,1 M CaCl <sub>2</sub> 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH 7) 0,1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 0,1 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,1 M NaNO <sub>3</sub> 0,3 M AlCl <sub>3</sub> 0,1 M BaCl <sub>2</sub> 1 M MgCl <sub>2</sub> 1 M Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (pH 7)
Liée aux carbonates Acido soluble	0,43 M CH <sub>3</sub> COOH 0,11 M CH <sub>3</sub> COOH 0,1-1 M HCl 1 M CH <sub>3</sub> COONa (pH 5, CH <sub>3</sub> COOH)
Sensible aux phénomènes de complexation	0,01-0,05 EDTA 0,005 M DTPA CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> COOH/EDTA
Facilement ou modérément réductible	0,1-0,5 M NH <sub>2</sub> OH-HCL (pH 1,5, HNO <sub>3</sub> ) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Liée à la matière organique et aux sulfures	8,8 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (pH 2, HNO <sub>3</sub> ) 0,7 M NaClO (pH 9,5) K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ou Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Résiduelle	HF-HCl après calcination à 550°C

Tableau 3. 9 : Solutions extractantes et fractions opérationnelles correspondantes (Monbet and Coquery, 2003)

### Procédures existantes

Il existe une multitude de procédures d'extraction selon le type d'étude que l'on souhaite effectuer. Les procédures les plus appliquées sont celles proposées par Tessier et al. (1979) et celle standardisée dite « BCR ».

Dans sa procédure d'extraction, Tessier et al. (1979) propose de répartir les éléments en 5 fractions géochimiques (Tessier et al., 1979) (**Tableau 3.10**) :

1) Fraction échangeable : les métaux extraits sont des espèces métalliques sorbées faiblement, en particulier ceux retenus à la surface par des interactions électrostatiques faibles et ceux qui peuvent être libérés par des processus d'échanges ionique. Elle représente la fraction la plus mobile et la plus biodisponible, donc potentiellement la plus toxique pour l'environnement.

2) Fraction acido-soluble : cette fraction regroupe les métaux précipités avec les carbonates qui se dissolvent avec une diminution de pH. L'acide acétique est généralement utilisé car il solubilise les métaux sans dissoudre la matière organique et les oxydes.

3) Fraction réductible : cette fraction contient les métaux associés aux oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, plus ou moins cristallisés. Les oxydes métalliques sont d'excellents

pièges à métaux. En contrôlant  $E_h$  et pH des réactifs, la dissolution des phases métal-oxydes peut être déterminée.

4) Fraction oxydante : cette fraction est associée à diverses formes de matière organique (incluant les organismes vivants, particules organiques et débris biotiques) qui, en milieu oxydant, se dégradent et relarguent ainsi les métaux.

5) Fraction résiduelle : cette fraction représente la fraction la moins disponible et contient les métaux inclus dans la structure cristalline des minéraux constitutifs du sédiment. Dans des conditions naturelles rencontrées dans l'environnement, ces métaux ne peuvent pas être libérés dans la phase dissoute.

<b>Fraction</b>	<b>Condition d'extraction</b>
<b>Echangeable</b>	MgCl <sub>2</sub> 1M 8ml (pH 7) 1h à 20°C + agitation continue
<b>Acido-soluble</b>	CH <sub>3</sub> COONa 1M + CH <sub>3</sub> COOH (0,6 M) 8 ml (pH 5) 5h à 20°C + agitation continue
<b>Réductible</b>	NH <sub>2</sub> OH, HCl (0,04 M) 20 ml dans CH <sub>3</sub> COOH 25% (v/v) 6h à 98°C + agitation ponctuelle
<b>Oxydable</b>	HNO <sub>3</sub> 0,02 M 3 ml + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% 2mL (pH 2, HNO <sub>3</sub> ) 2h à 85°C + agitation ponctuelle H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% 3 ml (pH 2, HNO <sub>3</sub> ) 3h à 85°C + agitation ponctuelle NH <sub>4</sub> COOH 3,2 M 5 ml dans HNO <sub>3</sub> 20% (v/v) + 7 ml H <sub>2</sub> O 0,5 h à 20°C
<b>Résiduelle</b>	Attaque HF-HCl après calcination à 550°C

**Tableau 3. 10 : Schéma d'extraction de Tessier et al. (1979)**

Les méthodes d'extraction séquentielles sont nombreuses et face à leur diversité, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) a lancé en 1987 un programme destiné à harmoniser les procédures utilisées pour déterminer la répartition des métaux dans les sols et sédiments (Rauret, 1998). Après intercomparaison entre plusieurs laboratoires, une procédure en trois étapes a été retenue et est définie par les fractions suivantes (Quevauviller, 1998a; Quevauviller, 1998b; Quevauviller, 2002) (**Tableau 3.11**):

- 1) la fraction « échangeable »,
- 2) la fraction « réductible »,
- 3) la fraction « oxydable ».

Fraction	Condition d'extraction
<b>Echangeable, soluble dans l'eau et en milieu acide</b>	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 M 40 mL 16h à 20°C + agitation continue
<b>Réductible</b>	NH <sub>2</sub> OH,HCl (0,1 M) 40 mL 16h à 20°C + agitation ponctuelle
<b>Oxydable</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 M 10mL (pH 2, HNO <sub>3</sub> ) 85°C jusqu'à évaporation H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 M 10mL (pH 2, HNO <sub>3</sub> ) 85°C jusqu'à évaporation NH <sub>4</sub> COOH 1,0 M 50 mL (pH 2, CH <sub>3</sub> COOH) 16 h à 20°C + agitation continue

Tableau 3. 11 : Schéma d'extraction du BCR (Ure et al., 1993)

### Critique des extractions séquentielles

Les méthodes d'extraction sont largement critiquées. Les principaux problèmes résident dans la non-sélectivité et les risques de redistribution des éléments par ré-absorption (Lucey et al., 2007) ou précipitation dans les différentes phases d'extraction (Kennedy et al., 1997).

Toutefois, aucune procédure de référence ni de contrôle formel de la qualité n'ont pu être établis. La qualité des extractions séquentielles dépend étroitement du mode opératoire et des réactifs utilisés.

Malgré tout, l'extraction séquentielle constitue la seule approche expérimentale disponible actuellement pour appréhender la mobilité des éléments métalliques associés au sol et sédiment.

### Procédure d'extraction utilisée

La procédure BCR semble intéressante car elle est standardisée. Toutefois, dans le cadre de notre étude, elle ne semble pas être adaptée car elle ne permet pas d'extraire les phases carbonates qui est une phase importante dans notre étude.

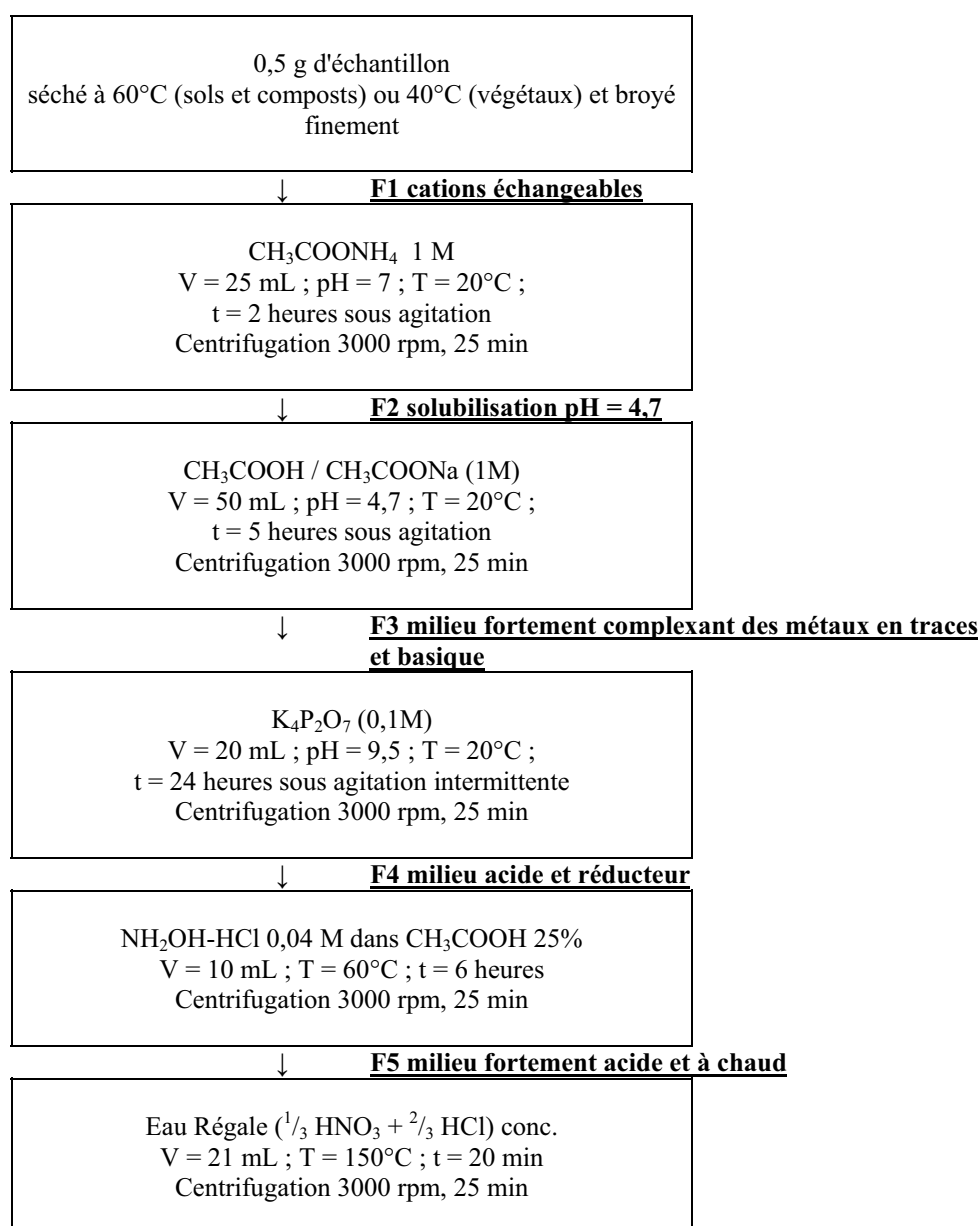
C'est pourquoi nous avons utilisé le protocole mis au point par Sens-Zanetto, 1998 qui reprend le protocole de Tessier et al, avec l'extraction des cinq fractions mais avec quelques modifications par rapport au protocole initial (**Tableau 3.12**) : les réactifs NH<sub>2</sub>OH-HCl et K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> utilisés, dans ce protocole, respectivement pour l'extraction des métaux sous formes oxydes et liés à la matière organique solubilisent des quantités variables de métaux selon l'ordre d'application de ces réactifs. En effet, il a été observé que K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> relargue plus de métaux lorsque celui-ci est utilisé en premier. Comme NH<sub>2</sub>OH-HCl en milieu nitrique a peu d'influence sur les métaux liés à la matière organique, il est utilisé avant K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Miller et al., 1986).

Il est important de noter cette observation : pour la fraction 1, une première extraction a été effectuée en utilisant BaCl<sub>2</sub> comme agent extractant. Cependant, les premières expérimentations ont

montré que les ions  $Ba^{2+}$  provoquent des interférences lors de l'analyse des métaux avec l'ICP-AES. C'est pourquoi l'acétate de d'ammonium  $CH_3COONH_4$  a été utilisé par la suite.

A la fin de chaque étape, chaque fraction est filtrée à  $0,45 \mu m$  puis récupérée dans un petit flacon en polypropylène. Les échantillons sont ensuite analysés par ICP-AES.

De la même manière que pour l'extraction simple et afin de rendre compte de la qualité, de la justesse et de la répétabilité de l'extraction, des échantillons de sédiment standard certifiés et des blancs ont été mesurés. En principe, les écarts observés lors de l'extraction séquentielle sont de  $\pm 20\%$ . Les écarts ont été calculés sur les échantillons de sédiment standard (**Tableau 3.8**) certifiés sur lesquels a été appliqué le protocole.



**Tableau 3. 12 : Schéma du protocole d'extractions chimiques séquentielles**

### II.2.2 Détermination du carbone particulaire par COT-mètre

Le carbone total (CT) et le carbone inorganique (IC) ont été déterminés à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu<sup>®</sup> TOC 5000A et de son module SSM 5000A) (**Figure 3.16**).

Le carbone organique particulaire total est déterminé comme pour le carbone organique dissous, par la différence entre le CT et le CI. Comme précédemment, la méthode est basée sur l'oxydation du carbone total en dioxyde de carbone.

Cette oxydation se fait au cours de la combustion de l'échantillon de sédiment broyé. La combustion se fait à 900°C, pour le carbone total et à 200°C avec décarbonatation à l'acide phosphorique, pour le carbone inorganique. Le CO<sub>2</sub> entraîné par de l'oxygène pur, est ensuite refroidi, passe à travers un piège halogène avant d'être analysé dans une cellule de détection à infrarouge non dispersive. La cellule génère un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone dans l'échantillon. La relation entre la surface du pic et la concentration en carbone est déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage établie au préalable. Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone.

Les limites de détection pour le CT et le CI sont estimées à environ 0,1 gC/100 g échantillon.

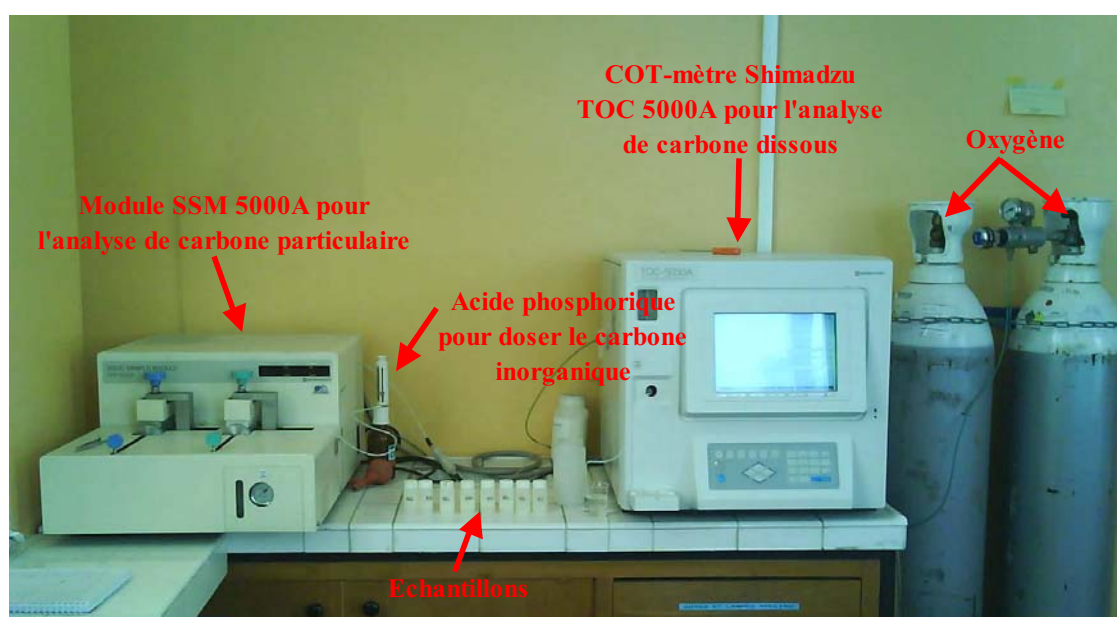


Figure 3. 16 : Module SSM 5000A du COT-mètre Shimadzu<sup>®</sup> TOC 5000A pour mesurer le carbone particulaire

## II.3 Analyses sédimentaires

Pour compléter les analyses géochimiques, des analyses sédimentaires sont effectuées concernant la caractérisation du sédiment.

Les profils verticaux des paramètres sédimentaires sont obtenus avec les carottes de diamètre 5 cm. Ces carottes sont découpées en plusieurs tranches et chaque tranche est analysée en termes de

distribution de teneur en eau, de masse volumique sèche, de porosité, distribution granulométrique et caractérisation au MEB.

### II.3.1 Détermination de la teneur en eau du sédiment

La teneur en eau des différentes couches de sédiment est déterminée par gravimétrie de la manière suivante :

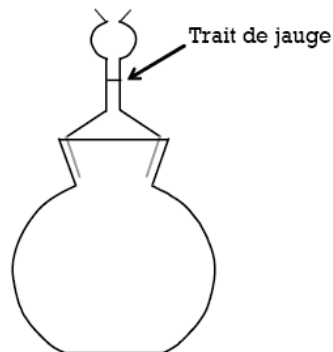
1. Séchage d'une barquette à l'étuve pendant 12h à 105°C.
2. Pesage de la barquette vide à la sortie de l'étuve :  $m_0$ .
3. Pesage de la barquette avec le sédiment frais :  $m_1$ .
4. Séchage de la barquette avec le sédiment frais à l'étuve pendant 24h à 105°C.
5. Pesage de la barquette avec le sédiment déshydraté :  $m_2$ .

La teneur en eau se calcule avec la formule suivante :

$$w(\%) = \frac{\text{Masse de l'eau}}{\text{Masse de sédiment sec}} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0}$$

### II.3.2 Détermination de la masse volumique du sédiment sec

La masse volumique du sédiment sec est déterminée avec un pycnomètre. Il s'agit d'un petit ballon (environ 20 ou 50 cm<sup>3</sup>) sur lequel vient s'adapter un bouchon rodé creux surmonté d'un tube capillaire et d'une ampoule de garde (**Figure 3.17**).



**Figure 3. 17 : Schéma d'un pycnomètre**

L'analyse s'effectue sur le sédiment sec préalablement broyé de telle sorte que la taille des grains soit inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Plusieurs pesées sont réalisées :

$m_1$  : Pycnomètre vide

$m_2$  : Pycnomètre + sédiment

$m_3$  : Pycnomètre + sédiment + eau jusqu'au trait de jauge

$m_4$  : Pycnomètre + eau jusqu'au trait de jauge

A partir de ces pesées, la masse volumique du sédiment sec est calculée avec la formule suivante :

$$\rho_s = \rho_w \cdot \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_1 + m_2 - m_3}$$

Avec  $\rho_w$  = masse volumique de l'eau à la température de la manipulation.

### Précautions

Cette méthode ne peut pas être appliquée à des solides solubles dans l'eau ou moins denses que l'eau. Pendant toutes les opérations, il ne faut pas tenir le pycnomètre à pleine main, ni le placer en plein soleil pour éviter de le chauffer. Les dilatations qui s'ensuivraient provoqueraient une erreur systématique. Les conditions de remplissage devront se faire dans les mêmes conditions de température.

### **II.3.3 Détermination de la porosité du sédiment**

Pour chaque couche de sédiment, la porosité est obtenue à partir de la teneur en eau et de la masse volumique par la formule suivante :

$$n = \frac{\rho_s \cdot w}{\rho_s \cdot w + \rho_w}$$

Avec :

w : teneur en eau	(%)
$\rho_w$ : masse volumique de l'eau	(kg.m <sup>-3</sup> )
$\rho_s$ : masse volumique du sédiment sec	(kg.m <sup>-3</sup> )

### **II.3.4 Granulométrie**

La granulométrie des carottes sédimentaires a été mesurée à l'aide du granulomètre laser Malvern 2000 (Mastersizer).

#### Principe

Le principe de l'analyse repose sur la quantité de lumière laser déviée par les particules et sur la mesure de l'angle de cette déviation. Les particules fines dévient une faible quantité de lumière laser suivant les angles de déviation importants, et inversement pour les particules plus grossières. La lumière laser est déviée par les particules rencontrées sur son axe de propagation selon le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule. La méthode d'analyse repose sur deux théories fondamentales de [Fraunhofer](#) et de [Mie](#)<sup>5</sup>. Les intensités résultantes sont recueillies par des photodiodes puis numérisées. La mesure est réalisée à partir des sédiments secs. Ces sédiments sont dilués dans de l'eau pour être placés dans une cuve à ultrasons

---

<sup>5</sup> Voir Annexe 3.



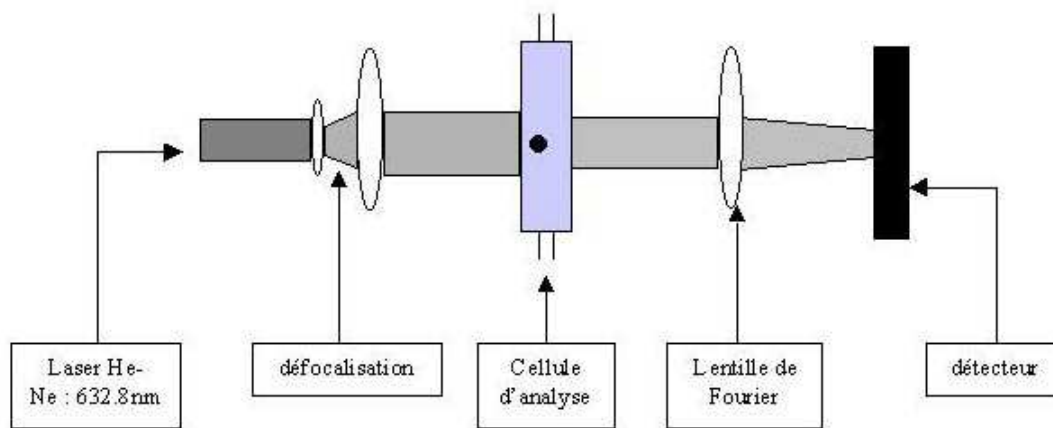
muni d'un agitateur. Le résultat donne la proportion volumique en particules en fonction de leur taille, en supposant que les particules sont sphériques.

Les dispositifs actuels permettent aisément d'observer une gamme de taille allant de 0,02  $\mu\text{m}$  à 2000  $\mu\text{m}$  avec une précision de 1% sur le diamètre médian

#### Description du dispositif expérimental

Une lentille convergente forme l'image du faisceau diffracté en forme d'anneaux sur un détecteur situé sur le plan focal. La lumière non diffractée est focalisée dans le foyer image.

Un traitement mathématique complexe donne un diamètre moyen et la distribution en taille des particules selon une distribution en volume (**Figure 3.18**).



**Figure 3. 18 : Schéma d'un granulomètre laser.**

#### Précautions à prendre

Lors de l'utilisation d'un granulomètre laser, il faut toujours garder en mémoire les hypothèses des théories mises en œuvre, notamment l'hypothèse des particules sphériques. Par ailleurs, de manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique.

### **II.3.5 Caractérisation au MEB**

En complément, une caractérisation du sédiment est effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage Environnemental PHILIPS XL 30 ESEM couplé à un système de microanalyse EDAX.

Ce MEB permet l'observation d'objets dans leur état naturel en microscopie électronique à balayage.

#### Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un

échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface (Colliex, 1998).

### Description du fonctionnement

Le MEB est principalement constitué d'une colonne et d'un panneau de contrôle et d'observation (**Figure 3.19**) :

- La colonne : c'est une enceinte étanche, dans laquelle on peut obtenir rapidement un vide secondaire ( $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  Torr) ou la mise à la pression atmosphérique. Elle se compose d'un canon à électrons, d'une chambre intermédiaire composée de lentilles électromagnétiques et de bobines de balayage, d'une chambre échantillon et d'un système de détecteurs d'électrons. Le canon à électrons produit un faisceau électronique mis en forme par des lentilles électroniques pour exciter l'échantillon à observer. A la différence des MEB conventionnels qui nécessitent un vide poussé à tous les niveaux de la colonne, le MEB environnemental fonctionne avec une pression pouvant atteindre 50 Torr.

- Le panneau de contrôle et d'observation : il se compose des dispositifs d'observation (formation de l'image sur moniteur type TV) et d'enregistrement ainsi que de l'ensemble des dispositifs de commande (grandissement, contraste, focalisation, correction d'astigmatisme, vitesse de balayage).

Suite au bombardement électronique, différents types d'analyse peuvent être menées :

- analyses topographiques : on utilise les électrons secondaires émis, suite à l'impact d'électrons incidents, pour étudier les reliefs d'un l'échantillon. Les relevés obtenus donnent des zones claires et des zones sombres révélatrices respectivement de la présence de creux ou de bosses à la surface de l'échantillon ;

- composition de surface : on utilise les électrons rétrodiffusés (électrons de haute énergie). Le principe est le suivant : un électron incident qui passe au voisinage d'un noyau atomique subit une très forte attraction ; un électron rétrodiffusé est alors ré-émis avec une énergie identique (choc élastique) ou légèrement inférieure à l'angle d'incidence. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible (contraste de phase) ;

- microanalyse X : elle permet d'obtenir des informations relatives à la composition atomique de l'échantillon. Dans ce cas, le faisceau d'électrons incidents est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X.

## Préparation des échantillons

Avant l'observation, l'échantillon est recouvert d'une fine couche de métal : il est disposé dans un métalliseur dans lequel est créé un plasma sous vide primaire, il est pulvérisé d'or sous atmosphère de gaz neutre (argon). La métallisation des échantillons avant leur observation permet d'augmenter leur conductivité électrique.

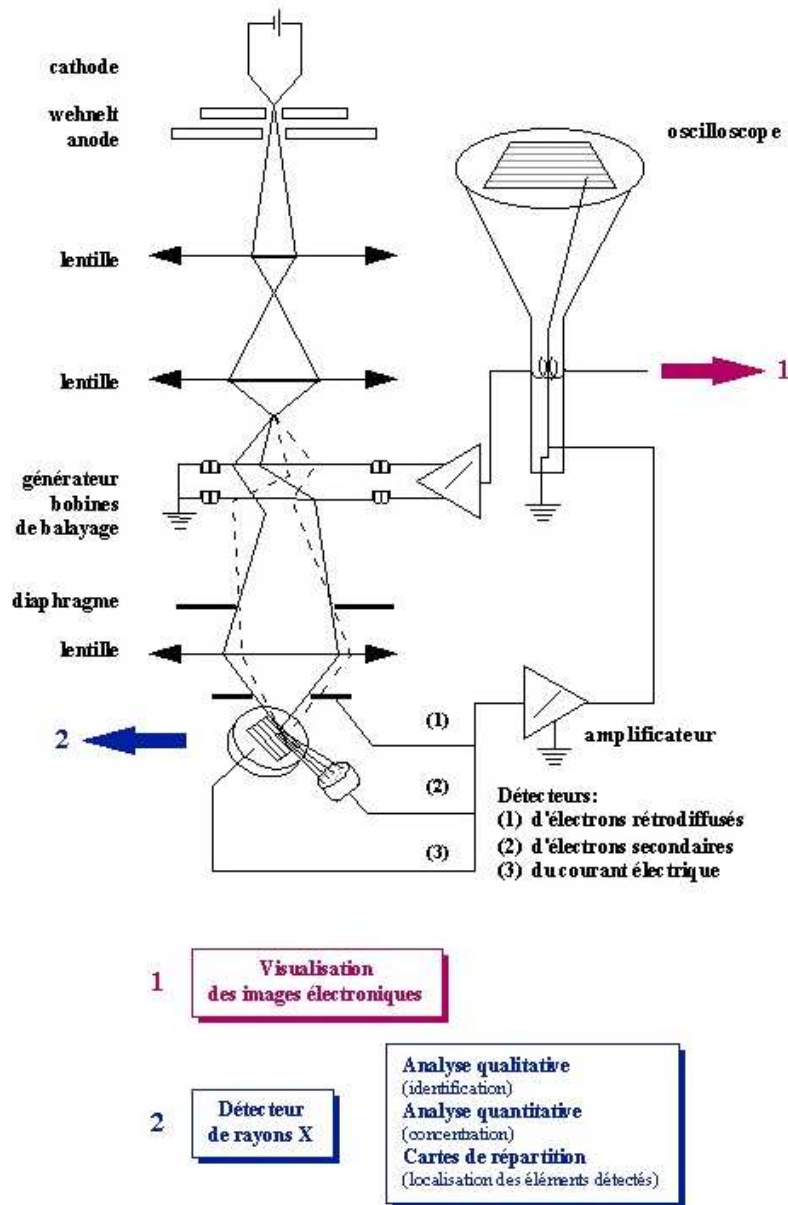


Figure 3. 19 : Description d'un Microscope Electronique à Balayage (Le Gressus, 1995)

---

# CHAPITRE 4

## MODELISATION

---

Le modèle présenté dans ce chapitre a été développé pour fournir un outil complémentaire d'analyse et d'interprétation des résultats obtenus à partir du protocole analytique, précédemment décrit.

Le modèle doit permettre de déduire des profils expérimentaux les constantes cinétiques des réactions biogéochimiques et d'analyser le comportement des ETM en termes d'échanges solide - liquide. Sur la base d'une discrétisation verticale des carottes de sédiment, la modélisation met en œuvre une chaîne de quatre sous-modèles : 1) diffusion interstitielle des phases mobiles (géochimiques et ETM), 2) réactions biogéochimiques, 3) calcul du pH et 4) échanges solide-liquide des ETM.

Ce chapitre décrit ces différents modèles, les choix numériques de résolution et les méthodes de calage aux différents profils expérimentaux.

# I. MISE EN PLACE DU MODELE

## I.1 Hypothèses et structure générales

Les objectifs du modèle sont de reproduire les profils verticaux des formes dissoutes et particulières des espèces biogéochimiques et des ETM. Pour cela, l'approche générale s'appuie sur une représentation monodimensionnelle verticale des colonnes sédimentaires pour lesquelles il est supposé que la distribution granulométrique ne varie pas avec la profondeur.

La modélisation des mécanismes concerne la diffusion interstitielle des phases mobiles, les réactions biogéochimiques, le pH et les échanges solide - liquide des ETM.

Les mécanismes de transfert par transports (tassement, battement de nappe...), de même que les mécanismes de bioturbation ne sont pas considérés. Ces mécanismes ont un caractère transitoire qui nécessiterait de connaître l'histoire passée du prélèvement et, en pratique, ces informations ne sont pas disponibles. Pour cette raison, nous avons fait le choix de n'appliquer que la diffusion interstitielle qui revêt un comportement quasi-permanent compatible avec les informations à notre disposition. Sur ces bases, la structure générale du modèle est illustrée par la figure suivante (Figure 4.1).

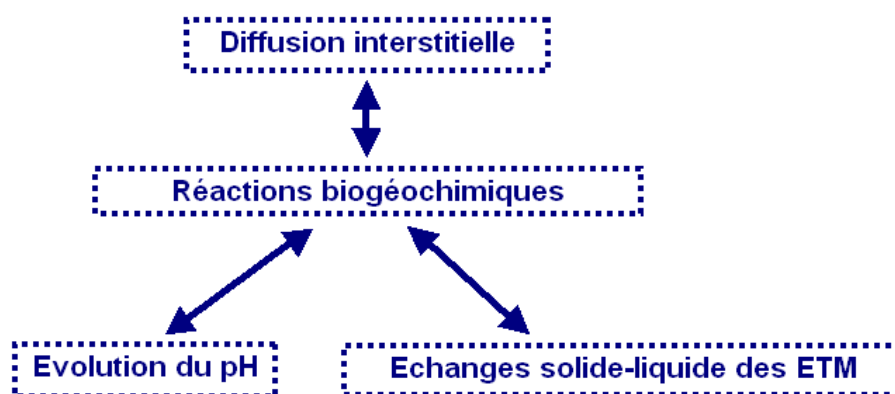


Figure 4. 1 : Structure du modèle

## I.2 Variables cibles

Les variables cibles du modèle sont les distributions verticales et temporelles des concentrations des espèces biogéochimiques et des ETM.

Les espèces géochimiques considérées sont : la matière organique, les oxydes métalliques et les phases sulfurées et carbonatées. Ces espèces sont caractérisées selon qu'elles sont sous une forme dissoute (D), colloïdale (C) ou particulière (P). A chaque calcul, un seul ETM est considéré, également en fonction de ses formes dissoute et particulières. Comme nous le verrons plus loin les formes particulières prises en compte pour les ETM correspondent aux fractions adsorbées sur les

phases données par le protocole d'extraction séquentiel. Le tableau suivant (**Tableau 4.1**) présente l'ensemble de ces variables cibles auxquelles il faut ajouter le pH.

<i>Espèces chimiques</i>	<i>Forme particulaire (mol.g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Forme dissoute (mol.l<sup>-1</sup>)</i>	<i>Forme colloïdale (mol.l<sup>-1</sup>)</i>
Oxygène dissous		[O <sub>2</sub> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Nitrate		[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Manganèse dissous		[Mn <sup>2+</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Fer dissous		[Fe <sup>2+</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Sulfate		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Sulfure		[ΣH <sub>2</sub> S] <sub>D</sub> (z,t)	
Ions carbonate		[ΣCO <sub>3</sub> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Ions phosphate		[ΣPO <sub>4</sub> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Ions ammonium		[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Ions calcium		[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>D</sub> (z,t)	
Matière organique	[MOP] <sub>P</sub> (z,t)		
Oxyde de fer	[Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sub>P</sub> (z,t)		[Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sub>C</sub> (z,t)
Oxyde de manganèse	[MnO <sub>2</sub> ] <sub>P</sub> (z,t)		[MnO <sub>2</sub> ] <sub>C</sub> (z,t)
Sulfure de fer	[FeS] <sub>P</sub> (z,t)		
Pyrite	[FeS <sub>2</sub> ] <sub>P</sub> (z,t)		
Carbonates de manganèse	[MnCO <sub>3</sub> ] <sub>P</sub> (z,t)		
Carbonates de fer	[FeCO <sub>3</sub> ] <sub>P</sub> (z,t)		
Calcite	[Calcite] <sub>P</sub> (z,t)		
Argile	[Arg] <sub>P</sub> (z,t)		
ETM dissous		[Me] <sub>D</sub> (z,t)	
ETM adsorbés sur les oxydes métalliques particuliers	[Me]Ox <sub>P</sub> (z,t)		
ETM adsorbés sur les oxydes métalliques colloïdaux			[Me]Ox <sub>C</sub> (z,t)
ETM adsorbés sur la matière organique et aux précipités sulfurés	[Me] <sub>MOSulP</sub> (z,t)		
ETM adsorbés sur les précipités carbonatés	[Me] <sub>CarbP</sub> (z,t)		
ETM adsorbés sur les argiles	[Me] <sub>ArgP</sub> (z,t)		

**Tableau 4. 1 : Variables cibles du modèle**

La nature des carbonates, des phosphates, des sulfures et des ammoniums n'est pas différenciée et ces espèces sont considérées globalement. C'est pourquoi les carbonates totaux ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) sont regroupés sous l'appellation  $\Sigma\text{CO}_3$ ; les phosphores totaux ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) sont regroupés sous l'appellation  $\Sigma\text{PO}_4$ ; les sulfures totaux ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) sont regroupés sous l'appellation  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  et les ammoniums totaux ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) sont regroupés sous l'appellation  $\Sigma\text{NH}_3$ . Soit :

$$[\Sigma\text{CO}_3]_D(z,t) = [\text{CO}_2]_D(z,t) + [\text{CO}_3^{2-}]_D(z,t) + [\text{HCO}_3^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma\text{H}_2\text{S}]_D(z,t) = [\text{H}_2\text{S}]_D(z,t) + [\text{HS}^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma\text{PO}_4]_D(z,t) = [\text{HPO}_4^{2-}]_D(z,t) + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma\text{NH}_3]_D(z,t) = [\text{NH}_3]_D(z,t) + [\text{NH}_4^+]_D(z,t)$$

Les figures suivantes présentent la **spéciation** des carbonates, des phosphates, des sulfures et des ammoniums déterminée à l'aide du **logiciel CHESS**. Selon le pH, une ou plusieurs formes dominent :

- Pour les carbonates, pour un pH compris entre 5 et 9, seules les formes chimiques  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  sont présentes.  $\text{HCO}_3^-$  est la forme dominante.
- Pour les phosphates, pour un pH compris entre 5 et 9, seules les formes chimiques  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sont présentes.
- Pour les sulfures, pour un pH compris entre 5 et 9, seules les espèces  $\text{HS}^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  sont présentes ;  $\text{HS}^-$  est la forme dominante.
- Pour les ions ammoniums, pour un pH compris entre 5 et 9, les formes chimiques  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4^+$  sont présentes ;  $\text{NH}_4^+$  est la forme dominante.

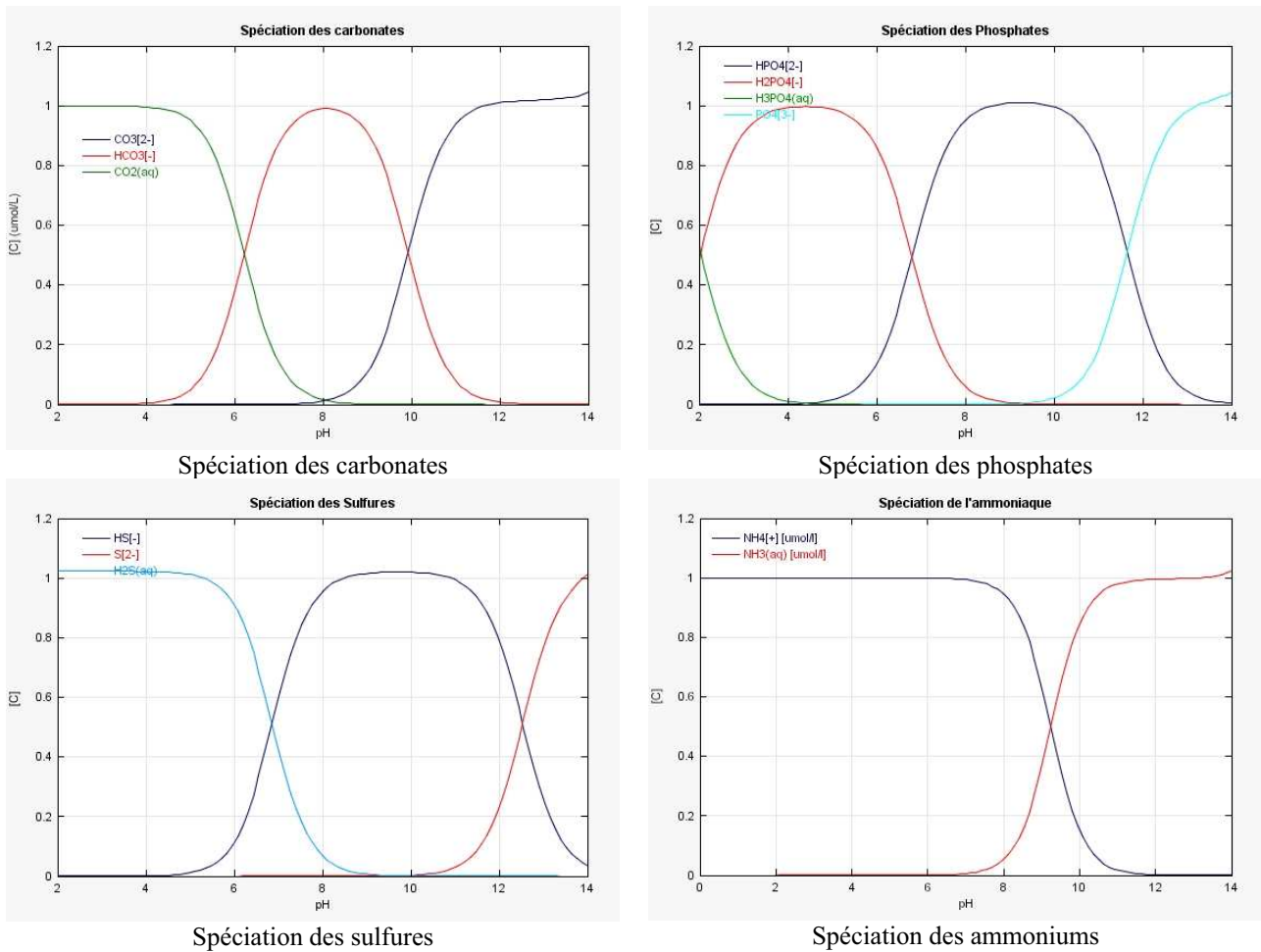


Figure 4. 2 : Spéciation des carbonates, des phosphates, des sulfures et de l'ammoniaque déterminée à l'aide du logiciel CHES

### I.3 Modélisation de la diffusion interstitielle

Le processus de diffusion interstitielle s'applique uniquement aux espèces dissoutes et colloïdales. Il est modélisé par la première loi de Fick (Boudreau, 1997) :

$$\frac{\partial(n(z) \cdot [A](z,t))}{\partial t} = \frac{\delta}{\delta z} \left( D_{\text{Séd}}(z) \cdot n(z) \cdot \frac{\partial[A](z,t)}{\partial z} \right)$$

Dans cette expression,  $D_{\text{Séd}}(z)$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ) est le coefficient de diffusion interstitielle. Il est calculé en fonction du coefficient de diffusion moléculaire  $D_0$  et de la tortuosité  $\theta(z)$  (Boudreau, 1997) :

$$D_{\text{Séd}} = \frac{D_0}{\theta(z)^2}$$

Il est considéré que le coefficient de diffusion moléculaire, et par conséquent le coefficient de diffusion interstitielle, est le même pour toutes les espèces mobiles (dissoutes et colloïdales). La valeur retenue est :  $D_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Boudreau, 1997; Boudreau, 1999).

Cette hypothèse implique une surestimation de la diffusion interstitielle des phases colloïdales qui diffusent en réalité plus lentement que les phases dissoutes qui sont moins grossières.



La tortuosité,  $\theta(z)$ , est calculée en fonction de la porosité  $n(z)$  par (Boudreau, 1997) :

$$\theta(z)^2 = 1 - \ln n(z)^2$$

La porosité,  $n(z)$ , est déterminée par la relation d'Athy calée sur les profils expérimentaux (Boudreau, 1997) :

$$n(z) = n_{\infty} + (n_0 - n_{\infty}) \cdot e^{-\tau \cdot z}$$

Avec:

- $n_0$  : porosité à l'interface eau – sédiment (-)  
 $n_{\infty}$  : porosité à la profondeur infinie (-)  
 $\tau$  : coefficient d'atténuation ( $\text{cm}^{-1}$ )

## I.4 Modélisation biogéochimique

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles de processus biogéochimiques sédimentaires (Jourabchi et al., 2005; Soetaert et al., 1996; Wang and VanCappellen, 1996; Wijsman et al., 2002) pour des milieux lacustres et marins. La modélisation retenue pour notre application et décrite ci-après suit l'approche développée par Wang and Van Cappellen (1996).

### I.4.1 Réactions considérées

Les réactions considérées sont les réactions « primaires » et « secondaires » de la dégradation de la matière organique par les microorganismes.

Les réactions « primaires » qui sont prises en compte sont 1) la respiration aérobie, 2) la dénitrification, 3) la réduction des oxydes de manganèse et de fer et 4) la réduction des sulfates (**Tableau 4.2**).

<p><b>1) Respiration aérobie (AR)</b></p> $MOP + (x + 2 \cdot y) \cdot O_2 \rightarrow x \cdot \Sigma CO_3 + y \cdot NO_3^- + \Sigma PO_4 + \frac{3 \cdot y}{2} \cdot H_2O$
<p><b>2) Dénitrification (DEN)</b></p> $MOP + \frac{4 \cdot x}{5} \cdot NO_3^- \rightarrow x \cdot \Sigma CO_3 + y \cdot NH_3 + \frac{2 \cdot x}{5} \cdot N_2 + \Sigma PO_4 + \frac{2 \cdot x}{5} \cdot H_2O$
<p><b>3) Réduction des oxydes de manganèse (MOR)</b></p> $MOP + 2 \cdot x \cdot MnO_2 + 3 \cdot x \cdot CO_2 + x \cdot H_2O \rightarrow 4 \cdot x \cdot \Sigma CO_3 + 2 \cdot x \cdot Mn^{2+} + y \cdot NH_3 + \Sigma PO_4$

<p><b>4) Réduction des oxydes de fer (IOR)</b></p> $MOP + 4 \cdot x \cdot Fe(OH)_3 + 7 \cdot x \cdot CO_2 \rightarrow 4 \cdot x \cdot \Sigma CO_3 + 4 \cdot x \cdot Fe^{2+} + y \cdot NH_3 + \Sigma PO_4 + 3 \cdot x \cdot H_2O$
<p><b>5) Réduction des sulfates (SR)</b></p> $MOP + \frac{1}{2 \cdot x} \cdot SO_4^{2-} \rightarrow x \cdot \Sigma CO_3 + \frac{x}{2} \cdot \Sigma H_2S + y \cdot NH_3 + \Sigma PO_4 + x \cdot H_2O$

**Tableau 4. 2 : Réactions biogéochimiques « primaires »**

Les réactions « secondaires » intégrées au modèle sont les réactions de précipitation des sulfures et des carbonates avec Fe et Mn dissous et les réactions de ré-oxydation par l'oxygène. La réaction géochimique de dissolution de la calcite a été ajoutée en raison de son influence sur le pH des eaux interstitielles (**Tableau 4.3**).

<p><b>6) Précipitation des sulfures de fer (ISP)</b></p> $Fe^{2+} + HS^- \leftrightarrow FeS + H^+$
<p><b>7) Précipitation de <math>MnCO_3</math> (MP)</b></p> $Mn^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow MnCO_3 + H^+$
<p><b>8) Précipitation de <math>FeCO_3</math> (IP)</b></p> $Fe^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow FeCO_3 + H^+$
<p><b>9) Précipitation/dissolution de la calcite (CP)</b></p> $HCO_3^- + Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3 + H^+$
<p><b>10) Précipitation de la pyrite (PP)</b></p> $FeS + H_2S \leftrightarrow FeS_2 + H_2$
<p><b>11) Nitrification (N)</b></p> $NH_4^+ + O_2 \leftrightarrow NO_3^- + 2 \cdot H^+ + H_2O$
<p><b>12) Oxydation du manganèse (MO)</b></p> $Mn^{2+} + 0,5 \cdot O_2 + H_2O \leftrightarrow MnO_2 + 2 \cdot H^+$
<p><b>13) Oxydation du fer (IO)</b></p> $Fe^{2+} + 0,25 \cdot O_2 + 2,5 \cdot H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2 \cdot H^+$
<p><b>14) Oxydation des sulfures (SO)</b></p> $H_2S + 2 \cdot O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2 \cdot H^+$

**Tableau 4. 3 : Réactions biogéochimiques « secondaires »**

### **I.4.2 Représentation de la matière organique**

La forme générale de la matière organique particulaire (MOP) est  $(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)$  où  $x$  et  $y$  représentent les rapports molaires C/P et N/P qui dépendent de la nature de la MOP.

La prise en compte de la matière organique diffère en fonction des modèles diagénétiques. Par exemple, le modèle multi-G considère trois fractions de MOP (Wang and VanCappellen, 1996; Wijsman et al., 2002) : une fraction « réfractaire » non dégradabile à l'échelle de la diagenèse précoce, une fraction rapidement dégradabile et une fraction lentement dégradabile (10 à 100 fois plus lentement que la précédente). Wijsman et al. (2002) considèrent des stœchiométries différentes pour ces deux fractions dégradables : la fraction la plus dégradabile a la stœchiométrie de Redfield (Redfield et al., 1963) ( $x = 106$  et  $y = 16$ ) et la fraction la moins dégradabile est supposée plus pauvre en azote avec  $y = 11$ . Cette approche permet de refléter l'augmentation du rapport C/N avec la profondeur observé dans les sédiments côtiers estuariens (Jorgensen, 1983 cité par Wijsman et al., 2002).

Dans notre cas, le modèle considère un seul pool de matière organique décrit par des proportions associées aux nombres de Redfield (Redfield et al., 1963):  $x = 106$  et  $y = 16$ .

### **I.4.3 Cinétiques des réactions primaires**

La vitesse de chacune des réactions « primaires » est fonction de la cinétique maximale de dégradation de la MOP,  $k_{Min}^{MOP}$ , de la concentration en MOP et de la disponibilité des différents oxydants. Tous les processus sont considérés comme du premier ordre par rapport à la MOP et il est supposé que  $k_{Min}^{MOP}$  est le même pour les différents processus (Soetaert et al., 1996).

Il est supposé que les différents oxydants sont consommés dans l'ordre décrit par Froelich (1979). Cela implique une séquence de dégradation où les électrons accepteurs sont classés dans l'ordre décroissant de l'énergie libre qu'ils libèrent pendant la dégradation de la MOP.

Soit :  $\Delta G^\circ(\text{O}_2) > \Delta G^\circ(\text{NO}_3^-) > \Delta G^\circ(\text{MnO}_2) > \Delta G^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3) > \Delta G^\circ(\text{SO}_4^{2-})$ .

Pour modéliser cette séquence, la vitesse de chaque réaction doit être modulée par des fonctions inhibitrices et compétitives entre les différents oxydants. Ainsi, la dégradation aérobie est limitée par l'oxygène. La dénitrification est limitée par la concentration en nitrate et est inhibée par l'oxygène. Les processus de minéralisation anoxique sont limités par les différents oxydants et inhibés par les nitrates, l'oxygène et les oxydes de Mn et de Fe.

### Forme générale des fonctions de limitation

La limitation de l'oxydant EA (exemple, l'oxygène O<sub>2</sub>) est représentée par une fonction hyperbolique de type Monod ou Michaelis-Menten (Boudreau, 1997; Boudreau, 1999; Wijsman et al., 2002) (**Figure 4.3**) :

$$Limitation(z,t) = \frac{[EA](z,t)}{[EA](z,t) + k_{Li}^{EA}}$$

[EA](z,t) est la concentration de la substance limitante et  $k_{Li}^{EA}$  est une constante de demi - saturation.

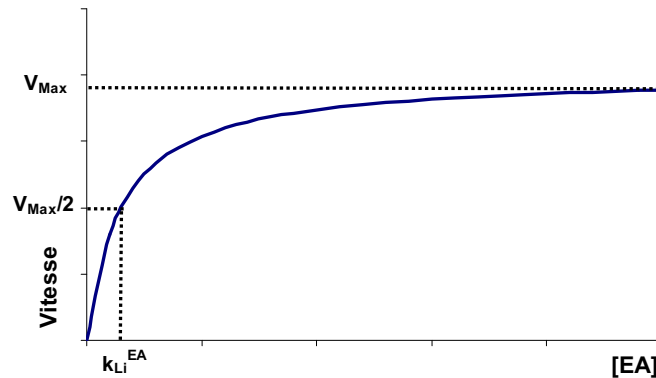


Figure 4. 3 : Comportement de la fonction de limitation.

Si la substance limitante a une concentration  $k_{Li}^{EA}$ , la vitesse du processus correspond à la moitié de la vitesse maximale.

Si  $[EA] \gg k_{Li}^{EA}$ , la réaction est indépendante de EA.

Si  $[EA] \ll k_{Li}^{EA}$ , c'est une réaction du premier ordre par rapport à EA.

### Forme générale des fonctions d'inhibition

L'inhibition par les autres oxydant est représentée par la fonction suivante (Soetaert et al., 2007; Van Cappellen and Wang, 1997; Wijsman, 2001) (**Figure 4.4**) :

$$Inhibition(z,t) = \frac{k_{In,R}^{IN}}{[IN](z,t) + k_{In,R}^{IN}}$$

[IN](z,t) est la concentration de la substance inhibitrice et  $k_{In,R}^{IN}$  est une constante de demi saturation.

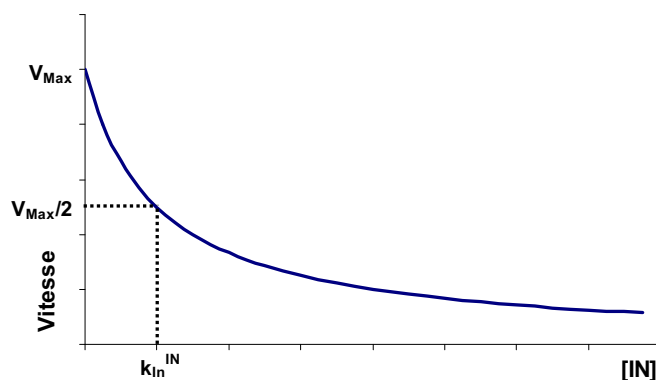


Figure 4. 4 : Comportement de la fonction d'inhibition.

La vitesse du processus est à la moitié de la vitesse maximale, si la concentration de la substance inhibitrice IN est égale à  $k_{In,R}^{IN}$ . Quand la concentration de la substance inhibitrice augmente, l'inhibition devient plus importante et la vitesse diminue.

### Forme générale des cinétiques des réactions primaires

Les vitesses des réactions « primaires » s'écrivent sous la forme générale suivante :

$$V_R(z,t) = k_{Min}^{MOP} \cdot [MOP](z,t) \cdot \frac{[EA](z,t)}{[EA](z,t) + k_{Li}^{EA}} \cdot \prod_{\Delta G^\circ_{IN} > \Delta G^\circ_{EA}} \frac{k_{In,R}^{IN}}{[IN](z,t) + k_{In,R}^{IN}}$$

Avec:

- $k_{Min}^{MOP}$  : Constante de minéralisation de la MOP (s<sup>-1</sup>)  
 [EA] : Concentration en électrons accepteurs (mol.l<sup>-1</sup>)  
 $k_{Li}^{EA}$  : Constante de demi saturation pour la limitation de EA (mol.l<sup>-1</sup>)  
 [IN] : Concentrations des oxydants inhibiteurs de plus grande énergie ( $\Delta G^\circ$ ) que EA (mol.l<sup>-1</sup>)  
 $k_{In,R}^{IN}$  : Constante de demi saturation de l'inhibiteur (mol.l<sup>-1</sup>)

Sur ces bases, les vitesses des cinq réactions « primaires » s'écrivent :

$$V_{AR}(z,t) = k_{Min}^{MOP} \cdot [MOP]_p(z,t) \cdot \frac{[O_2]_D(z,t)}{[O_2]_D(z,t) + k_{Li}^{O_2}}$$

$$V_{DEN}(z,t) = k_{Min}^{MOP} \cdot [MOP]_p(z,t) \cdot \frac{[NO_3^-]_D(z,t)}{[NO_3^-]_D(z,t) + k_{Li}^{NO_3^-}} \cdot \frac{k_{In,DEN}^{O_2}}{[O_2]_D(z,t) + k_{In,DEN}^{O_2}}$$

$$V_{MOR}(z,t) = k_{Min}^{MOP} \cdot [MOP]_p(z,t) \cdot \frac{[MnO_2]_T(z,t)}{[MnO_2]_T(z,t) + k_{Li}^{MnO_2}} \cdot \frac{k_{In,MOR}^{O_2}}{[O_2]_D(z,t) + k_{In,MOR}^{O_2}} \cdot \frac{k_{In,MOR}^{NO_3^-}}{[NO_3^-]_D(z,t) + k_{In,MOR}^{NO_3^-}}$$

$$V_{IOR}(z,t) = k_{Min}^{MOP} \cdot [MOP]_p(z,t) \cdot \frac{[Fe(OH)_3]_T(z,t)}{[Fe(OH)_3]_T(z,t) + k_{Li}^{Fe(OH)_3}} \cdot \frac{k_{In,IOR}^{O_2}}{[O_2]_D(z,t) + k_{In,IOR}^{O_2}} \cdot \frac{k_{In,IOR}^{NO_3^-}}{[NO_3^-]_D(z,t) + k_{In,IOR}^{NO_3^-}} \cdot \frac{k_{In,IOR}^{MnO_2}}{[MnO_2]_T(z,t) + k_{In,IOR}^{MnO_2}}$$

### **1.4.4 Cinétiques des réactions secondaires**

Les réactions secondaires sont les réactions de précipitation/dissolution et de ré-oxydation. Les cinétiques de ces différentes réactions sont présentées ci-après.

#### Cinétiques des réactions de précipitation/dissolution

Les vitesses des réactions de précipitation/dissolution sont dépendantes du degré de saturation ( $\Omega_R$ ) des espèces concernées dans l'eau interstitielle.

Ce degré de saturation s'écrit :

$$\Omega_R(z,t) = \frac{[A](z,t) \cdot [B](z,t)}{[H^+](z,t) \cdot K_{S_{AB}}}$$

Avec:

[A] et [B] : Concentrations des espèces concernées par la réaction (mol.l<sup>-1</sup>)

[H<sup>+</sup>] : Concentration en protons (mol.l<sup>-1</sup>)

K<sub>SAB</sub> : Produit de solubilité apparent de la réaction (mol.l<sup>-1</sup>)

Si  $\Omega_R(z,t) > 1$ , la précipitation de AB a lieu à la vitesse :  $V_R(z,t) = k_{AB}^+ \cdot (\Omega_R(z,t) - 1)$

Si  $\Omega_R(z,t) < 1$ , la dissolution de AB a lieu à la vitesse :  $V_R(z,t) = k_{AB}^- \cdot [AB](z,t) \cdot (\Omega_R(z,t) - 1)$

Avec :  $k_{AB}^+$  et  $k_{AB}^-$ , les constantes, respectivement, de précipitation et de dissolution.

De cette manière les vitesses des réactions de précipitation/dissolution considérées s'écrivent :

$$V_{ISP}(z,t) = \begin{cases} k_{ISP}^+ \cdot (\Omega_{ISP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{ISP}(z,t) > 1 \\ k_{ISP}^- \cdot [FeS](z,t) \cdot (\Omega_{ISP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{ISP}(z,t) < 1 \end{cases}$$

$$V_{MP}(z,t) = \begin{cases} k_{MP}^+ \cdot (\Omega_{MP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{MP}(z,t) > 1 \\ k_{MP}^- \cdot [MnCO_3] \cdot (\Omega_{MP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{MP}(z,t) < 1 \end{cases}$$

$$V_{IP}(z,t) = \begin{cases} k_{IP}^+ \cdot (\Omega_{IP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{IP}(z,t) > 1 \\ k_{IP}^- \cdot [FeCO_3] \cdot (\Omega_{IP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{IP}(z,t) < 1 \end{cases}$$

$$V_{CP}(z,t) = \begin{cases} k_{CP}^+ \cdot (\Omega_{CP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{CP}(z,t) > 1 \\ k_{CP}^- \cdot [CaCO_3] \cdot (\Omega_{CP}(z,t) - 1) & \text{si } \Omega_{CP}(z,t) < 1 \end{cases}$$

### Cinétiques de la réaction de formation de la pyrite

La formation de la pyrite est décrite par une cinétique bimoléculaire (Rickard, 1997; Rickard and Luther III, 1997):

$$V_{PP}(z,t) = k_{PP} \cdot [FeS](z,t) \cdot [H_2S](z,t)$$

Avec :  $k_{PP}$  : Constante de vitesse de réaction (l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>).

### Cinétiques des réactions de ré-oxydation

Pour ces réactions, une vitesse de réaction bimoléculaire peut être également utilisée (Wang and Van Cappellen, 1997). Cette cinétique bimoléculaire approche la cinétique de Monod lorsque les concentrations des espèces oxydantes et réductrices sont faibles :

$$V_R(z,t) = k_R \cdot [EA](z,t) \cdot [ED](z,t)$$

Avec :

$V_R(z,t)$  : Vitesse de réaction (mol.l<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

$k_R$  : Constante de vitesse de réaction (l.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

[EA](z,t) : Concentration en électron accepteur (mol.l<sup>-1</sup>),

[ED](z,t) : Concentration en électron donneur (mol.l<sup>-1</sup>),

Ainsi les vitesses des quatre réactions de ré-oxydation sont :

$$V_N(z,t) = k_N \cdot [NH_4^+](z,t) \cdot [O_2](z,t)$$

$$V_{MO}(z,t) = k_{MO} \cdot [Mn^{2+}](z,t) \cdot [O_2](z,t)$$

$$V_{IO}(z,t) = k_{IO} \cdot [Fe^{2+}](z,t) \cdot [O_2](z,t)$$

$$V_{SO}(z,t) = k_{SO} \cdot [H_2S](z,t) \cdot [O_2](z,t)$$

### I.4.5 Equations de bilan de masse du modèle biogéochimique

Les réactions et leurs cinétiques ayant été définies, il est à présent possible d'écrire le jeu des équations de bilan de masse du modèle biogéochimique.

L'équation de bilan de masse d'une espèce biogéochimique est obtenue en sommant les contributions des différentes réactions dans lesquelles elle est concernée (Boudreau, 1997). Pour cela, les contributions d'une réaction R ( $a \cdot A + b \cdot B \leftrightarrow c \cdot C + d \cdot D$ ) aux bilans de masse de ses différents réactifs et produits sont donnés par:

$$-\frac{1}{a} \cdot \frac{d[A]}{dt} = V_R ; -\frac{1}{b} \cdot \frac{d[B]}{dt} = V_R ; \frac{1}{c} \cdot \frac{d[C]}{dt} = V_R ; \frac{1}{d} \cdot \frac{d[D]}{dt} = V_R$$

Avec:

$V_R$  : vitesse de la réaction (mol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

[A], [B], [C], [D] : concentrations, respectivement, en réactifs et en produits (mol.l<sup>-1</sup>)

Dans le modèle global, les oxydes de manganèse et de fer sont considérés sous deux phases : particulaire (P) et colloïdale (C). Du point de vue des réactions biogéochimiques, on suppose que ces phases réagissent de la même façon et ce sont leurs concentrations totales (T) qui sont considérées en fonction de la porosité, n(z), et de la masse volumique du sédiment sec,  $\rho_{sed}$  :

$$[Fe(OH)_3]_T(z,t) = [Fe(OH)_3]_C(z,t) \cdot n(z) + [Fe(OH)_3]_P(z,t) \cdot (1 - n(z)) \cdot \rho_{sed}$$

$$[MnO_2]_T(z,t) = [MnO_2]_C(z,t) \cdot n(z) + [MnO_2]_P(z,t) \cdot (1 - n(z)) \cdot \rho_{sed}$$

Les équations de bilan de masse du modèle biogéochimique pour les différentes espèces considérées correspondent aux équations suivantes :

$$\frac{d[MOF]_P(z,t)}{dt} = -V_{AR}(z,t) - V_{DEN}(z,t) - V_{MOR}(z,t) - V_{IOR}(z,t) - V_{SR}(z,t)$$

$$\frac{d[MnO_2]_T(z,t)}{dt} = -2\alpha \cdot V_{MOR}(z,t) - V_{MO}(z,t)$$

$$\frac{d[Fe(OH)_3]_T(z,t)}{dt} = -4x \cdot V_{IOR}(z,t) + V_{IO}(z,t)$$

$$\frac{d[FeS]_P(z,t)}{dt} = V_{IMP}(z,t) - V_{PP}(z,t)$$

$$\frac{d[FeS_2]_P(z,t)}{dt} = V_{PP}(z,t)$$

$$\frac{d[MnCO_3]_P(z,t)}{dt} = V_{MP}(z,t)$$

$$\frac{d[FeCO_3]_P(z,t)}{dt} = V_{IP}(z,t)$$

$$\frac{d[Calcite]_P(z,t)}{dt} = V_{CP}(z,t)$$

$$\frac{d[O_2]_D(z,t)}{dt} = -(x+2y) \cdot V_{AR}(z,t) - V_N(z,t) - V_{MO}(z,t) - V_{IO}(z,t) - V_{SO}(z,t)$$

$$\frac{d[NO_3^-]_D(z,t)}{dt} = y \cdot V_{AR}(z,t) - \frac{4}{5}x \cdot V_{DEN}(z,t) + V_N(z,t)$$

$$\frac{d[SO_4^{2-}]_D(z,t)}{dt} = -\frac{1}{2}x \cdot V_{SR}(z,t) + V_{SO}(z,t)$$

$$\frac{d[Mn^{2+}]_D(z,t)}{dt} = 2x \cdot V_{MOR}(z,t) - V_{MP}(z,t) - V_{MO}(z,t)$$

$$\frac{d[Fe^{2+}]_D(z,t)}{dt} = 4xV_{IOR}(z,t) - V_{ISP}(z,t) - V_{IP}(z,t) - V_{IO}(z,t)$$

$$\frac{d[\Sigma H_2S]_D(z,t)}{dt} = \frac{1}{2}x \cdot V_{SR}(z,t) - V_{ISP}(z,t) - V_{PP}(z,t) - V_{SO}(z,t)$$

$$\frac{d[\Sigma PO_4]_D(z,t)}{dt} = V_{AR}(z,t) + V_{DEN}(z,t) + V_{MOR}(z,t) + V_{IOR}(z,t) + V_{SR}(z,t)$$

$$\frac{d[\Sigma CO_3]_D(z,t)}{dt} = x \cdot V_{AR}(z,t) + x \cdot V_{DEN}(z,t) + x \cdot V_{MOR}(z,t) + x \cdot V_{IOR}(z,t) + x \cdot V_{SR}(z,t) - V_{MP}(z,t) - V_{IP}(z,t) - V_{CP}(z,t)$$

$$\frac{d[NH_4^+]_D(z,t)}{dt} = y \cdot V_{AR}(z,t) + y \cdot V_{DEN}(z,t) + y \cdot V_{MOR}(z,t) + y \cdot V_{IOR}(z,t) + y \cdot V_{SR}(z,t) - V_N(z,t)$$

$$\frac{d[Ca^{2+}]_D(z,t)}{dt} = -V_{CP}(z,t)$$

#### **I.4.6 Plage des paramètres**

Comme nous le verrons plus loin, la mise en œuvre de ce modèle consiste essentiellement à caler les constantes cinétiques des différentes réactions pour accorder les calculs avec les profils expérimentaux. Un des moyens pour s'assurer de la pertinence de ces calages et de vérifier que ces ajustements s'inscrivent bien dans les gammes données par la littérature (**Tableau 4.4**).



Paramètres	Description	Valeurs	Références
$k_{Min}^{MOP}$	Constante de minéralisation de la MO réactive	$8,7.10^{-7} - 3,5.10^{-8} \text{ s}^{-1}$ $8.10^{-10} - 9,5.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ $9,4.10^{-8} \text{ s}^{-1}$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996) (Tromp et al., 1995)
$k_{Li}^{O_2}$	Constante de demi-saturation pour la limitation de $O_2$ dans la respiration aérobie	$3 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $3 - 20 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{Li}^{NO_3^-}$	Constante de demi-saturation pour la limitation de $NO_3^-$ dans la dénitrification	$30 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $4 - 80 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and VanCappellen, 1996)
$k_{Li}^{MnO_2}$	Constante de demi-saturation pour la limitation de $MnO_2$ dans la réduction des (hydr)oxydes de Mn	$5000 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $4 - 32 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $16. 10^{-6} (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996) (Canavan, 2006)
$k_{Li}^{Fe(OH)_3}$	Constante de demi-saturation pour la limitation de $Fe(OH)_3$ dans la réduction des (hydr)oxydes de Fe	$12500 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $200 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $65-100 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Canavan, 2006) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{Li}^{SO_4^{2-}}$	Constante de demi-saturation pour la limitation de $SO_4^{2-}$ dans la réduction des sulfates	$1620 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $100 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Jourabchi et al., 2005)
$k_{In,D}^{O_2}$	Constante de demi-saturation de l'inhibition d' $O_2$ dans la dénitrification	$10 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $8 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $1-30 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	Soetaert et al, 1996 (Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{In,[MOR,IOR,SR]}^{O_2}$	Constante de demi-saturation de l'inhibition d' $O_2$ dans la minéralisation anoxique	$5 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $3,1 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{In}^{NO_3^-}$	Constante de demi-saturation de l'inhibition de $NO_3^-$ dans la minéralisation anoxique	$10 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $30 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{In}^{MnO_2}$	Constante de demi-saturation de l'inhibition de $MnO_2$ dans la minéralisation anoxique	$5000 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $4 - 32 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{In}^{Fe(OH)_3}$	Constante de demi-saturation de l'inhibition de $Fe(OH)_3$ dans la minéralisation anoxique	$12500 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $200 (\mu\text{mol.l}^{-1})$ $65-100 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Wijsman, 2001) (Canavan, 2006) (Wang and Van Cappellen, 1996)
$K_{S_{FeS}}$	Produit de solubilité apparent de $FeS$	$6310 (\mu\text{mol.l}^{-1})$	(Rickard, 2006)
$K_{S_{MnCO_3}}$	Produit de solubilité apparent de $MnCO_3$	$10^{0,193} (\text{mol.l}^{-1})$	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$K_{S_{FeCO_3}}$	Produit de solubilité apparent de $FeCO_3$	$10^{0,192} (\text{mol.l}^{-1})$	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$K_{S_{CaCO_3}}$	Produit de solubilité apparent de $CaCO_3$	$10^{-1,99} (\text{mol.l}^{-1})$	(Jahnke et al., 1997)

$k_{ISP}^+$	Constante de précipitation de FeS	0,47 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) 11,5 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Berg et al., 2003) (Wijsman et al., 2002)
$k_{ISP}^-$	Constante de dissolution de FeS	3,15.10 <sup>-11</sup> (s <sup>-1</sup> )	(Rickard, 2006)
$k_{MP}^+$	Constante de précipitation de MnCO <sub>3</sub>	2,1.10 <sup>-11</sup> (g. mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{MP}^-$	Constante de dissolution de MnCO <sub>3</sub>	2,5.10 <sup>-8</sup> (s <sup>-1</sup> )	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{IP}^+$	Constante de précipitation de FeCO <sub>3</sub>	1,3.10 <sup>-10</sup> (g. mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{IP}^-$	Constante de dissolution de FeCO <sub>3</sub>	1,6.10 <sup>-8</sup> (s <sup>-1</sup> )	(Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{CP}^+$	Constante de précipitation de la calcite	0,5 - 6,4.10 <sup>-8</sup> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) 3,2.10 <sup>-8</sup> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Adler et al., 2001; Jahnke et al., 1997) (Gutjahr et al., 1996a; Gutjahr et al., 1996b)
$k_{CP}^-$	Constante de dissolution de la calcite	0,14 - 30.10 <sup>-8</sup> (s <sup>-1</sup> ) 1,5 - 3.10 <sup>-10</sup> (s <sup>-1</sup> )	(Gutjahr et al., 1996b; Jahnke et al., 1997) (Adler et al., 2001)
$k_{PP}$	Constante de précipitation de la pyrite	1,1.10 <sup>-4</sup> (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Rickard, 1997; Rickard and LutherIII, 1997)
$k_N$	Constante de nitrification	0,3 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) 0,7 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Canavan, 2006; Wijsman, 2001) (Berg et al., 2003)
$k_{MO}$	Constante d'oxydation du manganèse	1,1.10 <sup>-2</sup> - 63 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Berg et al., 2003; Canavan, 2006; Wijsman, 2001)
$k_{IO}$	Constante d'oxydation du fer	1,1.10 <sup>-2</sup> - 507 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	(Berg et al., 2003; Canavan, 2006; Wijsman, 2001)
$k_{SO}$	Constante d'oxydation des sulfures	5.10 <sup>-3</sup> - 51 (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	(Berg et al., 2003; Canavan, 2006; Wijsman, 2001)

**Tableau 4. 4 : Synthèse bibliographique des valeurs des paramètres biogéochimiques**

## 1.5 Modélisation du pH

Dans les sédiments, le pH de l'eau interstitielle influence le comportement des espèces biogéochimiques et des micropolluants comme les ETM, les composés organiques (Sigg et al., 2001). Dans notre cas, le pH de l'eau interstitielle couvre une gamme de 6 à 9 et les concentrations en ions H<sup>+</sup> sont donc d'environ 10<sup>-7</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Dans ces conditions, le pH peut être formulé par l'équation suivante :

$$pH = -\log_{10}([H^+])$$

Modéliser les variations du pH consiste donc à déterminer les variations de la concentration en protons [H<sup>+</sup>] qui est dépendante de l'ensemble des réactions contrôlant les propriétés acido-basiques des eaux interstitielles. A l'exception de l'eau, les ions H<sup>+</sup> (ou OH<sup>-</sup>) sont les espèces les plus actives

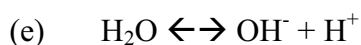
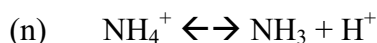
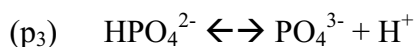
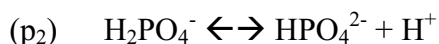
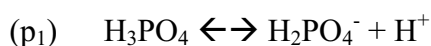
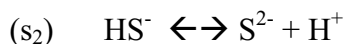
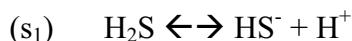
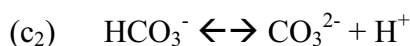
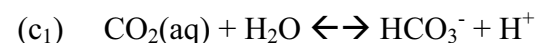
dans les réactions biogéochimiques. Même dans un système fermé, le calcul du pH n'est pas simple (Jourabchi et al., 2005). Pour déterminer le pH, il est important de prendre en compte deux phénomènes :

Tout d'abord, les réactions biogéochimiques précédemment décrites influencent les variations de pH dans l'eau interstitielle (**Tableau 4.5**) parce qu'elles produisent ou consomment des protons : la minéralisation oxydante ainsi que la ré-oxydation oxydante des substances réduites (ammonium,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, sulfure...) causent une diminution nette du pH de l'eau interstitielle sous l'interface eau-sédiment alors que la réduction des oxydes de fer et manganèse a tendance à l'augmenter (Soetaert et al., 2007). De même, certains processus géochimiques comme la dissolution de la calcite entraînent une consommation d'ions  $\text{H}^+$  et donc augmentent le pH.

Réactions	Variations des ions $\text{H}^+$	pH
Respiration oxydante	Production	↓
Dénitrification	Production	↓
Réduction des oxydes de Mn	Consommation	↑
Réduction des oxydes de Fe	Consommation	↑
Réduction des sulfates	Production	↓
Précipitation de FeS	Production	↓
Précipitation de la pyrite	Consommation	↑
Précipitation de $\text{MnCO}_3$	Production	↓
Précipitation de $\text{FeCO}_3$	Production	↓
Ré-oxydation par $\text{O}_2$	Consommation	↑
Dissolution de la calcite	Consommation	↑

**Tableau 4.5 : Influence des réactions biogéochimiques sur le pH**

Ensuite, l'évolution du pH dans les eaux interstitielles est fortement influencée par les équilibres acido-basiques suivants (Boudreau, 1997) :



A partir de ces deux points, la modélisation du pH que nous proposons consiste à écrire l'équation d'électroneutralité en fonction de la concentration en proton et des concentrations données par le modèle biogéochimique. Pour cela, la démarche suit les trois étapes suivantes :

1. Ecriture des équilibres acido-basiques
2. Spéciation des carbonates, phosphates, sulfures et ammoniacques
3. Ecriture de l'équation d'électroneutralité

### **I.5.1 Equilibres acido-basiques**

Les réactions acido-basique sont caractérisées par leur constante d'équilibre (Sigg et al., 2001) :

Equilibre acido-basique des carbonates

$$K_{C_1} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [HCO_3^-](z,t)}{[CO_2](z,t)} = 10^{-6,4} ; K_{C_2} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [CO_3^{2-}](z,t)}{[HCO_3^-](z,t)} = 10^{-10,3}$$

Equilibre acido-basique des sulfures

$$K_{S_1} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [HS^-](z,t)}{[H_2S](z,t)} = 10^{-7} ; K_{S_2} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [S^{2-}](z,t)}{[HS^-](z,t)} = 10^{-13}$$

Equilibre acido-basique des phosphates

$$K_{p_1} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [H_2PO_4^-](z,t)}{[H_3PO_4](z,t)} = 10^{-2,15} ; K_{p_2} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [HPO_4^{2-}](z,t)}{[H_2PO_4^-](z,t)} = 10^{-7,2} ;$$

$$K_{p_3} = \frac{[H^+](z,t) \cdot [PO_4^{3-}](z,t)}{[HPO_4^{2-}](z,t)} = 10^{-12,1}$$

Equilibre acido-basique des ammoniums

$$K_N = \frac{[H^+](z,t) \cdot [NH_3](z,t)}{[NH_4^+](z,t)} = 10^{-7}$$

Autoprotolyse de l'eau

$$K_e = [H^+](z,t) \cdot [OH^-](z,t) = 10^{-14}$$

Les équilibres ( $s_2$ ,  $p_1$  et  $p_3$ ) peuvent être négligés car ils ne se rencontrent pas sous des conditions normales de pH dans les milieux aquatiques continentaux ( $6 < \text{pH} < 9$ ).

### **I.5.2 Spéciation des carbonates, phosphates, sulfures et ammoniacques**

D'une part, les équilibres acido-basiques s'expriment en fonction des formes ioniques des carbonates, des phosphates, des sulfures et des ammoniacques et, d'autre part, les calculs biogéochimiques donnent les concentrations totales de chacune de ces espèces :

$$[\Sigma CO_3]_D(z,t) = [CO_2]_D(z,t) + [CO_3^{2-}]_D(z,t) + [HCO_3^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma H_2S]_D(z,t) = [H_2S]_D(z,t) + [HS^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma PO_4]_D(z,t) = [HPO_4^{2-}]_D(z,t) + [H_2PO_4^-]_D(z,t)$$

$$[\Sigma NH_3]_D(z,t) = [NH_3]_D(z,t) + [NH_4^+]_D(z,t)$$

La combinaison de ces deux informations permet d'écrire les concentrations ioniques de ces quatre espèces en fonction de leur concentration totale et de la concentration en proton :

#### Concentration des ions carbonates

$$[HCO_3^-]_D(z,t) = \frac{[H^+]_D(z,t) \cdot Kc_1}{[H^+]_D^2(z,t) + [H^+]_D(z,t) \cdot Kc_1 + Kc_1 \cdot Kc_2} \cdot [\Sigma CO_3]_D(z,t)$$

$$[CO_2]_D(z,t) = \frac{[H^+]_D^2(z,t)}{[H^+]_D^2(z,t) + Kc_1 \cdot [H^+]_D(z,t) + Kc_1 \cdot Kc_2} \cdot [\Sigma CO_3]_D(z,t)$$

$$[CO_3^{2-}]_D(z,t) = \frac{Kc_1 \cdot Kc_2}{[H^+]_D^2(z,t) + Kc_1 \cdot [H^+]_D(z,t) + Kc_1 \cdot Kc_2} \cdot [\Sigma CO_3]_D(z,t)$$

#### Concentration des ions sulfures

$$[H_2S]_D(z,t) = \frac{[H^+]_D(z,t)}{[H^+]_D(z,t) + Ks_1} \cdot [\Sigma H_2S]_D(z,t)$$

$$[HS^-]_D(z,t) = \frac{Ks_1}{[H^+]_D(z,t) + Ks_1} \cdot [\Sigma H_2S]_D(z,t)$$

#### Concentration des ions phosphates

$$[H_2PO_4^-]_D(z,t) = \frac{[H^+]_D(z,t)}{[H^+]_D(z,t) + Kp_2} \cdot [\Sigma PO_4]_D(z,t)$$

$$[HPO_4^{2-}]_D(z,t) = \frac{Kp_2}{[H^+]_D(z,t) + Kp_2} \cdot [\Sigma PO_4]_D(z,t)$$

#### Concentration des ions ammonium

$$[NH_4^+]_D(z,t) = \frac{[H^+]_D(z,t)}{[H^+]_D(z,t) + K_N} \cdot [\Sigma NH_3]_D(z,t)$$

$$[NH_3]_D(z,t) = \frac{K_N}{[H^+]_D(z,t) + K_N} \cdot [\Sigma NH_3]_D(z,t)$$

### **I.5.3 Equation d'électroneutralité**

L'équation d'électroneutralité consiste à écrire :

$$\Sigma[\text{ions}^+] = \Sigma[\text{ions}^-]$$

Pour écrire cette équation, il faut recenser tous les ions présents dans la solution. Soit :

Ions positifs :  $H^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $\Sigma \text{Cations}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^{2+}$  ...)

Ions négatifs :  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HS^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $\Sigma \text{Anions}$  ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ )

Sur la base de ce recensement, l'équation d'électroneutralité s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & [H^+]_D(z,t) + [NH_4^+]_D(z,t) + 2 \cdot [Ca^{2+}]_D(z,t) + 2 \cdot [Fe^{2+}]_D(z,t) + 2 \cdot [Mn^{2+}]_D(z,t) + \sum Cations \\
 & = 2 \cdot [CO_3^{2-}]_D(z,t) + [HCO_3^-]_D(z,t) + [HS^-]_D(z,t) + [H_2PO_4^-]_D(z,t) + 2 \cdot [HPO_4^{2-}]_D(z,t) + [OH^-]_D(z,t) \\
 & + [NO_3^-]_D(z,t) + 2 \cdot [SO_4^{2-}]_D(z,t) + \sum Anions
 \end{aligned}$$

Les ions majeurs présents dans les eaux interstitielles comme  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  ne participent pas aux réactions diagénétiques mais leur prise en compte est nécessaire pour assurer l'électroneutralité du système. C'est pourquoi on introduit le terme  $IM = \sum Anions - \sum Cations$  qui tient compte des ions majeurs dans l'eau interstitielle et qui est calé pour assurer l'électroneutralité. Ce terme est supposé constant le long de la colonne sédimentaire.

En utilisant les expressions précédentes pour les ions carbonates, phosphates, sulfures et ammoniacaux, la concentration en proton devient la seule inconnue de l'équation suivante :

$$[H^+]_D(z,t) = \left\{ \begin{aligned} & \frac{Kc_1 \cdot (2 \cdot Kc_2 + [H^+]_D(z,t))}{[H^+]_D^2(z,t) + Kc_1 \cdot [H^+]_D(z,t) + Kc_1 \cdot Kc_2} \cdot [\Sigma CO_3]_D(z,t) \\ & + \frac{Ks_1}{[H^+]_D(z,t) + Ks_1} \cdot [\Sigma H_2S]_D(z,t) \\ & + \frac{[H^+]_D(z,t) + 2 \cdot Kp_2}{[H^+]_D(z,t) + Kp_2} \cdot [\Sigma PO_4]_D(z,t) + [Cl^-]_D(z,t) \\ & + \frac{Ke}{[H^+]_D(z,t)} + [NO_3^-]_D(z,t) + 2 \cdot [SO_4^{2-}]_D(z,t) - \frac{[H^+]_D(z,t)}{[H^+]_D(z,t) + K_N} \cdot [\Sigma NH_3]_D(z,t) \\ & - 2 \cdot [Ca^{2+}]_D(z,t) - 2 \cdot [Fe^{2+}]_D(z,t) - 2 \cdot [Mn^{2+}]_D(z,t) + IM \end{aligned} \right.$$

## I.6 Modélisation des échanges solide - liquide des ETM

La modélisation des échanges solide – liquide des ETM est effectuée après avoir modélisé la diffusion interstitielle des phases mobiles et les mécanismes biogéochimiques. L'objectif est de déterminer le fractionnement des ETM entre leur forme dissoute et les cinq phases particulières associées au protocole d'extraction séquentielle. Ainsi pour un ETM on considère les six fractions suivantes :

$$[M]_D(z,t) : \text{Métal dissous} \quad (mol_{Me} \cdot l^{-1})$$

$$[M]_{Ox_p}(z,t) : \text{Métal adsorbé sur les oxydes métalliques particulières} \quad (mol_{Me} \cdot mol_{Ox_p}^{-1})$$

$$[M]_{Ox_c}(z,t) : \text{Métal adsorbé sur les oxydes métalliques colloïdaux} \quad (mol_{Me} \cdot mol_{Ox_c}^{-1})$$

$$[M]_{MOSulf}(z,t) : \text{Métal adsorbé sur la matière organique et les précipités sulfurés} \quad (mol_{Me} \cdot mol_{MOSulf}^{-1})$$

$[M]_{Carb}(z,t)$  : Métal adsorbé sur les précipités carbonatés  $(mol_{Me} \cdot mol_{Carb}^{-1})$

$[M]_{Arg}(z,t)$  : Métal adsorbé sur les argiles  $(mol_{Me} \cdot mol_{Arg}^{-1})$

### 1.6.1 Hypothèses

#### Hypothèse générale

On suppose que les cinétiques des mécanismes d'échanges entre les phases dissoutes et particulières sont rapides par rapport aux processus de diffusion et biogéochimiques. Cette hypothèse permet de modéliser ces échanges en les considérant à l'équilibre.

#### Hypothèse sur les ETM

Les calculs sont effectués pour un seul ETM. Cela suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les ETM.

#### Hypothèse sur les oxydes métalliques

Au niveau des hypothèses générales du modèle, les oxydes de fer et de manganèse sont considérés sous leurs formes colloïdale et particulière. Pour la modélisation des échanges solide – liquide des ETM, on suppose que le comportement de ces deux formes est identique. Ceci permet de les regrouper et de les considérer comme une seule phase de sorption pour les ETM. Les concentrations des ETM fixés à ces oxydes s'écrivent :

$$[M]_{Fe(OH)_{3T}}(z,t) = \frac{[M]_{Fe(OH)_{3C}} \cdot [Fe(OH)_3]_C(z,t) \cdot n(z) + [M]_{Fe(OH)_{3P}}(z,t) \cdot [Fe(OH)_3]_P(z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z))}{[Fe(OH)_3]_T(z,t)}$$

$(mol \cdot mol_{Fe(OH)_{3C}}^{-1})$        $(mol \cdot l_{eau}^{-1})$        $(mol \cdot mol_{Fe(OH)_{3P}}^{-1})$        $(mol \cdot g_{mat}^{-1})$        $(mol \cdot l_{séd}^{-1})$

$$[M]_{MnO_{2T}}(z,t) = \frac{[M]_{MnO_{2C}}(z,t) \cdot [MnO_2]_C(z,t) \cdot n(z) + [M]_{MnO_{2P}}(z,t) \cdot [MnO_2]_P(z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z))}{[MnO_2]_T(z,t)}$$

$(mol \cdot mol_{MnO_{2C}}^{-1})$        $(mol \cdot l_{eau}^{-1})$        $(mol \cdot mol_{MnO_{2P}}^{-1})$        $(mol \cdot g_{mat}^{-1})$        $(mol \cdot l_{séd}^{-1})$

Par ailleurs, le protocole d'extraction séquentielle ne permet pas de séparer les fractions associées aux oxydes de fer et de manganèse. En conséquence, on regroupe ces deux oxydes pour ne considérer qu'un seul pool d'oxyde métallique (Ox). La concentration des ETM fixés aux oxydes métalliques s'écrit :

$$[M]_{Ox_T}(z,t) = \frac{M_{Ox_T}}{Ox_T} = \frac{M_{Fe(OH)_{3T}} + M_{MnO_{2T}}}{Fe(OH)_{3T} + MnO_{2T}}$$

$(mol \cdot mol_{Ox}^{-1})$        $\frac{mol}{mol}$        $\frac{mol}{mol}$        $\frac{mol}{mol}$

A partir des expressions précédentes, la concentration en métal fixé sur les oxydes totaux est donnée par :

$$[M]_{Ox_T} (z, t) = \frac{[M]_{Fe(OH)_3T} (z, t) \cdot [Fe(OH)_3]_T (z, t) + [M]_{MnO_2T} (z, t) \cdot [MnO_2]_T (z, t)}{[Fe(OH)_3]_T (z, t) + [MnO_2]_T (z, t)}$$

(mol.mol<sup>-1</sup><sub>Ox</sub>)      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>HFET</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>HMnT</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

Avec :

$$[Fe(OH)_3]_T (z, t) = [Fe(OH)_3]_c (z, t) \cdot n(z) + [Fe(OH)_3]_p (z, t) \cdot \rho_s \cdot (1 - n(z))$$

(mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>eau</sub>)      (mol.g<sup>-1</sup><sub>mat</sub>)

$$[MnO_2]_T (z, t) = [MnO_2]_c (z, t) \cdot n(z) + [MnO_2]_p (z, t) \cdot \rho_s \cdot (1 - n(z))$$

(mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>eau</sub>)      (mol.g<sup>-1</sup><sub>mat</sub>)

### Hypothèse pour la matière organique et les sulfures

De même que pour les hydroxydes métalliques, le protocole d'extraction séquentielle ne permet pas de séparer les ETM fixés à la matière organique et aux carbonates. En conséquence, ces deux phases sont également regroupées en un seul pool noté MOSulf.

$$[M]_{MOSulf_T} (z, t) = \frac{M_{MOP} + M_{Sulf}}{MOP + Sulf} = \frac{[M]_{MO} (z, t) \cdot [MOP] (z, t) + [M]_{Sulf} (z, t) \cdot [Sulf] (z, t)}{[MOP] (z, t) + [Sulf] (z, t)}$$

(mol.mol<sup>-1</sup><sub>MOSulf</sub>)      mol      mol      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>MO</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>Sulf</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

Dans cette expression, les sulfures regroupent les monosulfures de fer (FeS) et la pyrite (FeS<sub>2</sub>) :

$$[M]_{Sulf} = \frac{M_{Sulf}}{Sulf} = \frac{[M]_{Sulf} (z, t) \cdot [Sulf] (z, t)}{[Sulf] (z, t)}$$

(mol.mol<sup>-1</sup><sub>Sulf</sub>)      mol      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>Sulf</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

$$\text{Avec : } [Sulf] (z, t) = [FeS] (z, t) + [FeS_2] (z, t)$$

(mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

Ce qui donne finalement :

$$[M]_{MOSulf_T} (z, t) = \frac{[M]_{MOP} (z, t) \cdot [MOP] (z, t) + [M]_{Sulf} (z, t) \cdot ([FeS] (z, t) + [FeS_2] (z, t))}{[MOP] (z, t) + [FeS] (z, t) + [FeS_2] (z, t)}$$

(mol.mol<sup>-1</sup><sub>MOSulf</sub>)      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>MO</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>Sulf</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

### Hypothèse pour les carbonates

Le protocole d'extraction séquentielle ne permet pas d'identifier les fractions associées aux trois espèces de carbonate considérées dans le modèle biogéochimique. En conséquence, les ETM associés aux carbonates sont regroupés dans une seule et même phase :

$$[M]_{Carb} (z, t) = \frac{M_{Carb}}{Carb} = \frac{[M]_{Carb} (z, t) \cdot [Carb] (z, t)}{[Carb] (z, t)}$$

(mol.mol<sup>-1</sup><sub>Carb</sub>)      mol      (mol.mol<sup>-1</sup><sub>Carb</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)

$$\text{Avec : } [Carb] (z, t) = [Calcite] (z, t) + [FeCO_3] (z, t) + [MnCO_3] (z, t)$$

(mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)      (mol.l<sup>-1</sup><sub>sed</sub>)



## Hypothèse sur les argiles

La fraction des ETM sorbés sur les argiles minéralogiques est prise en compte dans le modèle. Sous le terme argile, on désigne tous les types d'argiles (smectites, illites, kaolinites...) sans aucune distinction. En première approximation, il est supposé que les argiles ne sont pas influencées par les processus biogéochimiques et que leurs caractéristiques sont uniformes et stationnaires au sein du sédiment. Il est probable que ces hypothèses pénalisent la pertinence du modèle pour les métaux qui présentent une forte affinité avec les argiles.

### I.6.2 Equations

Avec les hypothèses précédentes, la quantité totale des ETM contenus dans un volume élémentaire de sédiment,  $V_{sed}$ , est donnée par la relation suivante :

$$M_T(z, t) = \left\{ \begin{array}{l} [M]_D(z, t) \cdot V_{eau}(z) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}}{l_{eau}} \right) \\ + [M]_{Ox}(z, t) \cdot [Ox](z, t) \cdot V_{sed} \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1}}{mol_{Ox} \cdot l_{sed}^{-1}} \right) \cdot l_{sed} \\ + [M]_{MOSulf}(z, t) \cdot [MOSulf](z, t) \cdot m_{sed} \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{MOSulf}^{-1}}{mol_{MOSulf} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \cdot g_{mat} \\ + [M]_{Arg}(z, t) \cdot [Arg](z, t) \cdot m_{sed} \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{arg}^{-1}}{mol_{arg} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \cdot g_{mat} \\ + [M]_{Carb}(z, t) \cdot [Carb](z, t) \cdot m_{sed} \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{carb}^{-1}}{mol_{carb} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \cdot g_{mat} \end{array} \right.$$

Dans cette expression,  $V_{eau}(z)$  et  $m_{sed}(z)$  représentent respectivement le volume d'eau et la masse de matière sèche contenus dans le volume de sédiment  $V_{sed}$  :

$$V_{eau}(z) = n(z) \cdot V_{sed} \quad \text{et} \quad m_s(z) = \rho_s \cdot V_{sed} \cdot (1 - n(z))$$

(l) (g)

En notant que la quantité totale d'ETM est donnée par :  $M_T = [M]_T(z, t) \cdot V_{sed}$ , l'équation précédente s'écrit :

$$[M]_T(z, t) = \left\{ \begin{array}{l} [M]_D(z, t) \cdot n(z) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}}{l_{eau}} \right) \\ + [M]_{Ox}(z, t) \cdot [Ox](z, t) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1}}{mol_{Ox} \cdot l_{sed}^{-1}} \right) \\ + [M]_{MOSulf}(z, t) \cdot [MOSulf](z, t) \cdot \rho_s \cdot (1 - n(z)) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{MOSulf}^{-1}}{mol_{MOSulf} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \\ + [M]_{Arg}(z, t) \cdot [Arg](z, t) \cdot \rho_s \cdot (1 - n(z)) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{arg}^{-1}}{mol_{arg} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \\ + [M]_{Carb}(z, t) \cdot [Carb](z, t) \cdot \rho_s \cdot (1 - n(z)) \\ \quad \left( \frac{mol_M \cdot mol_{carb}^{-1}}{mol_{carb} \cdot g_{mat}^{-1}} \right) \end{array} \right.$$

L'hypothèse selon laquelle on peut traiter les mécanismes d'échange en considérant qu'ils sont à l'équilibre permet d'écrire :

$$Kd_M^{Ox} = \frac{[M]_{Ox}(z,t)}{[M]_D(z,t)} ; Kd_M^{MOSulf} = \frac{[M]_{MOSulf}(z,t)}{[M]_D(z,t)} ; Kd_M^{Arg} = \frac{[M]_{Arg}(z,t)}{[M]_D(z,t)} ; Kd_M^{Carb} = \frac{[M]_{Carb}(z,t)}{[M]_D(z,t)}$$

$(\frac{mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1}}{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}}) ; (\frac{mol_M \cdot mol_{MOSulf}^{-1}}{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}}) ; (\frac{mol_M \cdot mol_{arg}^{-1}}{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}}) ; (\frac{mol_M \cdot mol_{carb}^{-1}}{mol_M \cdot l_{eau}^{-1}})$

Cette approche permet d'exprimer des  $Kd^6$  ( $L \cdot mol_{phase\ porteuse}^{-1}$ ) pour chacune des phases porteuses.

En première approximation nous supposons que ces coefficients sont constants dans le temps et uniformes le long de la colonne sédimentaire. L'équation précédente devient :

$$[M]_T(z,t) = [M]_D(z,t) \cdot \left\{ \begin{array}{l} n(z) \\ + Kd_M^{Ox} \cdot [Ox](z,t) \\ (\frac{mol \cdot l_{sed}^{-1}}{mol \cdot l_{eau}^{-1}}) \\ + Kd_M^{MOSulf} \cdot [MOSulf](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{mol \cdot g_{mat}^{-1}}{mol \cdot l_{eau}^{-1}}) \\ + Kd_M^{Arg} \cdot [Arg](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{mol \cdot g_{mat}^{-1}}{mol \cdot l_{eau}^{-1}}) \\ + Kd_M^{carb} \cdot [Carb](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{mol \cdot g_{mat}^{-1}}{mol \cdot l_{eau}^{-1}}) \end{array} \right.$$

La concentration totale des ETM est indépendante de leur fractionnement car seul le processus de diffusion interstitielle peut la modifier. Ainsi, à l'issue de l'application du modèle biogéochimique cette grandeur est connue et il est possible de calculer la fraction dissoute par :

$$[M]_D(z,t) = \frac{[M]_T(z,t)}{A}$$

$(\frac{mol \cdot l_{sed}^{-1}}{mol \cdot l_{eau}^{-1}})$

$$\text{Avec : } A = \left\{ \begin{array}{l} n(z) \\ + Kd_M^{Ox} \cdot [Ox](z,t) \\ (\frac{l_{eau} \cdot mol_{Ox}^{-1}}{mol \cdot l_{sed}^{-1}}) \\ + Kd_M^{MOSulf} \cdot [MOSulf](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{l_{eau} \cdot mol_{MOSulf}^{-1}}{mol \cdot g_{mat}^{-1}}) \\ + Kd_M^{Arg} \cdot [Arg](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{l_{eau} \cdot mol_{arg}^{-1}}{mol \cdot g_{mat}^{-1}}) \\ + Kd_M^{Carb} \cdot [Carb](z,t) \cdot \rho_s \cdot (1-n(z)) \\ (\frac{l_{eau} \cdot mol_{carb}^{-1}}{mol \cdot g_{mat}^{-1}}) \end{array} \right.$$

A partir de la fraction dissoute, les concentrations des autres phases sont données par les relations suivantes :

<sup>6</sup> Voir Annexe 4 : Les modèles de sorption

$$[M]_{Ox}(z,t) = Kd_M^{Ox} \cdot [M]_D(z,t)$$

$(mol \cdot mol_{Ox}^{-1}) \quad (l_{eau} \cdot mol_{Ox}^{-1}) \quad (mol \cdot l_{eau}^{-1})$

$$[M]_{MOSulf}(z,t) = Kd_M^{MOSulf} \cdot [M]_D(z,t)$$

$(mol \cdot mol_{MOSulf}^{-1}) \quad (l_{eau} \cdot mol_{MOSulf}^{-1}) \quad (mol \cdot l_{eau}^{-1})$

$$[M]_{Arg}(z,t) = Kd_M^{arg} \cdot [M]_D(z,t)$$

$(mol \cdot mol_{arg}^{-1}) \quad (l_{eau} \cdot mol_{arg}^{-1}) \quad (mol \cdot l_{eau}^{-1})$

$$[M]_{Carb}(z,t) = Kd_M^{Carb} \cdot [M]_D(z,t)$$

$(mol \cdot mol_{arg}^{-1}) \quad (l_{eau} \cdot mol_{arg}^{-1}) \quad (mol \cdot l_{eau}^{-1})$

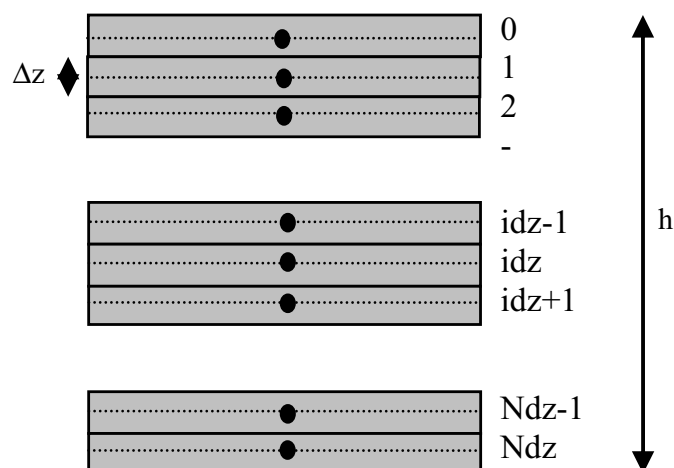
A la suite de cette étape, il reste à redistribuer les ETM associés aux phases colloïdales et particulières des oxydes métalliques de fer et de manganèse en vue de la prise en compte de la diffusion interstitielle des phases mobiles. Pour cela, l'hypothèse selon laquelle les échanges solide – liquide sont identiques pour les phases colloïdales et particulières permet d'écrire directement :

$$[M]_{Ox_c}(z,t) = [M]_{Ox_p}(z,t) = [M]_{Ox}(z,t)$$

$(mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1}) \quad (mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1}) \quad (mol_M \cdot mol_{Ox}^{-1})$

## II. METHODE DE RESOLUTION

La résolution du modèle est effectuée avec une [méthode numérique explicite par différences finies](#). Le domaine de calcul correspond à une colonne sédimentaire de hauteur  $h$  (m), discrétisée par  $Ndz$  ( $= h / \Delta z$ ) couches élémentaires d'épaisseur  $\Delta z$  (m) (**Figure 4.5**).



**Figure 4.5 : Discrétisation verticale d'une colonne sédimentaire**

La période simulée  $T$  est représentée par  $Ndt$  ( $= T / \Delta t$ ) pas de temps  $\Delta t$ . Avec ces considérations, une variable  $A$ , associée à la couche  $idz$  à l'itération de temps  $idt$  est notée :  $A_{idz}^{idt}$ .

Pour toutes les espèces, le domaine est initialisé par les conditions initiales  $A_{idz}^0$  et la première section est associée aux conditions limites définies par  $A_0^{idt}$ .

Sur un pas de temps, le modèle de diffusion interstitielle est résolu en premier sur toute la colonne. Il fournit des solutions intermédiaires, notées  $*$ , à partir desquelles le modèle biogéochimique est ensuite résolu. Une fois, le calcul biogéochimique effectué, les modèles pour le pH et les ETM sont successivement résolus. Cette séquence est illustrée par la figure suivante (**Figure 4.6**).

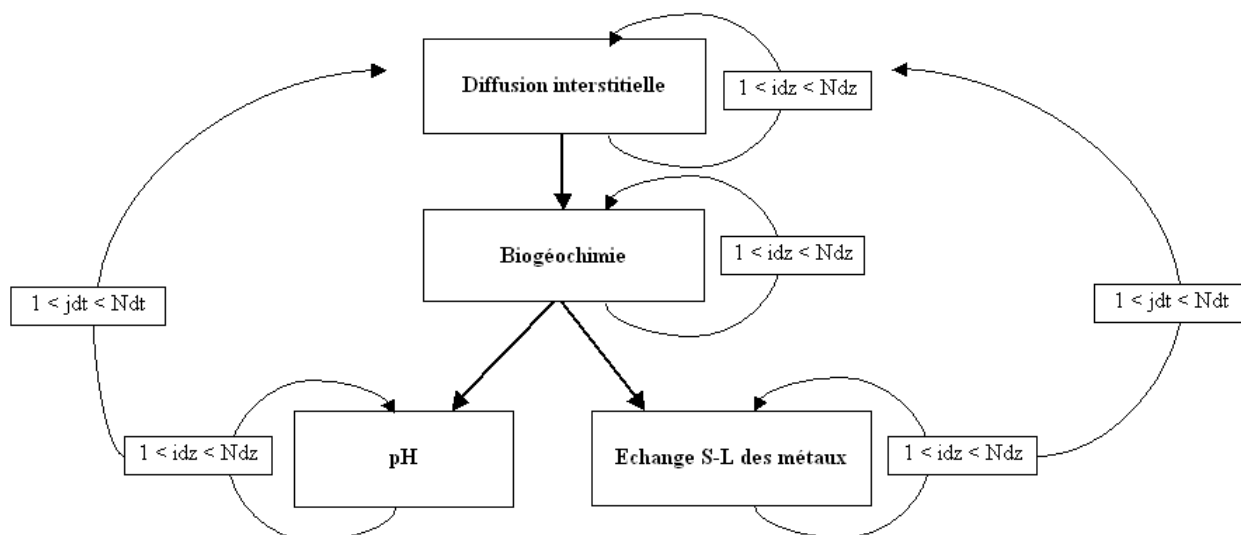


Figure 4. 6 : Principales étapes de la méthode de résolution

## II.1 Résolution du modèle de diffusion interstitielle

Sur un pas de temps, le modèle de diffusion interstitielle des phases mobiles des espèces biogéochimiques et des ETM (dissoute et colloïdale) est traité en premier sur toute la colonne. Il fournit les solutions intermédiaires notées (\*) et il est résolu avec le schéma explicite suivant :

$$[C]_{idz}^{idt*} = a \cdot [C]_{idz-1}^{idt-1} + c \cdot [C]_{idz}^{idt-1} + b \cdot [C]_{idz+1}^{idt-1}$$

Avec :

$$a = \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta z^2} \cdot (D_{sed\ idz} + D_{sed\ idz-1})$$

$$b = \frac{\Delta t}{2 \cdot \Delta z^2} \cdot (D_{sed\ idz} + D_{sed\ idz+1})$$

$$c = 1 - a - b$$

Les conditions limites aux première et dernière sections sont respectivement :

$$[C]_0^{idt} \text{ et } [C]_{Ndz}^{idt*} = a \cdot [C]_{Ndz-1}^{idt-1} + (1-a) \cdot [C]_{Ndz}^{idt-1}$$

### Cas particulier des ETM associés aux oxydes colloïdaux

Pour les ETM associées aux oxydes colloïdaux  $Ox_c$ , le modèle s'écrit :

$$n(z) \cdot \frac{\partial [M]_{Ox_c}(z,t) \cdot [Ox]_c(z,t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (D_{sed} \cdot n(z) \cdot \frac{\partial [M]_{Ox_c}(z,t) \cdot [Ox]_c(z,t)}{\partial z})$$

Avec :  $[Ox]_c(z,t) = [Fe(OH)_3]_c(z,t) + [MnO_2]_c(z,t)$

Pour ces variables, on résout directement la diffusion du produit :

$$[MOx]_c(z,t) = [M]_{Ox_c}(z,t) \cdot [Ox]_c(z,t)$$

Ayant par ailleurs, résolu la diffusion des oxydes colloïdaux  $[Fe(OH)_3]_c$  et  $[MnO_2]_c$ , on déduit :

$$[M]_{Ox_c idz}^{idt*} = \frac{[MOx]_{c idz}^{idt*}}{[Ox]_{c idz}^{idt*}}$$

Avec :  $[Ox]_{c idz}^{idt*} = [Fe(OH)_3]_{c idz}^{idt*} + [MnO_2]_{c idz}^{idt*}$

## II.2 Résolution du modèle biogéochimique

La résolution du modèle biogéochimique est basée, pour toutes les espèces, sur le schéma général suivant :

$$[C]_{idz}^{idt} = [C]_{idz}^{idt*} + \Delta t \cdot \sum_R \alpha(C, R) \cdot V_R^*$$

Avec:

$V_R^*$  : Vitesses de la réaction chimique R (mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)

$\alpha(C, R)$  : Coefficients stœchiométriques de l'espèce C dans la réaction R (-)

Pour les oxydes de fer et de manganèse, le modèle est appliqué aux concentrations totales données par :

$$\begin{aligned} [Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt*} &= [Fe(OH)_3]_{c idz}^{idt*} \cdot n_{idz} + [Fe(OH)_3]_{P idz}^{idt*} \cdot (1 - n_{idz}) \cdot \rho_{sed} \\ [MnO_2]_{T idz}^{idt*} &= [MnO_2]_{c idz}^{idt*} \cdot n_{idz} + [MnO_2]_{P idz}^{idt*} \cdot (1 - n_{idz}) \cdot \rho_{sed} \end{aligned}$$

Après la résolution, les concentrations des ces formes particulaire et colloïdales sont obtenues en admettant la conservation de leur ratio :

$$\begin{aligned} [Fe(OH)_3]_{c idz}^{idt} &= \frac{[Fe(OH)_3]_{c idz}^{idt*}}{[Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt*}} \cdot [Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt} \quad \text{et} \quad [Fe(OH)_3]_{P idz}^{idt} = \frac{[Fe(OH)_3]_{P idz}^{idt*}}{[Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt*}} \cdot [Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt} \\ [MnO_2]_{c idz}^{idt} &= \frac{[MnO_2]_{c idz}^{idt*}}{[MnO_2]_{T idz}^{idt*}} \cdot [MnO_2]_{T idz}^{idt} \quad \text{et} \quad [MnO_2]_{P idz}^{idt} = \frac{[MnO_2]_{P idz}^{idt*}}{[MnO_2]_{T idz}^{idt*}} \cdot [MnO_2]_{T idz}^{idt} \end{aligned}$$

## II.3 Résolution du modèle du pH

Sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, la détermination des concentrations en protons consiste à trouver le zéro de la fonction suivante :

$$F([H^+]_{D_{idz}}^{idt}) = [H^+]_{D_{idz}}^{idt} - \left[ \begin{aligned} & \frac{Kc_1 \cdot (2 \cdot Kc_2 + [H^+]_{D_{idz}}^{idt})}{[H^+]_{D_{idz}}^{idt^2} + Kc_1 \cdot [H^+]_{D_{idz}}^{idt} + Kc_1 \cdot Kc_2} \cdot [\Sigma CO_3]_{D_{idz}}^{idt} \\ & + \frac{Ks_1}{[H^+]_{D_{idz}}^{idt} + Ks_1} \cdot [\Sigma H_2S]_{D_{idz}}^{idt} + \frac{[H^+]_{D_{idz}}^{idt} + 2 \cdot Kp_2}{[H^+]_{D_{idz}}^{idt} + Kp_2} \cdot [\Sigma PO_4]_{D_{idz}}^{idt} \\ & + \frac{Ke}{[H^+]_{D_{idz}}^{idt}} - \frac{[H^+]_{D_{idz}}^{idt}}{[H^+]_{D_{idz}}^{idt} + Kn} \cdot [\Sigma NH_3]_{D_{idz}}^{idt} + E_{idz}^{idt} \end{aligned} \right]$$

Avec:  $E_{idz}^{idt} = -2 \cdot [Ca^{2+}]_{D_{idz}}^{idt} - 2 \cdot [Fe^{2+}]_{D_{idz}}^{idt} - 2 \cdot [Mn^{2+}]_{D_{idz}}^{idt} + 2 \cdot [SO_4^{2-}]_{D_{idz}}^{idt} + [NO_3^-]_{D_{idz}}^{idt} + [Cl^-]_{D_{idz}}^{idt}$

La solution est obtenue en appliquant la méthode itérative de Newton initialisée par :

$$[H^+]_{D_{idz}}^{idt,0} = [H^+]_{D_{idz}}^{idt*}$$

La fonction  $[H^+]_{D_{idz}}^{idt,k} = [H^+]_{D_{idz}}^{idt,k-1} - \frac{F([H^+]_{D_{idz}}^{idt,k-1})}{\frac{\partial F([H^+]_{D_{idz}}^{idt,k-1})}{\partial [H^+]_D}}$ , est ainsi itérée tant que  $F([H^+]_{D_{idz}}^{idt,k}) > \varepsilon$ .

La valeur retenue est la valeur obtenue lorsque cette dernière condition n'est plus vérifiée.

## II.4 Résolution du modèle des ETM

La résolution de ce modèle constitue la fin de la procédure sur un pas de temps. Il s'agit de déterminer le fractionnement entre les phases dissoute et particulaires des ETM. Pour cela, la résolution s'effectue de la manière suivante :

- 1- Calcul de la concentration totale en ETM du sédiment à partir des solutions intermédiaires obtenues après le calcul de la diffusion et de la biogéochimie.
- 2- Calcul de la fraction dissoute
- 3- Calcul des fractions particulaires
- 4 - Distribution des phases colloïdales et particulaires

### Calcul de la concentration totale en ETM du sédiment

La concentration totale en ETM est calculée à partir des résultats obtenus après les calculs biogéochimiques :

$$[M]_{T_{idz}}^{idt} = [M]_{D_{idz}}^{idt*} \cdot A_{idz}^{idt}$$

Avec :

$$A_{idz}^{idt} = \left( \begin{array}{l} n_{idz} \\ + Kd_M^{Ox} \cdot [Ox]_{idz}^{idt} \\ + Kd_M^{MOSulf} \cdot [MOSulf]_{idz}^{idt} \cdot (1 - n_{idz}) \cdot \rho_{sed} \\ + Kd_M^{Carb} \cdot [Carb]_{idz}^{idt} \cdot (1 - n_{idz}) \cdot \rho_{sed} \\ + Kd_M^{Arg} \cdot [Arg]_{idz}^{idt} \cdot (1 - n_{idz}) \cdot \rho_{sed} \end{array} \right)$$

Avec :

$$[Ox]_{idz}^{idt} = [Fe(OH)_3]_{T idz}^{idt} + [MnO_2]_{T idz}^{idt}$$

$$[M]_{Ox idz}^{idt} = \frac{[M]_{Ox_c idz}^{idt} \cdot [Ox]_{C idz}^{idt} \cdot n_{idz} + [M]_{Ox_p idz}^{idt} \cdot [Ox]_{P idz}^{idt} \cdot \rho_{mat} \cdot (1 - n_{idz})}{[Ox]_{idz}^{idt}}$$

$$[MOSulf]_{idz}^{idt} = [MOP]_{idz}^{idt} + [FeS]_{idz}^{idt} + [FeS_2]_{idz}^{idt}$$

$$[Carb]_{idz}^{idt} = [Calcite]_{idz}^{idt} + [FeCO_3]_{idz}^{idt} + [MnCO_3]_{idz}^{idt}$$

### Calcul de la fraction dissoute

Les concentrations en ETM dissous sont données par :  $[M]_{D idz}^{idt} = \frac{[M]_{T idz}^{idt}}{A_{idz}^{idt}}$

### Calcul des fractions particulières

Les différentes formes particulières des ETM s'écrivent :

$$[M]_{Ox idz}^{idt} = Kd_M^{Ox} \cdot [M]_{D idz}^{idt}$$

$$[M]_{MOSulf idz}^{idt} = Kd_M^{MOSulf} \cdot [M]_{D idz}^{idt}$$

$$[M]_{Carb idz}^{idt} = Kd_M^{Carb} \cdot [M]_{D idz}^{idt}$$

$$[M]_{Arg idz}^{idt} = Kd_M^{Arg} \cdot [M]_{D idz}^{idt}$$

### Distribution des fractions particulières et colloïdales

Pour préparer le calcul de diffusion du pas de temps suivant, il est nécessaire de distribuer les ETM en fonction de leurs phases colloïdales et particulières. Cela est directement donné par :

$$[M]_{Ox_c idz}^{idt} = [M]_{Ox_p idz}^{idt} = [M]_{Ox idz}^{idt}$$



### **III. APPLICATION DU MODELE**

Le modèle est appliqué afin de reproduire et analyser les profils analytiques. Pour cela, il est mis en œuvre par un code qui a été développé via un interfaçage entre Excel et des routines de calcul écrites en langage C++.

L'application consiste à caler les conditions initiales, les conditions aux limites, les paramètres cinétiques des réactions biogéochimiques et les coefficients de fractionnement solide – liquide des différentes phases particulières des ETM pour obtenir la meilleure corrélation entre les calculs et les données expérimentales.

#### **III.1 Hypothèse générale**

Les carottes sont supposées être suffisamment vieilles pour que l'on puisse admettre que les différentes distributions verticales correspondent à un état stationnaire. Avec ces considérations, les calculs sont effectués jusqu'à atteindre un état stationnaire et c'est cet état stationnaire qui est finalement comparé aux résultats expérimentaux.

#### **III.2 Paramètres de calcul**

Le domaine de calcul est verticalement discrétisé sur une hauteur de 10 cm avec un pas d'espace de 1 mm. Le pas de temps est ajusté pour assurer la stabilité numérique des calculs. En moyenne il est de l'ordre de 1 heure.

Compte tenu de l'hypothèse générale, la période simulée est déterminée de façon à obtenir l'état stationnaire de toutes les variables. Typiquement, cette condition est toujours obtenue pour une période annuelle.

#### **III.3 Conditions initiales et aux limites**

En toutes rigueurs, les conditions initiales et aux limites devraient reproduire la chronique des échanges (dépôt, érosion, diffusion...) entre le sédiment et la colonne d'eau. Comme ces informations ne sont pas disponibles dans le cadre de ces travaux, il est fait l'hypothèse d'un état d'équilibre à l'interface entre le sédiment et la colonne d'eau.

Avec la méthode de résolution, la détermination des conditions aux limites consiste à donner les valeurs des variables dans la première couche du domaine de calcul. Avec l'hypothèse précédente, ces valeurs sont supposées stationnaires et correspondent aux valeurs mesurées dans la première

couche des carottes (0 à 0,5 cm). Globalement, ces mesures sont très proches des conditions observées dans la colonne d'eau.

Pour ce qui concerne les conditions initiales, celles-ci ne sont pas disponibles. C'est pourquoi, toutes les variables sont initialisées sur tout le domaine de calcul avec la valeur de leur condition aux limites.

### III.4 Méthode de calage

La méthode de calage du modèle s'effectue dans l'ordre des étapes suivantes :

1. Calage des cinétiques des réactions biogéochimiques
2. Calage de la concentration en ions majeurs
3. Calage des coefficients de distribution solide – liquide des ETM

#### III.4.1 Calage des cinétiques des réactions primaires

Ces paramètres sont calés à partir de la partie haute des profils expérimentaux. Cet ajustement est effectué dans l'ordre de la séquence des étapes de dégradation de la matière organique établies par Froelich (1979) :

1.  $k_{Min}^{MOP}$  et  $k_{Li}^{O_2}$  à partir du profil d'oxygène.
2.  $k_{Li}^{NO_3^-}$  et  $k_{In,DEN}^{O_2}$  ( $k_{In,DEN}^{O_2} = k_{In,MOR}^{O_2} = k_{In,IOR}^{O_2} = k_{In,SR}^{O_2}$ ) à partir du profil des nitrates
3.  $k_{Li}^{MnO_2}$  et  $k_{In,MOR}^{NO_3^-}$  ( $k_{In,MOR}^{NO_3^-} = k_{In,IOR}^{NO_3^-} = k_{In,SR}^{NO_3^-}$ ) à partir du profil du manganèse dissous.
4.  $k_{Li}^{Fe(OH)_3}$  et  $k_{In,IOR}^{MO_2}$  ( $k_{In,IOR}^{MO_2} = k_{In,SR}^{MO_2}$ ) à partir du profil du fer dissous.
5.  $k_{Li}^{SO_4^-}$  et  $k_{In,SR}^{Fe(OH)_3}$  à partir du profil des sulfates.

#### III.4.2 Calage des cinétiques des réactions secondaires

A la suite des calages précédents, cette étape du calage consiste à étendre l'ajustement des calculs aux parties basses des profils expérimentaux. Cela consiste à ajuster les paramètres des réactions de précipitations de chaque espèce dissoute.

- $k_{MP}^+$  et  $k_{MP}^-$  : pour la précipitation/dissolution des carbonates de manganèse.
- $k_{ISP}^+$  et  $k_{ISP}^-$  : pour la précipitation/dissolution des monosulfures de fer
- $k_{IP}^+$  et  $k_{IP}^-$  : pour la précipitation/dissolution des carbonates de fer.
- $k_{CP}^+$  et  $k_{CP}^-$  : pour la précipitation/dissolution de la calcite.
- $k_{PP}$  : pour la précipitation de la pyrite.

Les cinétiques des réactions d'oxydations ne font pas l'objet de calage et sont directement attribuées aux valeurs données par Berg et al., 2003.

#### **III.4.3 Calage de la concentration en ions majeurs**

La concentration en ions majeurs IM est calée initialement de façon à retrouver le pH initial. Cette valeur restera constante pour la suite du calcul.

#### **III.4.4 Calage des coefficients de distributions solide – liquide des ETM**

Cette étape est effectuée en dernier et consiste à reproduire les variations des ETM le long de la colonne sédimentaire par calage des différents coefficients de distributions solide – liquide de façon à obtenir la meilleure corrélation entre les profils analytiques des différentes phases des ETM et les calculs.

En première approche, on suppose que ces coefficients de distributions restent constants le long de la colonne sédimentaire et que les variations des distributions dépendent d'abord des variations des phases porteuses.

En pratique, on cale ces coefficients dans l'ordre décroissant des contributions des phases porteuses donné par les résultats du protocole d'extraction séquentielle sur la répartition particulière du métal.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA DEUXIEME PARTIE

- Adler, M., Hensen, C., Wenzhofer, F., Pfeifer, K. and Schulz, H.D.** 2001. Modeling of calcite dissolution by oxic respiration in suprasooclinal deep-sea sediments. *Marine Geology*, **177**: 167-189.
- AFNOR NFX31-151** 1993. *Qualité des sols, sédiments, boues de station d'épuration - Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides.*
- Berg, P., Rysgaard, S. and Thamdrup, B.** 2003. Dynamic modelling of early diagenesis and nutrient cycling. A case study in an arctic marine sediment. *American Journal of Science*, **303**: 905-955.
- Berner, R.A.** (Ed), 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*, Mc Graw-Hill Book Company edn, 230 pp.
- Berner, R.A.** 1980. *Early diagenesis - A Theoretical Approach*. Princeton University Press Princeton, N.J., 241 pp.
- Boudreau, B.P.** 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation - Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments -*, Verlag Berlin Heidelberg New York, 414 pp.
- Boudreau, B.P.** 1999. Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, **22**: 227-251.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E.** 1995a. Comparison of pore water sampling technique for trace metals. *Water Research*, **29**: 2051-2054.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E.** 1995b. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water research*, **29**: 165-177.
- Canavan, R.W.** 2006. *Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in the sediments of Haringvliet Lake: response to salinization*, Universiteit Utrecht, 159 pp.
- Carignan, R.** 1984. Interstitial waters sampling by dialysis: methodological notes. *Limnology and oceanography*, **29**: 667-670.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schafer, J. and Blanc, G.** 2002. The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry*, **80**: 41-59.
- Colliex, C.** 1998. *La Microscopie électronique*. Collection Que sais-je? Presse Universitaire.
- Dionex** *Système de Chromatographie Ionique ICS-3000, manuel d'utilisation*. Version 1.0.
- Fanning, K.A. and Pilson, M.E.Q.** 1971. Interstitial silica and pH in marine sediments: Some effects of sampling procedures. *Science N.Y.*, **173**: 1228-1228.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, B. and Maynard, V.** 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075-1090.
- Funk, W., Dammann, V. and Donnevert, G.** 1995. *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. VCH, Weinheim.
- Garcia, H.E. and Gordon, L.I.** 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnology Oceanography*, **37**: 1307-1312.
- Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M.** 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, **21**: 451-467.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H. and Lacmann, R.** 1996a. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. *Journal of Crystal Growth*, **158**: 310-315.

- Gutjahr, A., Dabrinhaus, H. and Lacman, R.** 1996b. Studies of the growth and dissolution of CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth*, **158**: 293-309.
- Jahnke, R.A., Craven, D.B., McCorkle, D.C. and Reimers, C.E.** 1997. CaCO<sub>3</sub> dissolution in California continental margin sediments: the influence of organic matter remineralisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 3587-3604.
- Jobin-Yvon** 2000. *Manuel Utilisateur, Spectromètre ICP Version 3.0*. Jobin Yvon Emission HORIBA Groupe.
- Jourabchi, P., Van Cappellen, P. and Regnier, P.** 2005. Quantitative interpretation of pH distributions in aquatic sediments: a reaction-transport modeling approach. *American Journal of Science*, **305**: 919-956.
- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H. and Rowland, A.P.** 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *The Analyst*, **122**: 89R-100R.
- Le Gressus, C.** 1995. Microscope électronique à balayage. In: *Analyse et Caractérisation*. Techniques de l'Ingénieur.
- Levinson, R.** 2001. *More modern chemical techniques*. Royal Society of chemistry, 183 pp.
- Lucey, J.A., Vintro, L.L., Boust, D., Mirchell, P.I., Gouzy, A. and Bowden, L.** 2007. A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using sodium citrate to inhibit post-extraction resorption. *Journal of Environmental Radioactivity* 1-11.
- Mangelsdorf, P.C.J., Wilson, T.R.S. and Daniell, E.** 1969. Potassium enrichment in interstitial waters of recent marine sediments. *Science N.Y.*, **163**: 171-174.
- Miller, W.P., Martens, D.C. and Zelazny, L.W.** 1986. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Science Society of America*, **50**: 598-601.
- Monbet, P. and Coquery, M.** 2003. Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques. DRC-CHEN 2003-46822/03.0672, INERIS DRC-CHEN 2003-46822/03.0672.
- Petitjean, P., Henin, O. and Gruau, G.** 2004. *Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles - Intérêt, Principe, Mise en Œuvre et Précautions Opératoires*. Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°3.
- Quevauviller, P.** 1998a. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis II. Certified reference materials. *Trends in analytical chemistry*, **17**: 632-642.
- Quevauviller, P.** 1998b. Operationally defined extraction procedures for soils and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, **17**: 289-298.
- Quevauviller, P.** 2002. Operationally defined extraction procedure for soil and sediment analysis. Part3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in analytical chemistry*, **21**: 774-785.
- Rauret, G.** 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, **46**: 449-455.
- Redfield, A.C., B.H., K. and Richards, F.A.** 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The Sea 2* (Ed M.N. Hill), pp. 26-77. Wiley Interscience.
- Rickard, D.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**.
- Rickard, D.** 2006. The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 5779-5789.
- Rickard, D. and Luther III, G.W.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 135-147.
- Sens-Zanetto** 1998. *Etude des risques associés à la valorisation des déchets urbains: cas des métaux traces*. thèse de doctorat, Université Aix-Marseille 1, 203 pp.

- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.** 2001. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J. and Middelburg, J.J.** 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1019-1040.
- Soetaert, K., Hofmann, A.F., Middelburg, J.J., Meysman, F.J.R. and Greenwood, J.** 2007. The effect of biogeochemical processes on pH. *Marine chemistry*, **105**: 30-51.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M.** 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851.
- Tromp, T.K., Van Cappellen, P. and Key, R.M.** 1995. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1259-1284.
- Ure, A., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B.** 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**: 135-151.
- Van Cappellen, P. and Wang, Y.** 1997. Reactive transport modelling of redox chemistry in aquatic sediments: implications for trace metal distributions. *ACS Division of Environmental Chemistry*, **37**: 134-136.
- Wang, Y. and Van Cappellen, P.** 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2993-3014.
- Wijsman, J.W.M.** 2001. *Early diagenetic processes in northwestern Black Sea sediments*, Netherlands Institute of Ecology (University Groningen), Centre for Estuarine and Coastal Ecology, 121 pp.
- Wijsman, J.W.M., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J. and Soetaert, K.** 2002. A Model for Early Diagenetic Processes in Sediments of Continental Shelf of Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54**: 403-421.

---

# TROISIEME PARTIE

## APPLICATIONS A DES SEDIMENTS NATURELS



Carotte de sédiment (V. Devallois, 2006)

---

*« Allons jusqu'au bout de nos erreurs sinon nous ne saurons jamais pourquoi il ne fallait pas les commettre. »*

B. WERBER, L'Empire des Anges

# TROISIEME PARTIE

## APPLICATION A DES SEDIMENTS NATURELS

---

<b>CHAPITRE 5 : CARACTERISATIONS DES SEDIMENTS NATURELS PRELEVES DANS LA DURANCE ET LE RHONE .....</b>	<b>135</b>
<b>I. Description des sites de prélèvements.....</b>	<b>136</b>
<i>I.1 Beaumont de Pertuis .....</i>	<i>137</i>
<i>I.2 Mas-Thibert.....</i>	<i>137</i>
<i>I.3 Prise d'eau du canal Bas - Rhône - Languedoc (BRL).....</i>	<i>138</i>
<i>I.4 Aval de la retenue de Vallabrègues.....</i>	<i>138</i>
<b>II. Caractéristiques des eaux de surfaces.....</b>	<b>139</b>
<i>II.1 Paramètres physico-chimiques .....</i>	<i>139</i>
<i>II.2 Matière en suspension (MES) .....</i>	<i>140</i>
<i>II.3 Carbone dissous.....</i>	<i>140</i>
<i>II.4 Espèces ioniques .....</i>	<i>140</i>
<b>III. Caractéristiques sédimentaires .....</b>	<b>144</b>
<i>III.1 Distributions granulométriques.....</i>	<i>144</i>
<i>III.2 Profils de densité et de porosité.....</i>	<i>147</i>
<i>III.3 Caractérisation minérale.....</i>	<i>148</i>
<b>IV. Processus biogéochimiques dans le sédiment.....</b>	<b>153</b>
<i>IV.1 Variations des paramètres physico-chimiques.....</i>	<i>156</i>
IV.1.1 Oxygène dissous.....	156
IV.1.2 pH.....	158
IV.1.3 Potentiel redox ( $E_h$ ) .....	160
<i>IV.2 Variations des espèces chimiques .....</i>	<i>162</i>
IV.2.1 Carbone Particulaire .....	162
IV.2.2 Nitrates .....	164
IV.2.3 Fer et manganèse .....	167
IV.2.4 Sulfates .....	174
IV.2.5 Carbonates .....	176
IV.2.6 Les autres espèces dissoutes .....	178
<i>IV.3 Biais des biais analytiques en absence d'échantillonnage sous atmosphère inerte.....</i>	<i>186</i>
 <b>CHAPITRE 6 : COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES (Co, Cu, Ni, Pb et Zn) DANS LES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX.....</b>	 <b>188</b>
<b>I. Les ETM dans la colonne d'eau .....</b>	<b>189</b>
<i>I.1 Le fractionnement solide-liquide des métaux .....</i>	<i>189</i>
<i>I.2 Influence des colloïdes sur le transport des ETM .....</i>	<i>192</i>
<b>II. Mobilité des ETM dans la colonne sédimentaire .....</b>	<b>194</b>
<i>II.1 Cobalt et nickel .....</i>	<i>197</i>
II.1.1 Cobalt et nickel particulaire .....	197
II.1.2 Cobalt et nickel dissous.....	201
<i>II.2 Cuivre et Plomb .....</i>	<i>204</i>
II.2.1 Cuivre et plomb particulaire.....	204
II.2.2 Cuivre et plomb dissous .....	208
<i>II.3 Zinc .....</i>	<i>211</i>
II.3.1 Zinc particulaire .....	211
II.3.2 Zinc dissous .....	214
<b>III. Discussion.....</b>	<b>216</b>



---

# CHAPITRE 5

## CARACTERISATION DES SEDIMENTS PRELEVES DANS LA DURANCE ET LE RHONE

---

La méthodologie décrite lors des chapitres précédents a été appliquée à des sédiments naturels prélevés dans la Durance et le Rhône.

Au total, 9 campagnes de prélèvements ont été réalisées entre février 2007 et juin 2008. Dans le but de considérer un large éventail de conditions, les prélèvements ont été effectués sur quatre sites différents : un bras mort de la Durance, les berges du Rhône, l'entrée d'un canal, l'aval d'une retenue.

Pour ces différentes campagnes de prélèvement, ce chapitre présente les sites de prélèvements, les résultats d'analyse du protocole analytique et la mise en œuvre du modèle biogéochimique à partir des profils analytiques des paramètres physico-chimiques et des espèces chimiques le long de la colonne sédimentaire.

## I. DESCRIPTION DES SITES DE PRELEVEMENTS

Au total, 9 campagnes de prélèvements ont été réalisées (**Tableau 5.1**) entre février 2007 et juin 2008. Les prélèvements ont été effectués sur quatre sites présentant des caractéristiques différentes : 1) un bras mort de la Durance près de Beaumont de Pertuis, 2) la rive gauche du Rhône près de Mas Thibert en aval de Arles, 3) en aval de la retenue de Vallabrègues et 4) la prise d'eau du canal Bas Rhône Languedoc (BRL). En particulier, le site de Beaumont de Pertuis en Durance a fait l'objet de plusieurs campagnes afin de fournir des indications temporelles. Ces sites sont présentés dans ce qui suit.

Campagnes	Date	Lieu	Conditions
N°1	8 février 2007	Beaumont de Pertuis	Eau quasi stagnante
N°2	19 juillet 2007	Beaumont de Pertuis	Eau quasi stagnante
N°3	21 novembre 2007	Beaumont de Pertuis	Eau quasi stagnante
N°4	21 novembre 2007	BRL	Ecoulement lent
N°5	11 février 2008	Mas Thibert	Eau courante
N°6	11 février 2008	Barrage de Vallabrègues	Eau courante
N°7	13 mai 2008	Mas Thibert	Eau courante
N°8	13 mai 2008	BRL	Ecoulement lent
N°9	13 mai 2008	Beaumont de Pertuis	Eau quasi stagnante

**Tableau 5. 1 : Campagnes de prélèvement**



**Figure 5. 1: Localisation géographique des sites de prélèvements de sédiments**

## I.1 Beaumont de Pertuis

Ce site est situé en aval du Centre d'Etude de Cadarache, sur un bras mort de la Durance près de Beaumont de Pertuis (**Figure 5.1** et **Figure 5.2**). Il est caractérisé par une eau quasiment stagnante qui entraîne des conditions proches de l'eutrophisation notamment en été. Le sédiment est un mélange de sable et d'argile marqué par la présence de sulfures (couches noires visibles à l'œil nu) et de conditions anoxiques très réductrices. Proche du centre de Cadarache, ce site a servi à la mise au point du protocole expérimental et du modèle et a fait l'objet de quatre campagnes.



**Figure 5. 2 : Site de Beaumont de Pertuis**

## I.2 Mas-Thibert

Directement sur le bord du Rhône, ce site est facile d'accès, le lit y est très large. Il s'agit du bras du grand Rhône (**Figure 5.1** et **Figure 5.3**). Le site se présente sur une berge qui borde une portion rectiligne du fleuve. L'accès est facilité par une faible profondeur de l'eau en saison sèche. D'un point de vue qualitatif, les sédiments sont plutôt mixtes, présentant une fraction argileuse et une fraction sableuse fine. La situation du site en aval d'Arles proche de l'embouchure en mer, confère à l'eau une salinité non négligeable.



**Figure 5. 3: Site de Mas Thibert**

### **I.3 Prise d'eau du canal Bas - Rhône - Languedoc (BRL)**

Ce site est situé en amont d'Arles et en amont de la séparation du Rhône en deux bras (**Figure 5.1** et **Figure 5.4**). L'écoulement y est calme, propice au dépôt des particules fines. La zone est régulièrement draguée en raison d'une forte accumulation de matière. Le prélèvement est effectué en rive droite, la matière végétale est abondante sur les berges, signe d'un temps de résidence du sédiment suffisant long pour permettre le développement de végétaux. Les prélèvements et la manipulation des carottes de sédiments ont été difficiles du fait des propriétés fortement cohésives du sédiment.



**Figure 5. 4: Site de BRL**

### **I.4 Aval de la retenue de Vallabrègues**

Le site se situe sur la rive gauche du vieux Rhône 300 m en aval de la retenue de Vallabrègues et de la confluence du Rhône et du Gard (**Figure 5.1** et **Figure 5.5**). Il est marqué par une régulation contrôlée du débit et l'essentiel des dépôts est composé de sédiments grossiers. Les sédiments prélevés en ce site sont les moins cohésifs de toutes les campagnes.



**Figure 5. 5: Site de Vallabrègues**

## II. CARACTERISTIQUES DES EAUX DE SURFACES

Les paramètres physico-chimiques et les concentrations des espèces chimiques mesurées dans la colonne d'eau au cours des différentes campagnes de prélèvements sont reportées dans le tableau suivant (**Tableau 5.2**).

### II.1 Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques (température, conductivité, pH, potentiel redox et oxygène dissous) sont directement mesurés dans le lit du cours d'eau lors de chaque campagne.

- Température : elle montre un comportement classique sur tous les sites avec un maximum en juillet ( $\sim 20^{\circ}\text{C}$ ) et un minimum au mois de février ( $\sim 9^{\circ}\text{C}$ ).
- Conductivité : les valeurs mesurées varient entre 430 et 660  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Elles sont typiques de la conductivité observée dans les milieux d'eaux douces qui sont comprises entre 100 et 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Hébert and Légaré, 2000). Les valeurs les plus importantes ont été mesurées sur le site de Beaumont de Pertuis et reflètent que ce site est le plus minéralisé.
- pH : le pH varie d'environ 0,5 unité pH avec des valeurs comprises entre 7,8 et 8,35. La plupart des eaux des rivières ont leur pH compris entre 6,5 et 8,5 (Sigg et al., 2001). Ces valeurs indiquent un milieu légèrement basique avec une basicité légèrement plus importante pour les sites du Rhône probablement liée à la présence plus importante de carbonates.
- Potentiel redox : le potentiel redox mesuré sur les sites du Rhône montre un milieu oxydant avec des valeurs variant entre 160 et 260 mV alors que pour le site de Beaumont de Pertuis, les valeurs plus faibles (entre 60 et 90 mV) montrent un milieu peu oxydant. Les valeurs de potentiel redox les plus importantes ont été mesurées sur le site de BRL.
- Oxygène dissous : les mesures en oxygène dissous sont cohérentes avec les mesures de potentiel redox. Pour les sites du Rhône, les concentrations en oxygène dissous varient entre 7,50 et 9,50  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , montrant un milieu oxique. Pour le site de Beaumont de Pertuis, elles sont inférieures à 5  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , montrant un milieu peu oxique.

## II.2 Matière en suspension (MES)

Les concentrations en matière en suspension (MES) ont des valeurs comprises entre 14 et 24 mg.l<sup>-1</sup> pour les sites du Rhône et elles sont de l'ordre de 2mg.l<sup>-1</sup> pour le site de Beaumont de Pertuis. Ces valeurs sont cohérentes avec la gamme qui est généralement observées dans les rivières, à savoir entre 2 et 53 mg.l<sup>-1</sup> (Hébert et Légaré, 2000). La différence entre les sites du Rhône et celui de Beaumont de Pertuis s'explique à partir des conditions d'écoulements. Plus l'écoulement est faible, plus la charge en suspension est petite.

## II.3 Carbone dissous

- Carbone organique dissous (COD) : La plus grande partie du carbone organique des eaux naturelles est composée de substances humiques et de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que de substances organiques provenant de divers effluents urbains ou industriels. Cette mesure permet donc de suivre l'évolution d'une pollution organique dans les milieux aquatiques.

Les valeurs mesurées dans la colonne d'eau des différents sites varient entre 1,3 et 15 mg/l.

Dans les eaux naturelles, les concentrations en COD sont très variables (Petitjean et al., 2004). Les teneurs les plus basses sont trouvées dans l'eau de mer (0,5 mg/l). Les concentrations les plus élevées sont rencontrées dans l'eau des horizons organiques du sol (Horizon O), avec des maximums dans les eaux de tourbières et/ou de marais (parfois > 100 mg/l). Les eaux des fleuves et des rivières présentent des concentrations intermédiaires, allant de 1 à 30 mg/l, les valeurs les plus élevées étant observées lors des épisodes de crue et/ou lors des forts débits d'hiver, lorsque les circulations de l'eau sont déviées vers les horizons organiques superficiels des sols (Kalbitz et al., 2000). Les valeurs mesurées sur les sites de prélèvements se situent bien dans cette gamme.

- Carbone inorganique dissous (CID) : Le carbone inorganique dissous représente principalement les carbonates présents dans l'eau. Les valeurs mesurées varient entre 27 et 37 mg.l<sup>-1</sup>. En général, Les concentrations moyennes dans les eaux de rivières sont inférieures à 50 mg.l<sup>-1</sup> pour les carbonates et à 500 mg.l<sup>-1</sup> pour les hydrogénocarbonates (**Tableau 5.3**).

## II.4 Espèces ioniques

Les espèces ioniques sont mesurées par HPIC (chlorures, nitrates, sulfates phosphates) et ICP-AES (manganèse et fer dissous) sur un échantillon de colonne d'eau prélevé dans le lit du cours d'eau.

- Nitrates : Les valeurs mesurées dans les eaux de surface des sites de prélèvements varient entre 1,4 et 17,56 mg.l<sup>-1</sup>.

Un excédent de nitrates constitue l'une des causes majeures de la dégradation des eaux naturelles à long terme. Des valeurs de concentrations supérieures à 10 mg.l<sup>-1</sup> peuvent être le signe d'une influence anthropique (IFEN, 2004) et c'est à partir d'une concentration de 1 mg/l dans les eaux de rivière ou de lacs que le risque d'eutrophisation peut se déclencher, en commençant par les eaux stagnantes (lacs, réservoirs) (IFEN, 2006). Dans les eaux en zone de culture intensive, les concentrations de nitrates peuvent atteindre jusqu'à 50 mg.l<sup>-1</sup> et plus (**Tableau 5.3**).

- Sulfates : Les concentrations en sulfates mesurées sur nos sites de prélèvements varient entre 30 et 80 mg.l<sup>-1</sup>. Dans les eaux des rivières, les concentrations mesurées sont généralement inférieures à 300 mg.l<sup>-1</sup> (**Tableau 5.3**).

- Phosphates : Les phosphates proviennent essentiellement des activités domestiques, mais également des industries et de l'agriculture via le lessivage des sols. L'excès en phosphates est responsable de l'eutrophisation des eaux douces de surface. Les concentrations en phosphate sont en dessous de la limite de détection de l'HPIC (< 0,5 mg.l<sup>-1</sup>).

- Chlorures : Les valeurs mesurées sur nos sites de prélèvements varient entre 12 et 32 mg.l<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont supérieures à celles mesurées dans les zones humides mais restent très inférieures à celles mesurées dans les zones arides **Tableau 5.3**).

- Fer dissous : Les valeurs mesurées sur nos sites de prélèvements varient entre 0,011 et 0,17 mg.l<sup>-1</sup>. Dans les eaux bien aérées, les concentrations mesurées sont généralement inférieures à 0,5 mg.l<sup>-1</sup> (**Tableau 5.3**).

- Manganèse dissous : Les valeurs mesurées sur nos sites de prélèvements varient entre 1,36 et 14,7 µg/l. Dans les eaux des rivières, les concentrations mesurées sont généralement inférieures à 0,2 mg.l<sup>-1</sup> (**Tableau 5.3**).

	Campagne N°1 Beaumont de Pertuis Février 2007	Campagne N°2 Beaumont de Pertuis Juillet 2007	Campagne N°3 Beaumont de Pertuis Novembre 2007	Campagne N°4 BRL Novembre 2007	Campagne N°5 Mas Thibert Février 2008	Campagne N°6 Vallabrègues Février 2008	Campagne N°7 Mas Thibert Mai 2008	Campagne N°8 BRL Mai 2008	Campagne N°9 Beaumont de Pertuis Mai 2008
<b>Paramètres physico-chimiques</b>									
Température (°C)	11,2	20,1	13,8	9,6	9,5	9,7	18,8	18,9	19,5
pH	7,84	8,05	7,95	7,89	8,17	8,32	8,12	8,09	7,95
Eh (mV)	81	88	85	258	287	277	274	272	56
O <sub>2</sub> dissous (mg/l)	4,58	4,97	3,84	7,38	9,47	8,98	8,25	8,09	3,23
Conductivité (µS/cm)	610	580	660	442	431	386	415	391	567
MES (mg/l)	4,15	~2,2	2,168	14,2	22	19	24	17,8	4,8
CT dissous (mg/l)	39,9	42,19	51,98	37,49	34,94	30,72	34,4	32,23	N.D.
CIT dissous (mg/l)	35,28	38,07	37,85	27,75	33,64	28,83	31,64	29,73	N.D.
COT dissous (mg/l)	4,62	4,12	15,13	9,74	1,31	1,89	2,76	2,5	N.D.
Sulfate (mg/l)	30,42	82,45	79,46	38,30	82,34	31,07	41,65	41,60	N.D.
Nitrate (mg/l)	4,55	4,10	1,46	5,34	17,56	4,61	11,82	12,08	N.D.
Phosphate (mg/l)	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Chlore (mg/l)	24,87	22,74	22,88	31,07	46,22	12,61	20,45	14,87	N.D.
Fe dissous (mg/l)	0,03	0,05	0,17	0,01	0,03	0,03	0,05	0,02	N.D.
Mn dissous (mg/l)	2,22.10 <sup>-3</sup>	1,36.10 <sup>-3</sup>	1,21.10 <sup>-3</sup>	5,75.10 <sup>-5</sup>	6,13.10 <sup>-3</sup>	14,69.10 <sup>-3</sup>	7,23.10 <sup>-3</sup>	5,97.10 <sup>-3</sup>	N.D.

Tableau 5. 2 : Caractéristiques des eaux de surface des sites de prélèvements



Composés	Sources naturelles	Concentrations dans les eaux naturelles	Concentrations mesurées
<b>Sodium</b>	Provient pour partie du milieu marin (précipitation), des niveaux d'évaporites (NaCl) et de l'altération ou de phénomènes d'échanges avec des minéraux silicatés (Feldspaths (albite), argiles).	En général < 200 mg.l <sup>-1</sup> ; environ 10 g/l dans l'eau de mer; ~ 25 g.l <sup>-1</sup> dans les saumures.	N.D.
<b>Calcium</b>	Calcium des sols et des roches (constituant majeur des roches carbonatées (calcite, aragonite, dolomite), du gypse et présent dans un grand très grand nombre de minéraux silicatés: amphiboles, feldspaths, pyroxènes, argiles).	En général < 100 mg.l <sup>-1</sup> mais les saumures en contiennent jusqu'à 75 g.l <sup>-1</sup> .	N.D.
<b>Magnésium</b>	Origine marine en premier lieu (pluie), carbonates de magnésium (magnésite, dolomite), du gypse et présent dans un très grand nombre de minéraux silicatés (amphiboles, feldspaths, pyroxènes, argiles).	En général < 50 mg.l <sup>-1</sup> ; environ 1 g.l <sup>-1</sup> dans les océans; les saumures peuvent en contenir jusqu'à 57 g.l <sup>-1</sup> .	N.D.
<b>Potassium</b>	Feldspaths (orthoclase, microcline), feldspathoïdes, micas, argiles + eau de pluie (origine marine).	En général < 10mg.l <sup>-1</sup> , jusqu'à 100 mg.l <sup>-1</sup> dans les sources chaudes et 25 mg.l <sup>-1</sup> dans les saumures.	N.D.
<b>Hydrogencarbonates</b>	Roches carbonatées (calcaire, dolomie).	En général < 500 mg.l <sup>-1</sup> mais peut dépasser 1g/l dans les eaux fortement chargées en CO <sub>2</sub> .	27 – 37 mg.l <sup>-1</sup>
<b>Carbonates</b>	Roches carbonatées (calcaire, dolomie).	En général < 10 mg.l <sup>-1</sup> , mais peut dépasser 50 mg.l <sup>-1</sup> dans les eaux fortement chargées en sodium.	
<b>Chlorures</b>	Entraîné avec le sodium sous forme de microcristaux dans les embruns marins, à partir des évaporites (NaCl et KCl) et à partir de nombreux minéraux silicatés soumis à l'altération. Certains chlorures proviennent d'eaux marines fossiles (anciens biseaux salés) ou d'eaux libérées lors des processus magmatiques.	En général < 10 mg.l <sup>-1</sup> selon la proximité de la zone littorale dans les zones humides; jusqu'à 1g.l <sup>-1</sup> dans les régions arides; environ 19,3 g.l <sup>-1</sup> dans l'eau de mer et jusqu'à 200mg.l <sup>-1</sup> dans les saumures.	12 – 32 mg.l <sup>-1</sup>
<b>Fluorures</b>	Apatite et fluorite de manière prépondérante et à partir de minéraux silicatés, amphiboles (hornblende), micas.	En général < 10 mg.l <sup>-1</sup> , mais jusqu'à 1,6 g.l <sup>-1</sup> dans les saumures.	N.D.
<b>Nitrate</b>	Oxydation de l'azote atmosphérique mais s'y ajoutent et constitue même la fraction prédominante les azotes issus de la minéralisation de l'azote organique naturel (horizon humifère du sol) et apports azotés provenant des engrais chimiques et organiques.	En l'absence de dénitrification naturelle < 5 mg.l <sup>-1</sup> sous forêt, 10 mg.l <sup>-1</sup> sous prairies avec pâtures extensive, 50 mg.l <sup>-1</sup> ou plus en zone de culture intensive.	1,4 – 17,56 mg.l <sup>-1</sup>
<b>Sulfates</b>	Gypse, anhydrite et oxydation des sulfures.	En général < 300 mg.l <sup>-1</sup> , excepté dans les effluents acides miniers; jusqu'à 200 mg.l <sup>-1</sup> dans les saumures et 1,5 g.l <sup>-1</sup> dans les eaux sulfatées.	30 – 80 mg.l <sup>-1</sup>
<b>Silicates</b>	Les minéraux silicatés représentent 86% des roches sédimentaires et plus de 90% des roches de socles: feldspaths, minéraux ferromagnésiens et argiles, silice amorphe, chert et opales.	De 1 à 30 mg.l <sup>-1</sup> en général mais on peut avoir des teneurs de 100 mg.l <sup>-1</sup> et jusqu'à 4 g.l <sup>-1</sup> dans les saumures.	N.D.
<b>Fer</b>	D'abord à partir des minéraux du fer sulfures et oxydes et hydroxydes puis par altération des amphiboles, micas ferromagnésiens. La solubilisation du fer dans les eaux souterraines résulte des variations des conditions redox dans les aquifères.	En général < 0,5 mg.l <sup>-1</sup> dans les eaux bien aérées; eaux souterraines à pH < 8 peuvent en contenir jusqu'à 10 mg.l <sup>-1</sup> .	0,011 – 0,17 mg.l <sup>-1</sup>
<b>Manganèse</b>	Provient essentiellement des oxydes et hydroxydes présents à l'état de minéraux dans les roches, des carbonates (rhodocrosite, ankérite) et de la libération par altération à partir de la tourmaline l'épidote grenat.	En général < 0,2 mg.l <sup>-1</sup> ; eaux souterraines jusqu'à 10 mg.l <sup>-1</sup> .	0,001 – 0,015 mg.l <sup>-1</sup>

**Tableau 5. 3 : Origines et teneurs de quelques composés naturels dans les eaux souterraines (Alcayde et al., 2008)**

### III. CARACTERISTIQUES SEDIMENTAIRES

#### III.1 Distributions granulométriques

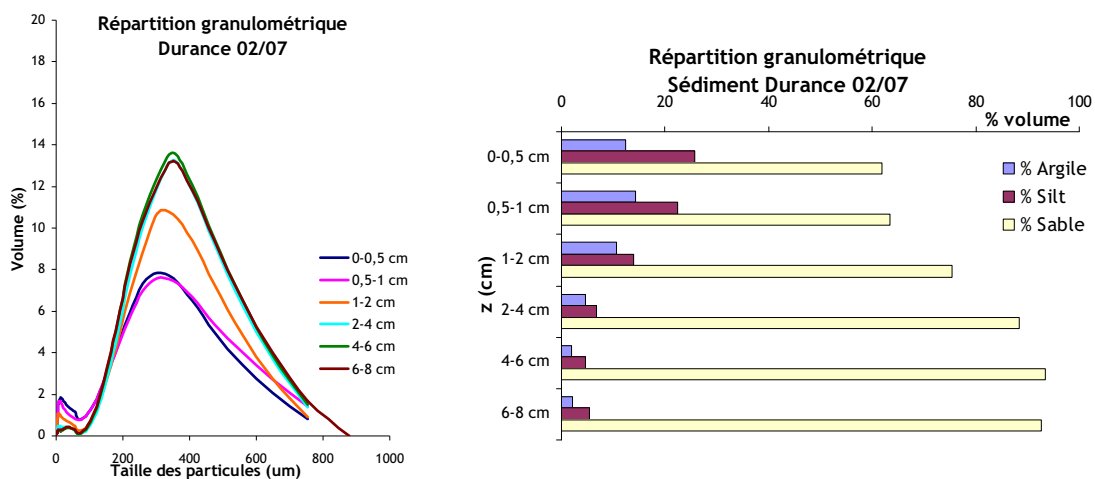
Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 4, la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs tailles est déterminée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer S de Malvern. Le résultat nous indique la proportion volumique (c'est-à-dire la répartition des sphères équivalentes qui occupe un même volume dans l'échantillon considéré) en particules en fonction de leur taille, en supposant, pour cela que les particules sont sphériques.

Afin de mieux exploiter les résultats obtenus, nous avons réparti la taille des particules en trois groupes :

- les particules sableuses ou grossières pour lesquelles le diamètre est supérieur à 64  $\mu\text{m}$ .
- les silts dont le diamètre est compris entre 5 et 64  $\mu\text{m}$ .
- les argiles (au sens granulométrique) ou fine dont le diamètre est inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .

#### Beaumont de Pertuis

Les distributions granulométriques montrent que le sédiment est constitué d'un mélange dominé par les grains les plus grossiers ( $> 64 \mu\text{m}$ ) (**Figure 5.6**). Si le prélèvement de novembre 2007 présente un profil vertical homogène de ces distributions, ce n'est pas le cas des campagnes de février et juillet 2007 où l'on observe que le sédiment devient plus grossier avec la profondeur.



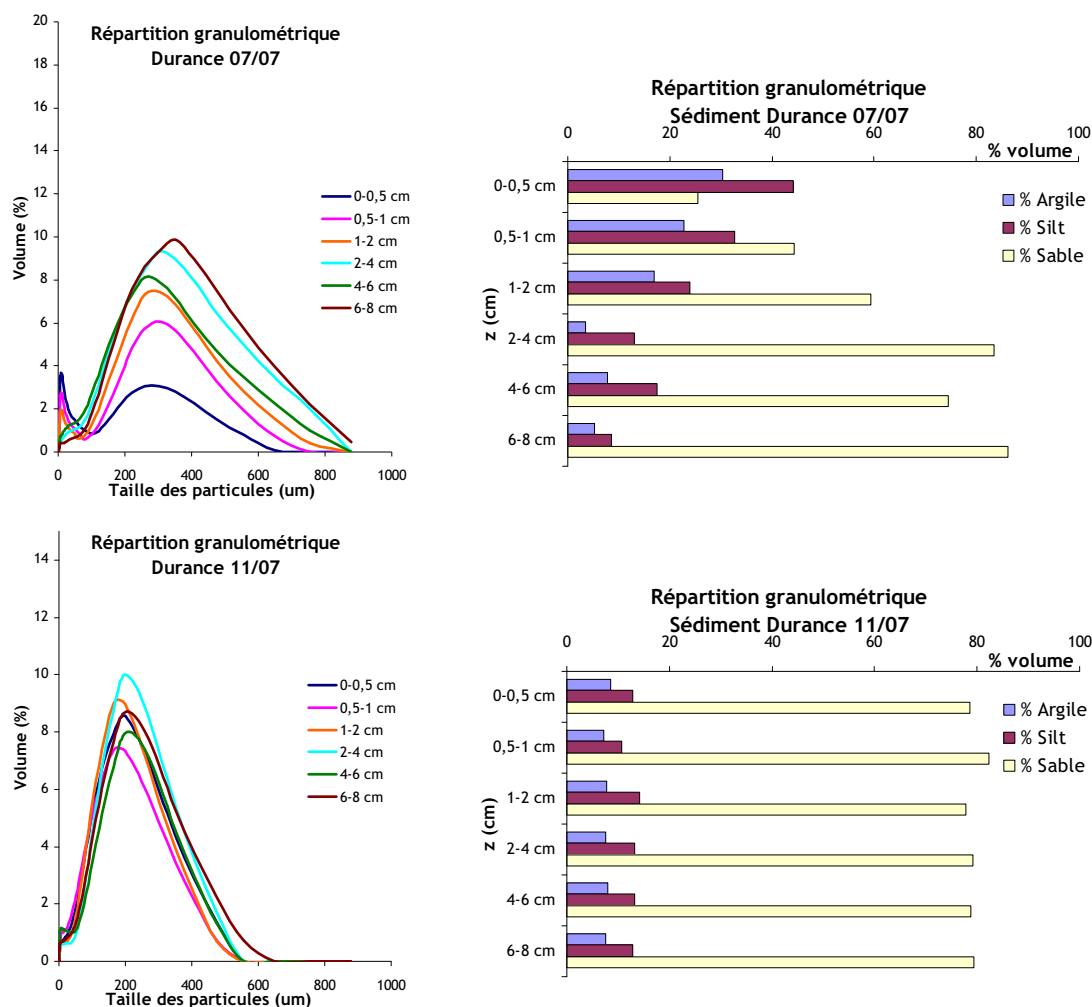


Figure 5. 6 : Répartition granulométrique pour le site de Beaumont de Pertuis.

### Mas Thibert

Les distributions granulométriques montrent que les sédiments de Mas-Thibert sont mixtes (**Figure 5.7**). Cette répartition n'est pas homogène le long de colonne sédimentaire. Les premiers centimètres sont dominés par les grains de taille inférieure à 64  $\mu\text{m}$  ( $\sim 45\%$  de silt et  $\sim 20\%$  d'argile) alors que, ce sont les grains de taille supérieure à 64  $\mu\text{m}$  ( $\sim 60\%$ ) qui deviennent prépondérants entre 1 et 6 cm.

Contrairement au site de Beaumont de Pertuis, nous n'observons pas de variations dans les distributions granulométriques entre les campagnes de février 2008 et mai 2008 ; c'est pourquoi nous avons présenté les résultats que d'une seule de ces campagnes.

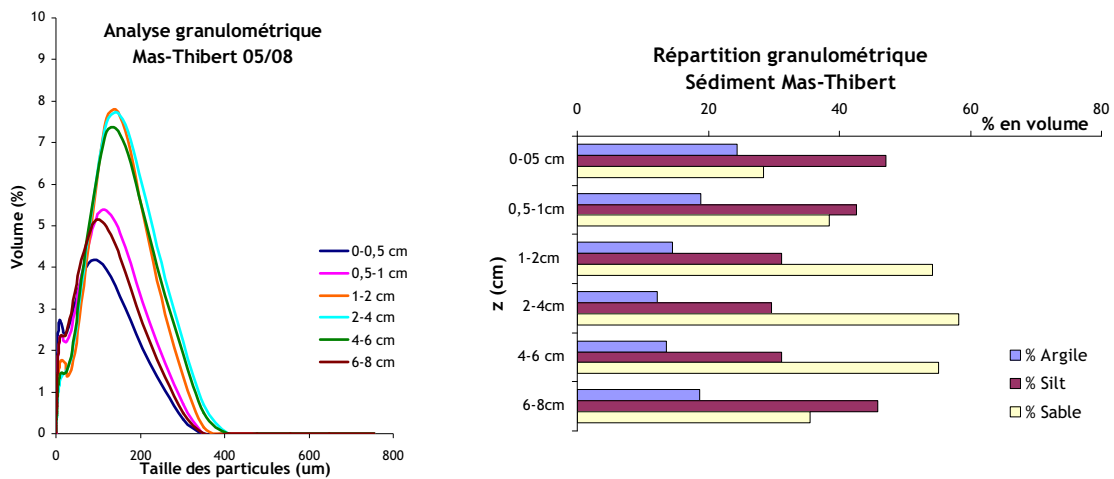


Figure 5. 7 : Répartition granulométrique pour le site de Mas-Thibert au cours de la campagne de mai 2008.

### BRL

Les distributions granulométriques révèlent que les sédiments de BRL sont fins (**Figure 5.8**). En effet, ceux-ci sont, à plus de 80% en volume, composés de particules de taille inférieure à 80 µm : 35% d’argiles et 55% de silt. Cette répartition est relativement homogène sur toute la carotte de sédiment.

Comme pour le site de Mas Thibert, nous n’observons pas de variations dans les distributions granulométriques entre les campagnes de novembre 2007 et mai 2008 ; c’est pourquoi nous présentons ci-dessous les résultats d’une seule de ces campagnes.

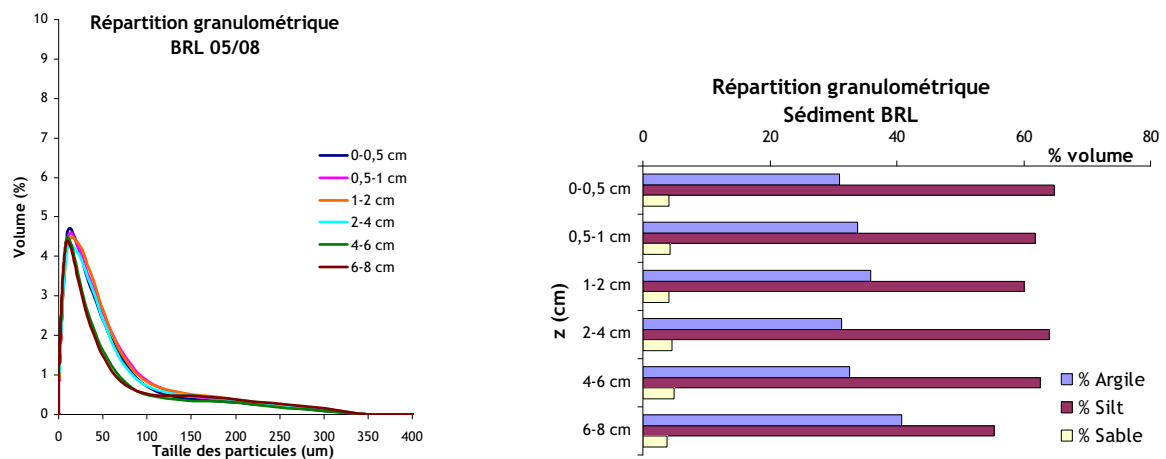


Figure 5. 8 : Répartition granulométrique pour le site de BRL au cours de la campagne de mai 2008.

### Vallabrègues

Les analyses granulométrique montrent que les sédiments de ce site sont constitués à 80% de grains de tailles supérieures à 64 µm (**Figure 5.9**) et cette distribution est homogène sur toute la colonne sédimentaire.

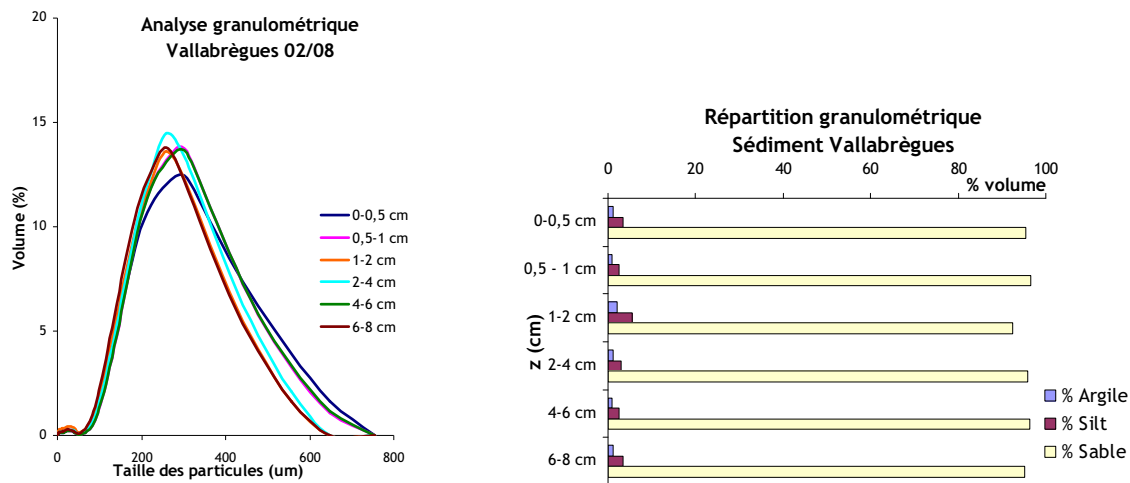


Figure 5. 9 : Répartition granulométrique pour le site de Vallabrègues.

### III.2 Profils de densité et de porosité

Quelque soit la campagne et le site de prélèvement, les profils de densité montrent que la densité de la matière sèche des sédiments varie autour d'une valeur moyenne comprise entre 2,29 et 3,01 g.cm<sup>-3</sup> (Figure 5.10). Cela est conforme avec les valeurs de la littérature qui donne une valeur moyenne de 2,67 g.cm<sup>-3</sup> (Boudreau, 1997). La technique de mesure ne présente pas une sensibilité suffisante pour différencier les sites de prélèvement.

Pour les calculs de porosité, c'est la valeur moyenne de chaque carotte qui sera considérée car les données expérimentales montrent que les variations verticales de densité sont négligeables.

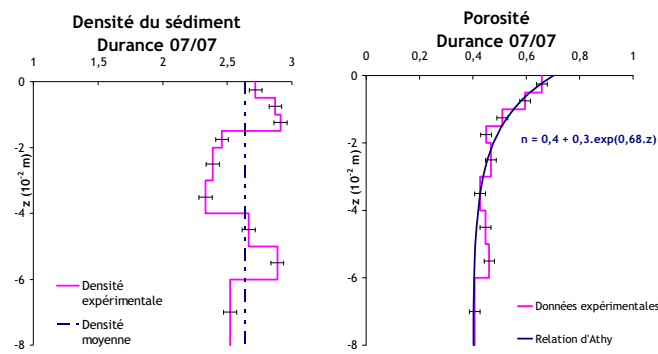
Les profils de porosité expérimentaux (Figure 5.10) permettent de caler la relation d'Athy :

$$n(z) = n_{\infty} + (n_0 - n_{\infty}) \cdot e^{-\tau \cdot z}$$

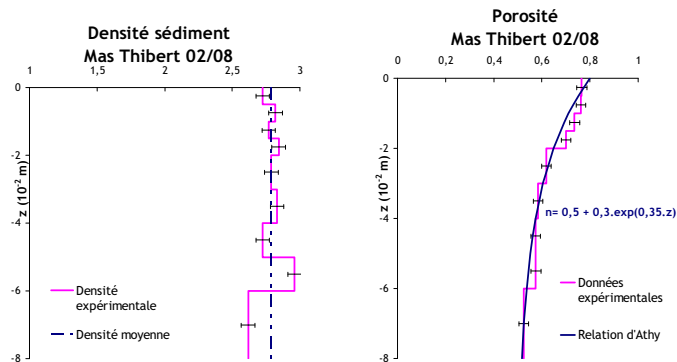
Les paramètres calés sont proches de ceux utilisés par les autres auteurs (Tableau 5.4).

Paramètres calés	Beaumont de Pertuis	Mas-Thibert	BRL	Vallabrègues	Valeurs littérature
$n_0$	0,7	0,8	0,75	0,75	0,89 (Canavan, 2006) 0,7 - 0,8 (Ternat, 2007)
$n_{\infty}$	0,40	0,45	0,50	0,65	0,45 - 0,7 (Ternat, 2007)
$\tau$ (cm <sup>-1</sup> )	0,68	0,25	0,80	0,4	0,2 (Canavan, 2006) 0,5 - 2 (Ternat, 2007)

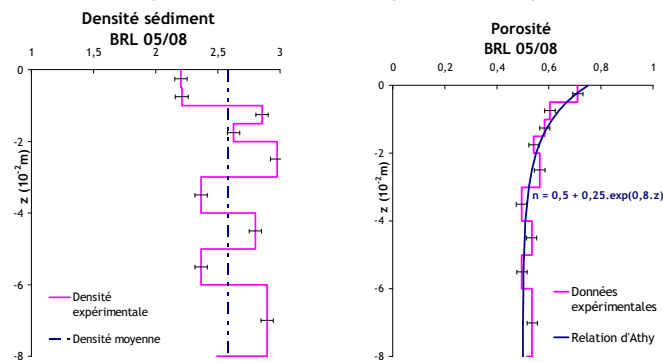
Tableau 5. 4 : Calage des paramètres de la relation d'Athy.



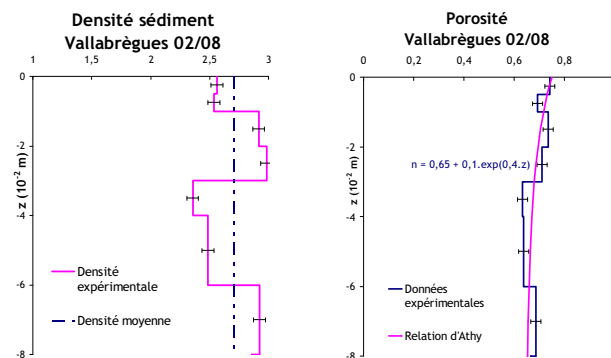
a) Site de Beaumont de Pertuis (Juillet 2007)



b) Site de Mas Thibert (Février 2008)



c) Site de BRL (Mai 2008)



d) Site de Vallabrègues (Février 2008)

Figure 5. 10 : Profils de densité et de porosité pour les différents sites de prélèvements.

### III.3 Caractérisation minérale

La caractérisation minérale des sédiments a été effectuée par des observations au Microscope Electronique à Balayage couplées à des analyses semi quantitatives RX. Il n'est pas possible d'observer les ETM sur les différentes phases porteuses, du fait qu'ils ne sont pas en quantité

suffisante pour être détectés mais il est cependant possible d'obtenir des informations sur les phases porteuses des ETM, ainsi que sur la présence de sulfures ou d'oxydes. De plus, les analyses semi quantitatives par RX permettent d'évaluer les éléments constitutifs du sédiment.

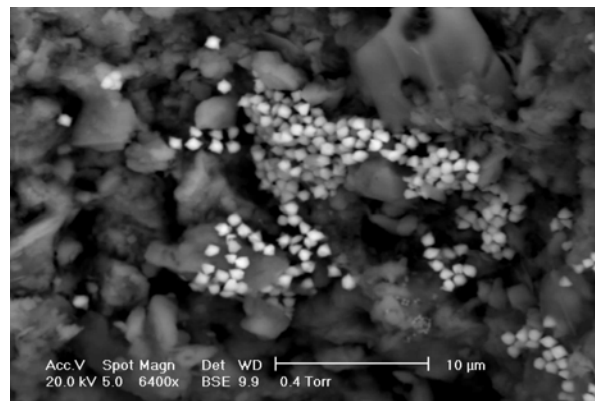
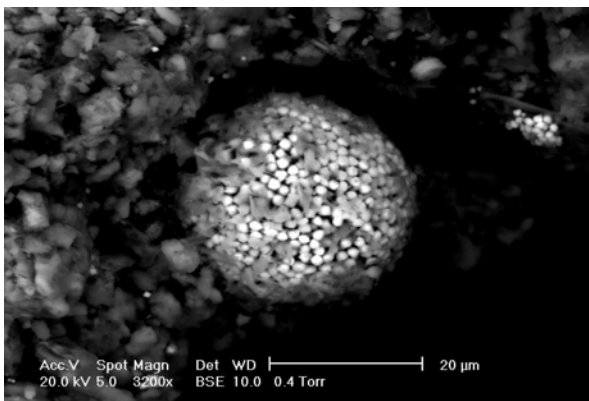
Ces observations ont montré l'hétérogénéité des sédiments prélevés, tant par la nature que par la taille et la forme de ces grains.

#### Beaumont de Pertuis :

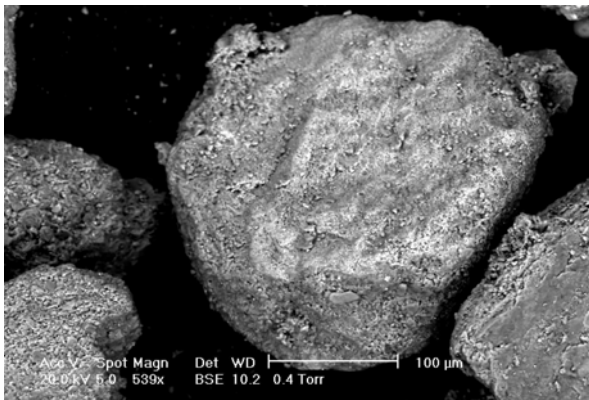
Sur ce site, l'observation au MEB a montré la présence d'agrégats de pyrite framboïdale (**Figure 5.11a**). Ces agrégats d'environ 10 à 15 µm de diamètre sont composés de grains cubiques d'environ 1 µm de côté. Ce type de pyrite est très fréquent dans les systèmes anoxiques, décelable à l'œil nu par la couleur noire du sédiment.

La présence de grains de quartz a été également mise en évidence. Ils se présentent principalement sous formes des grains anguleux et fracturés en surface (**Figure 5.11c**).

Les carbonates ont pu être observés sous formes de fragment calcaire fin ou micritique et, dans une moindre mesure, sous forme de calcite (**Figure 5.11b**).



a) Framboïde de pyrite observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Beaumont de Pertuis.



b) Grain de calcite observée au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Beaumont de Pertuis.



c) Grain de quartz observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Beaumont de Pertuis.

**Figure 5. 11 : Observations au MEB des grains de sédiments de Beaumont de Pertuis**

L'analyse semi quantitative permet de déceler les différents éléments constitutifs du sédiment.

Éléments	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
% massique	5,81	49,94	0,52	3,33	12,72	1,23	0,98	17,04	3,03

Tableau 5. 5 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Beaumont de Pertuis obtenues par analyse RX sur 5 grains.

La présence de fer et de soufre avec un rapport 1/3 confirme la présence de pyrite.

La présence de calcium en quantité importante met en évidence la présence de calcite et de phases carbonatées dérivées.

### Mas Thibert

Sur ce site, l'observation au MEB a montré la présence de grains de quartz (**Figure 5.12a**).

Les carbonates ont pu être observés sous formes de fragment calcaire fin ou micritique et, dans une moindre mesure, sous forme de calcite (**Figure 5.12b**).

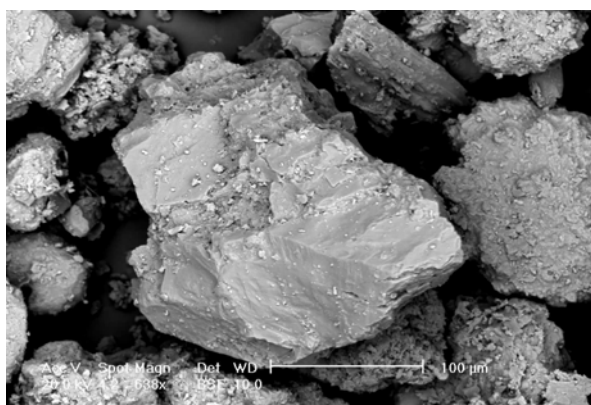
Des grains beaucoup plus fins, avec une structure et un assemblage en feuillets caractéristiques des minéraux argileux ont été également observés (**Figure 5.12c**).

Éléments	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Na
% massique	6,36	35,33	1,34	8,17	29,85	2,33	9,90	6,46	0,25

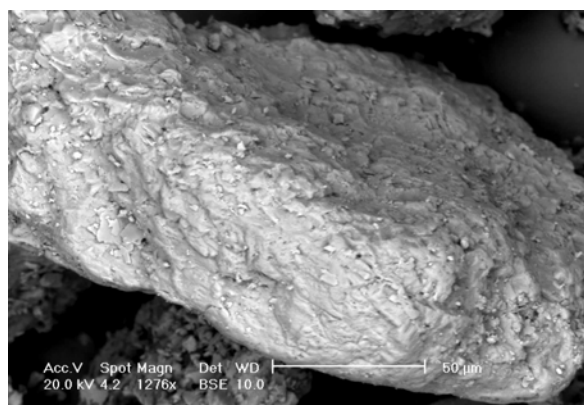
Tableau 5. 6 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Mas Thibert obtenues par analyse RX sur 5 grains.

L'analyse semi quantitative montre de fortes teneurs en Si, Al, Mg et K, confirmant la mise en évidence de phases minérales argileuses ; celle de calcium et carbone la présence de calcite et de phases carbonatées dérivées (**Tableau 5.6**).

La présence de fer avec un pourcentage plus important que celui observé sur le site de Beaumont de Pertuis, et l'absence de soufre, suggèrent la présence potentielle d'oxydes de fer, au détriment de la pyrite.

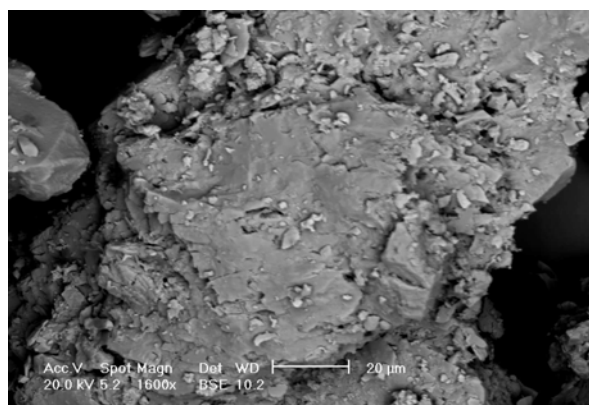


a) Quartz observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Mas Thibert.



b) Calcaires observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Mas Thibert.





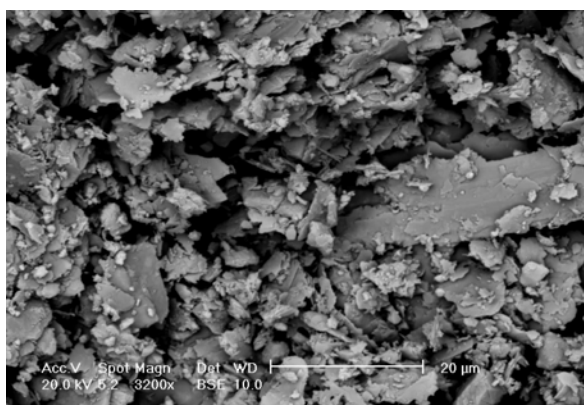
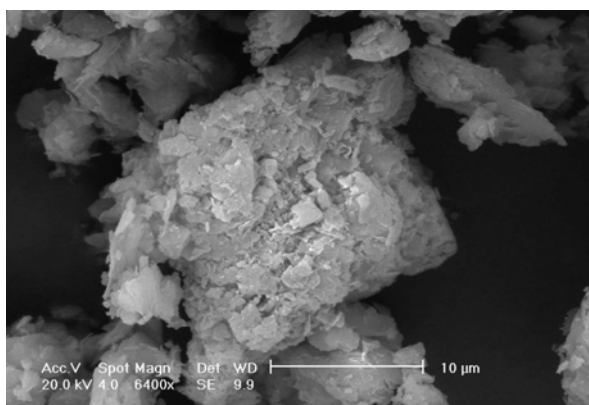
c) Minéraux argileux observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Mas Thibert.

**Figure 5. 12 : Observations au MEB des grains de sédiments de Mas Thibert**

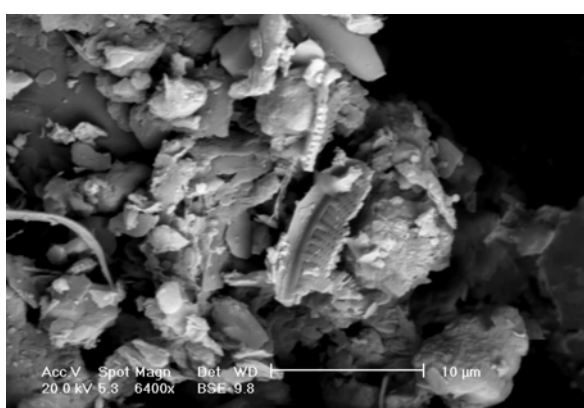
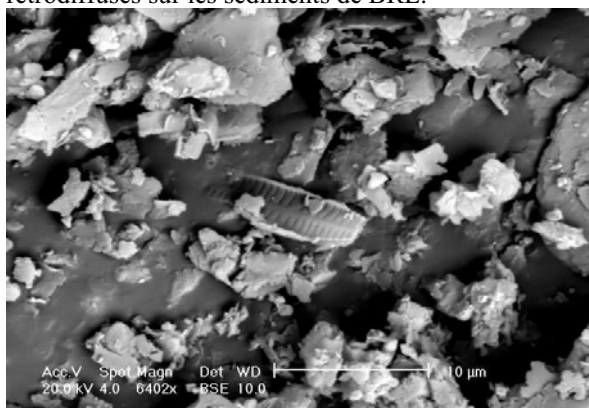
### BRL

Les grains sont beaucoup plus fins sur ce site. Les grains observés ont majoritairement une structure et un assemblage en feuillets, principales caractéristiques de minéraux argileux (**Figure 5.13a**).

Des restes de végétaux (coccolites ou diatomées) ont également pu être observés (**Figure 5.13b**).



a) Assemblage en feuillets caractéristiques de minéraux argileux observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de BRL.



b) Débris d'algues (coccolites ou diatomées) observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de BRL.

**Figure 5. 13 : Observations au MEB des grains de sédiments de BRL**

L'analyse semi quantitative montre de fortes teneurs en Si, Al, Mg et K et confirme la présence de phases minérales argileuses (**Tableau 5.7**)

Éléments	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Na
% massique	12,27	30,50	2,55	10,65	23,74	1,93	10,84	10,87	0,25

**Tableau 5. 7 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de BRL obtenues par analyse RX sur 5 grains.**

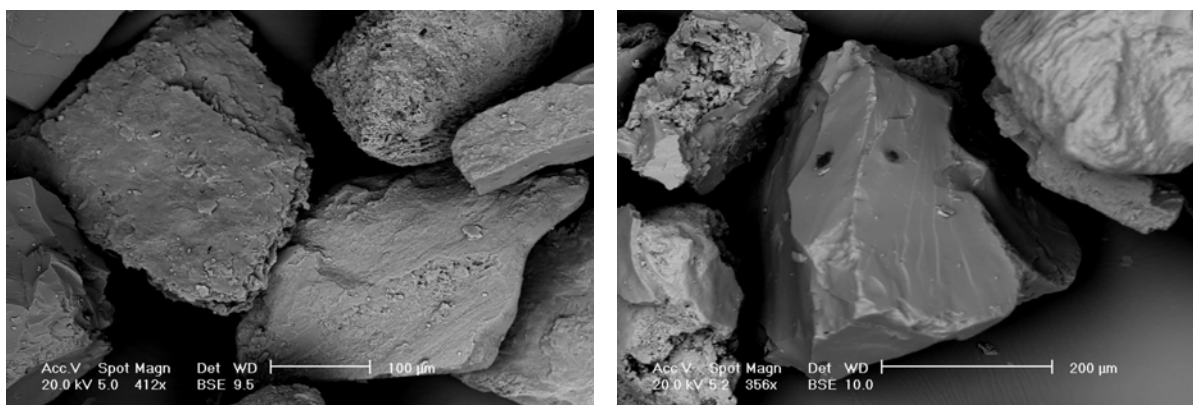
La forte teneur en calcium met en évidence la présence de calcite et de phases carbonatées dérivées et la présence de fer en quantité importante suggère un fort potentiel en oxydes de fer.

Les débris d'algues identifiées au MEB peuvent être mis en évidence chimiquement par RX:

- les diatomées sont constituées principalement de silice
- les coccolites sont des carbonates de calcium.

#### Vallabrègues :

Ce site présente les grains les plus grossiers de tous les sites. Il s'agit principalement de grains de quartz ou de silice qui soulignent le caractère sableux du sédiment (**Figure 5.14**).



Grain de quartz observé au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur les sédiments de Vallabrègues.

**Figure 5. 14 : Observations au MEB des grains de sédiments de Vallabrègues**

L'analyse semi quantitative permet de déceler les différents éléments constitutifs du sédiment (**Tableau 5.8**).

Éléments	C	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
% massique	7,65	30,67	1,00	8,60	38,81	2,57	3,77	6,80

**Tableau 5. 8 : Teneurs en éléments constitutifs des sédiments de Vallabrègues obtenues par analyse RX sur 5 grains.**

La teneur en silicium est la plus importante de tous les sites. Elle est liée à la présence des grains de quartz et de silice (sable) qui sont les phases majoritaires.

La présence de calcium met en évidence la présence de calcite et de phases carbonatées dérivées ; la présence de fer suggère la présence d'oxydes de fer ; enfin la présence de Mg, Al, Si, K sont à relier à la présence de quelques phases argileuses. Ces phases sont très minoritaires mais vont avoir tendance à augmenter le pouvoir de rétention de ce type de sédiments.

## **IV. PROCESSUS BIOGEOCHIMIQUES DANS LE SEDIMENT**

Ce paragraphe est consacré à la présentation des profils verticaux des différents paramètres et espèces chimiques mesurés dans les carottes de sédiments. Ces différents profils sont analysés par la modélisation qui permet de caler les constantes cinétiques des mécanismes biogéochimiques et d'interpréter les profils analytiques. Les valeurs des paramètres d'entrée et des constantes cinétiques obtenues par le calage du modèle sur les profils analytiques sont respectivement reportées dans les tableaux **5.9** et **5.10**.

	Campagne N°1 Beaumont de Pertuis Février 2007	Campagne N°2 Beaumont de Pertuis Juillet 2007	Campagne N°3 Beaumont de Pertuis Novembre 2007	Campagne N°4 BRL Novembre 2007	Campagne N°5 Mas Thibert Février 2008	Campagne N°6 Vallabregues Février 2008	Campagne N°7 Mas Thibert Mai 2008	Campagne N°8 BRL Mai 2008	Campagne N°9 Beaumont de Pertuis Mai 2008
<b>Paramètres d'entrée</b>									
D <sub>sed</sub> (cm <sup>2</sup> /s)	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	5.10 <sup>-6</sup>
[MOP]p (10 <sup>-6</sup> mol/l)	1300	1500	1200	2000	1672	1373	1602	1850	1250
[O <sub>2</sub> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	160	185	115	215	210	230	200	210	123
[NO <sub>3</sub> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	270	95	400	87	152	89	110	25	14
[MnO <sub>2</sub> ]r (10 <sup>-6</sup> mol/l)	24	16	7	12	24	35	38	11	11
[Fe(OH) <sub>3</sub> ]r (10 <sup>-6</sup> mol/l)	510	380	560	284	295	90	277	276	406
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	220	310	950	554,5	462	352	795	585	935
[Mn <sup>2+</sup> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0,4	0,1	0,8	0,1	0,04	0,03	0,02	2	2
[Fe <sup>2+</sup> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	7	10	60	4	0,2	0,01	0,01	50	5
[ΣH <sub>2</sub> S]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[FeS]p(z,t) (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[FeS <sub>2</sub> ]p (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[ΣCO <sub>3</sub> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	455	600	550	320	412	478	360	405	560
[ΣPO <sub>4</sub> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[MnCO <sub>3</sub> ]p (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[FeCO <sub>3</sub> ]p (10 <sup>-6</sup> mol/l)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
[Calcite]p (10 <sup>-6</sup> mol/l)	455	480	593	712	627	540	607	708	445
[Ca <sup>2+</sup> ]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	1350*	1350*	1350*	3200*	3200*	3200*	3200*	3200*	1350*
[EtousMaj]b (10 <sup>-6</sup> mol/l)	1403	225	-1128	4252	4088	4173	3620	4094	-850
pH	7,8	8	7,85	7,8	8,01	8,02	8,1	8,2	7,7
It <sub>0</sub>	0,9	0,9	0,9	0,75	0,8	0,75	0,8	0,75	0,9
R <sub>inf</sub>	0,45	0,45	0,45	0,5	0,5	0,65	0,5	0,5	0,45
t <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0,2	0,2	0,2	0,8	0,25	0,4	0,25	0,8	0,2

\* données Eaux de Marseille (www.eauxdemarseille.fr)

Tableau 5. 9 : Paramètres d'entrées du modèle

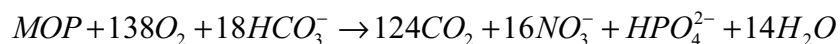
Constantes Cinétiques	Campagne N°1	Campagne N°2	Campagne N°3	Campagne N°4	Campagne N°5	Campagne N°6	Campagne N°7	Campagne N°8	Campagne N°9	Valeurs de la littérature
	Beaumont de Pertuis Février 2007	Beaumont de Pertuis Juillet 2007	Beaumont de Pertuis Novembre 2007	BRL Novembre 2007	Mas Thibert Février 2008	Vallabregues Février 2008	Mas Thibert Mai 2008	BRL Mai 2008	Beaumont de Pertuis Mai 2008	
$k_{Mn}$ ( $s^{-1}$ )	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^9$	<b><math>4 \cdot 10^{15}</math></b>	$1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9 - 9,5 \cdot 10^7$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^O$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	10	10	10	10	10	3	10	3	10	$3 - 20$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	10	<b>80000</b>	80	<b>3500</b>	800	80	<b>1200</b>	<b>1500</b>	<b>20000</b>	$4 - 80$ (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	65	32	8	8	64	500	8	4	8	$4 - 5000$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	200	65	65	<b>200000</b>	1200	65	64	1000	65	$65 - 12200$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	65	650	2000	1000	2500	100	4	1800	1260	$100 - 1620$ (Wijman, 2001; Jorabchi et al., 2005)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	10	30	30	30	1	1	1	10	1	$1 - 30$ (Soetaert et al., 1996; Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	10	30	10	30	30	30	1	30	1	$1 - 30$ (Soetaert et al., 1996; Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	10	10	30	10	10	30	<b>200</b>	30	30	$10 - 30$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	65	65	65	5000	65	2000	2500	65	65	$65 - 12200$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	200	200	150	1000	100	200	100	100	200	$100 - 1620$ (Wijman, 2001; Jorabchi et al., 2005)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ mol/l}$ )	$3,17 \cdot 10^8$	$3,17 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	0	$9,51 \cdot 10^7$	0	$9,51 \cdot 10^9$	$2,54 \cdot 10^7$	$1,58 \cdot 10^9$	$4,7 \cdot 10^9 - 11,5 \cdot 10^6$ (Wijman et al., 2002; Berg et al., 2003)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $s^{-1}$ )	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,20 \cdot 10^{11}$	0	$3,20 \cdot 10^{11}$	0	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,20 \cdot 10^{11}$	$3,15 \cdot 10^{11}$ (Richard, 2006)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$3,22 \cdot 10^6$	$6,45 \cdot 10^7$	$3,22 \cdot 10^8$	$3,22 \cdot 10^8$	$3,22 \cdot 10^8$	0	$3,22 \cdot 10^9$	$8,1 \cdot 10^7$	$9,67 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7 - 2,1 \cdot 10^{11}$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Jahnke et al., 1997)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $s^{-1}$ )	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	0	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,58 \cdot 10^{10}$ (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$1,61 \cdot 10^5$	$3,22 \cdot 10^7$	$3,22 \cdot 10^8$	$6,45 \cdot 10^8$	$2,58 \cdot 10^7$	0	$3,23 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^7$	$9,68 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^7 - 2,1 \cdot 10^{11}$ (Wang and Van Cappellen, 1996; Jahnke et al., 1997)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $s^{-1}$ )	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	0	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$ (Wang and Van Cappellen, 1996)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$1,27 \cdot 10^8$	$5,70 \cdot 10^7$	$1,90 \cdot 10^8$	$3,17 \cdot 10^{10}$	$4,22 \cdot 10^{10}$	0	$3,17 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^9$	$3,17 \cdot 10^8$	$0,5 - 6,4 \cdot 10^8$ (Adler et al., 2001; Jahnke et al., 1997)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $s^{-1}$ )	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	0	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^{10}$	$1,5 - 3 \cdot 10^{10}$ (Adler et al., 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$1,09 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{10}$	0	$1,09 \cdot 10^{10}$	0	$1,09 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{10}$	$1,09 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^{10}$ (Richard, 1997; Richard and Luthert, 1997)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	$5,40 \cdot 10^8$	0,7 (Berg et al., 2003)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$3,49 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8 - 63 \cdot 10^6$ (Berg et al., 2003; Casavan, 2006; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$6,34 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8 - 307 \cdot 10^6$ (Berg et al., 2003; Casavan, 2006; Wijman, 2001)
$k_{II}^{NO^-}$ ( $10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$3,54 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^9 - 51 \cdot 10^6$ (Berg et al., 2003; Casavan, 2006; Wijman, 2001)

Tableau 5. 10 : Constantes cinétiques calées par rapport aux profils analytiques

## IV.1 Variations des paramètres physico-chimiques

### IV.1.1 Oxygène dissous

Mis à part pour le site de Vallabrègues, ces profils montrent que la concentration en O<sub>2</sub> dissous diminue fortement à partir des premiers millimètres de profondeur. Le sédiment devient totalement anoxique entre 1 et 2 cm de profondeur pour les 3 sites : Beaumont de Pertuis, BRL et Mas Thibert. Parmi les processus biogéochimiques pris en compte dans le modèle, la respiration aérobie des bactéries expliquerait cette diminution. Cette réaction s'écrit (Froelich et al., 1979):



Pour le site de Vallabrègues, la concentration en oxygène diminue légèrement sur 8 cm. Par rapport aux autres sites, il apparaît que cette faible décroissance est due à l'efficacité du mécanisme de diffusion interstitielle du fait de la forte porosité de ce sédiment.

Les constantes de minéralisation de la matière organique,  $k_{Min}$ , sont obtenues par calibration du modèle à ce profil analytique. Par ce calage, nous avons mis en évidence deux points :

(1) Pour le site de Beaumont de Pertuis, on observe que la valeur de juillet 2007 ( $k_{Min} = 2.10^{-8} s^{-1}$ ) est plus forte que celle de novembre 2007 ( $k_{Min} = 4.10^{-9} s^{-1}$ ) et mai 2008 ( $k_{Min} = 8.10^{-9} s^{-1}$ ), suggérant une minéralisation de la matière organique plus rapide en période chaude. Cela est accentué par la concentration en carbone organique particulaire plus importante en juillet (**Figure 5.15**). Ces résultats sont cohérents avec le fait que l'activité biologique est la plus importante en été. En effet, de nombreux auteurs (Hartog, 2003; Serve et al., 1999) qui ont montré que la production de matière organique (plancton, algues...) augmente en été, ainsi qu'une hausse de sa dégradation par l'activité bactérienne.

Pour les sites de Mas Thibert et de BRL (**Figure 5.16 et 5.17**), les valeurs pour les deux dates de prélèvements sont quasi identiques et restent dans la gamme de la littérature.

(2) Pour le site de Vallabrègues (**Figure 5.18**), la constante cinétique de minéralisation est de 5 à 6 ordres de grandeur inférieure à celle des autres sites ( $k_{Min} = 4.10^{-15} s^{-1}$ ) et sort de la gamme des valeurs trouvées dans la littérature ( $k_{Min} = 8.10^{-10} - 9,5.10^{-7} s^{-1}$ ).

Cela peut s'expliquer par deux points :

- le fort taux de renouvellement de l'oxygène dissous par diffusion interstitielle. Ceci est à relié aux propriétés sableuses du sédiment déjà évoquées précédemment, qui facilitent la diffusion interstitielle des phases mobiles ;

- une faible quantité de matière organique, comme cela sera montrée plus loin.

Ainsi, les processus diagénétiques ont lieu puisque l'on observe une légère diminution de la concentration en oxygène dissous mais à des cinétiques beaucoup plus lentes que pour des sédiments mixtes ou cohésifs.

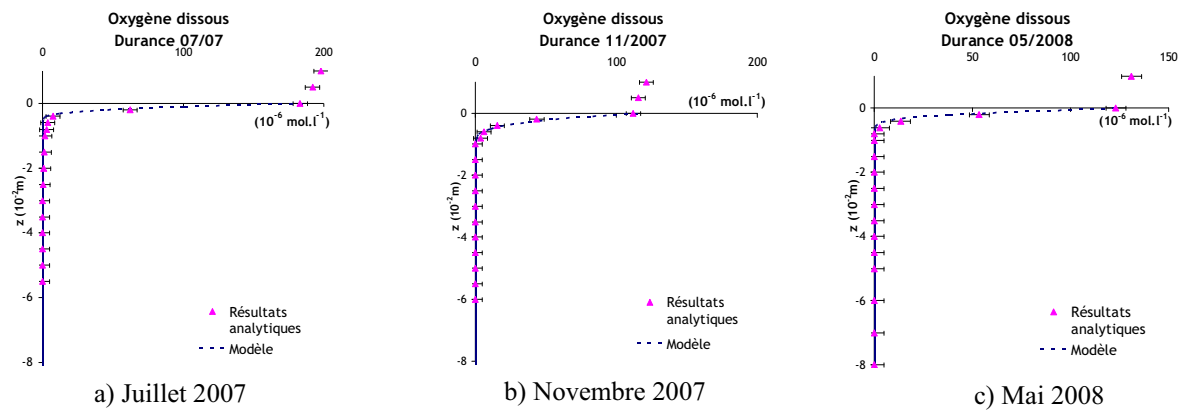


Figure 5. 15 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.

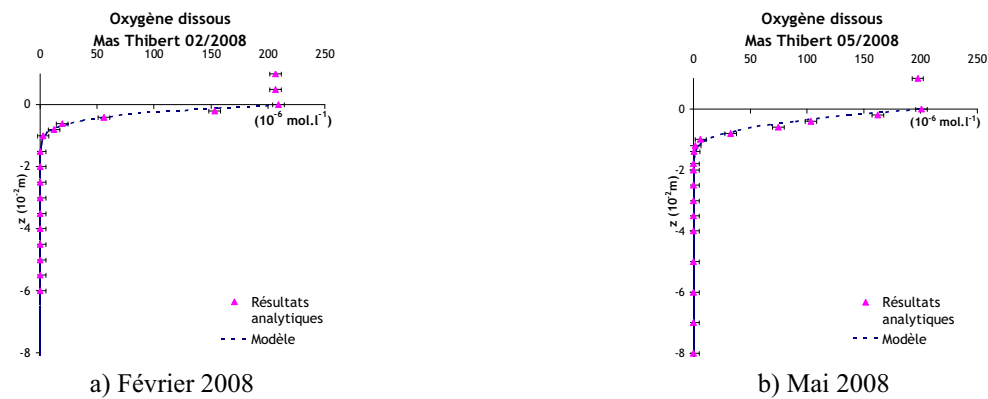


Figure 5. 16 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

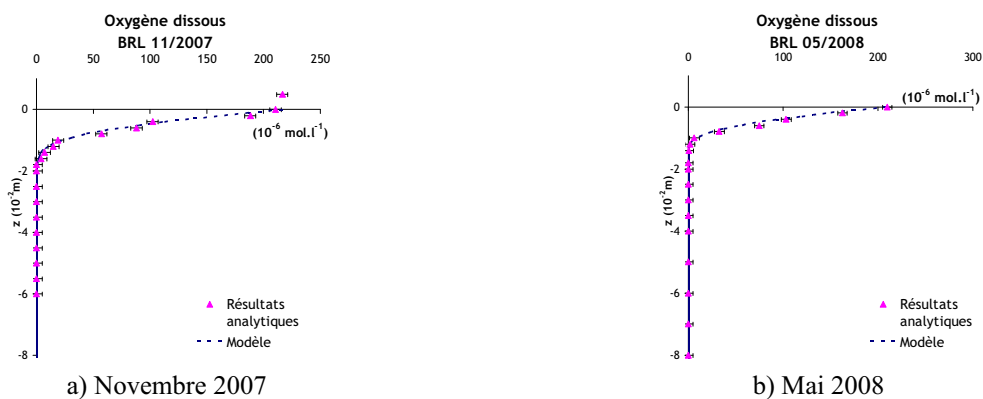


Figure 5. 17 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

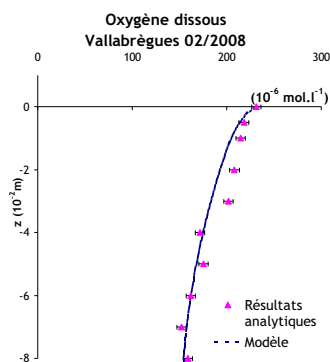


Figure 5. 18 : Profils de l'oxygène dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

### IV.1.2 pH

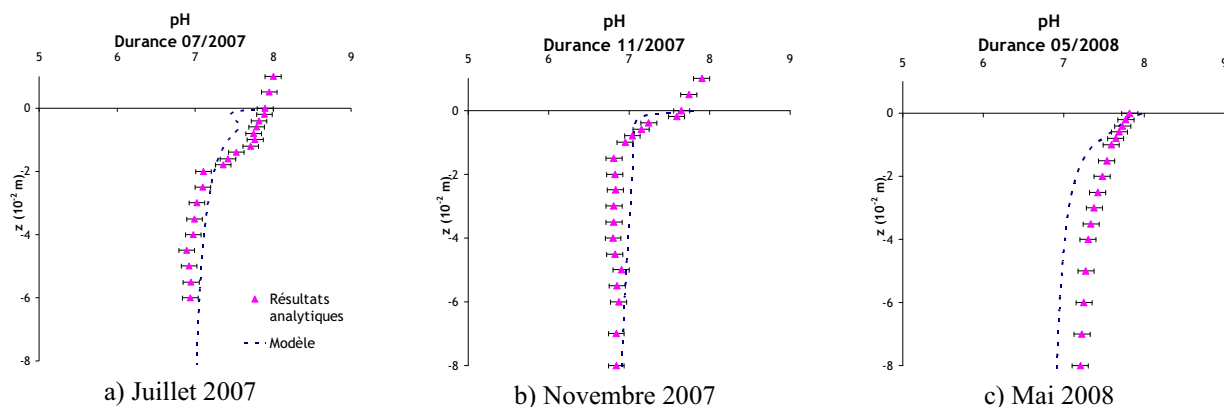
Quelque soit le site de prélèvement, les profils analytiques montrent que le pH diminue lentement avec la profondeur, la colonne sédimentaire devenant plus acide avec une variation  $\Delta\text{pH}$  comprise entre 0,5 et 1.

Pour Beaumont de Pertuis, Mas Thibert et BRL (**Figure 5.19, 5.20 et 5.21**), la diminution la plus importante de pH est concentrée dans les 2 premiers cm de profondeur où l'oxygène est consommé par la respiration aérobie. Cette réaction produit des ions  $\text{H}^+$  et donc diminue le pH. Ce comportement est correctement reproduit par le modèle qui montre que les autres réactions biogéochimiques comme la réduction des nitrates et des sulfates et l'oxydation par  $\text{O}_2$  se passent à cette profondeur et produisent des ions  $\text{H}^+$ . Les seules réactions biogéochimiques responsables de la consommation d'ions  $\text{H}^+$  sont la dissolution de la calcite et la réduction des oxydes de manganèse et de fer (Soetaert et al., 2007). En dessous de 2 cm de profondeur, les variations du pH deviennent quasi nulles et sont bien reproduites par le modèle.

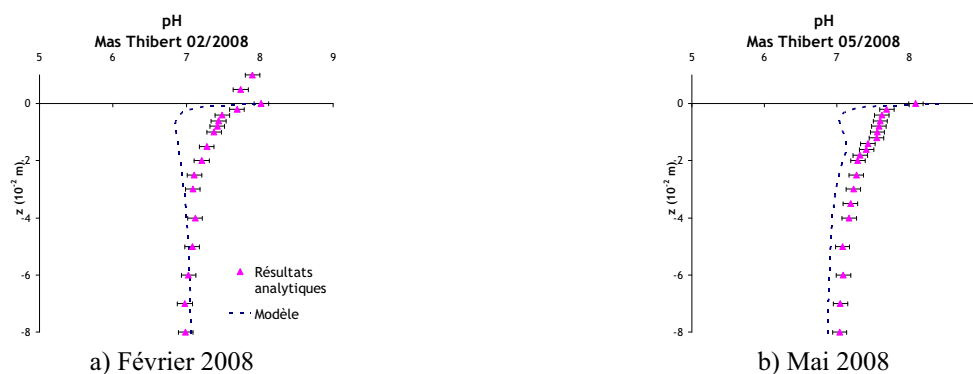
Il faut toutefois noter que les résultats du modèle sont meilleurs dans la zone anoxique que dans la zone oxique qui est la zone où les gradients de concentrations, dues principalement aux différentes réactions biogéochimiques sont les plus importants. Au delà de cette zone, il s'instaure un « état d'équilibre » plus facile à modéliser.

Pour Vallabrègues (**Figure 5.22**), les variations sont peu importantes ( $\Delta\text{pH} = 0,5$ ) et constantes sur la profondeur de colonne sédimentaire considérée. Cela est la conséquence de la diffusion plus forte des espèces mobiles et de la faible quantité de matière organique qui a pour effet de fortement retarder les réactions biogéochimiques.

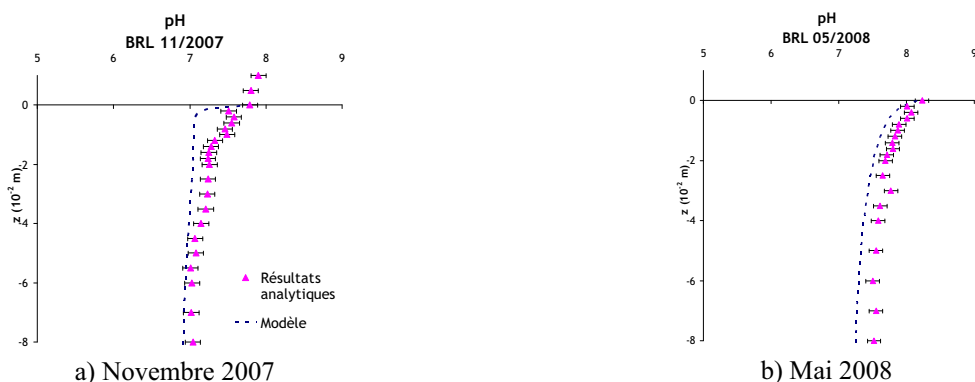




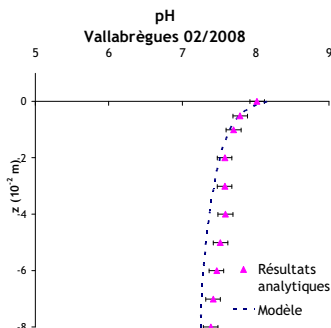
**Figure 5. 19 : Profils du pH dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



**Figure 5. 20 : Profils du pH dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 21 : Profils du pH dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 22 : Profils du pH dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.**

### IV.1.3 Potentiel redox ( $E_h$ )

Contrairement à l'oxygène dissous et au pH, le potentiel redox n'a pas été modélisé.

Le potentiel redox est un paramètre qui représente l'ensemble des transferts d'électrons entre différents couples d'oxydoréduction. La détermination de ces transferts d'électrons ne peut se faire que par mesure.

Le potentiel redox peut être décrit par la [relation de Nernst](#). Or, cette relation n'a de sens que si un seul couple redox est présent en solution : l'équation de Nernst ne s'applique pas aux potentiels mixtes et que si les deux espèces de ce couple sont présentes (Mahé and Fraissard, 1989). En raison des différentes espèces oxydantes et réductrices se trouvant dans l'eau interstitielle des sédiments, la modélisation de la variation du potentiel redox par une généralisation de la relation de Nernst ne peut être possible.

Les profils analytiques du potentiel redox montrent que, parallèlement à la diminution de la concentration en oxygène dissous, le potentiel redox diminue le long de la colonne sédimentaire quel que soit le site. Cependant, d'importantes variations peuvent être observées entre les différents sites.

(1) Beaumont de Pertuis est le site qui présente les plus fortes variations du potentiels redox : de 100mV dans la colonne d'eau jusqu'à  $\sim$ -300 mV à 8 cm de profondeur (**Figure 5.23**). Une forte diminution du potentiel redox est observée dans les premiers millimètres, parallèlement à la diminution de la concentration en oxygène dissous. Au delà de 2 cm, les variations ralentissent et deviennent quasi nulle à 8 cm de profondeur. A cette profondeur, le milieu devient très réducteur avec un potentiel redox de l'ordre de -250 mV.

(2) BRL et Mas Thibert (**Figure 5.24** et **5.25**) présentent des profils analytiques qui suivent la même tendance : une forte diminution dans les premiers millimètres puis un ralentissement des variations au delà de 2 ou 3 cm. La principale différence entre ces deux sites réside dans les valeurs du potentiel redox au delà de 2 cm de profondeur : pour BRL, le potentiel redox reste aux alentours de -50 mV pour la campagne de novembre 2007 et mai 2008 alors que pour Mas Thibert, il se situe entre -150 et -200 mV.

(3) A Vallabrègues (**Figure 5.26**), le potentiel redox suit le comportement de l'oxygène en restant relativement constant le long de la colonne sédimentaire. Le milieu reste donc oxydant  $E_h \sim$ 100 mV.

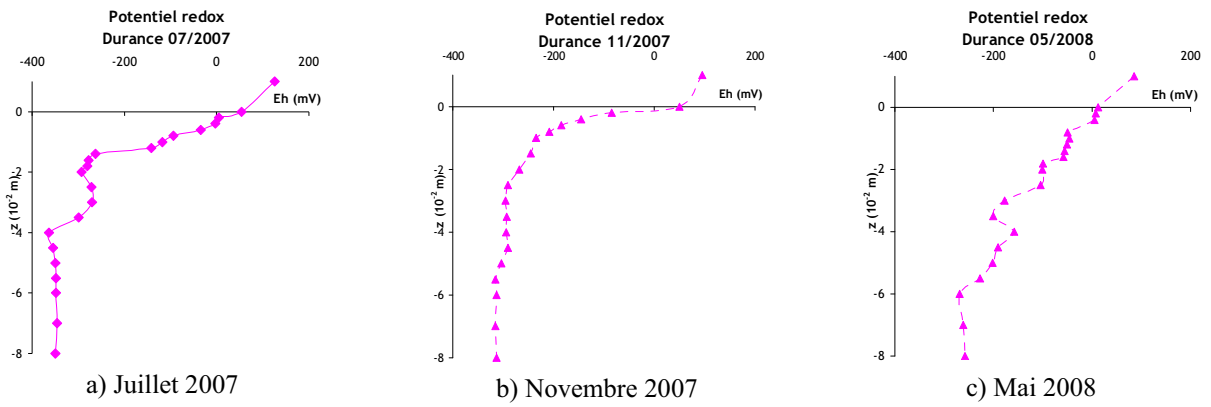


Figure 5. 23 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.

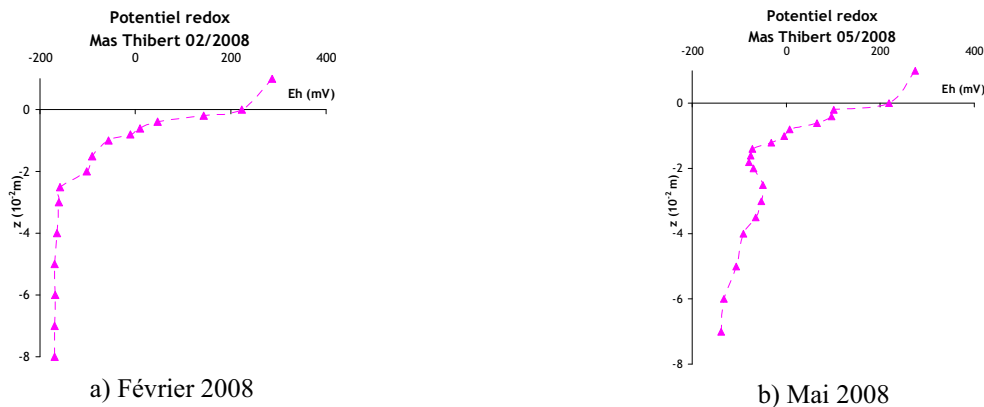


Figure 5. 24 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

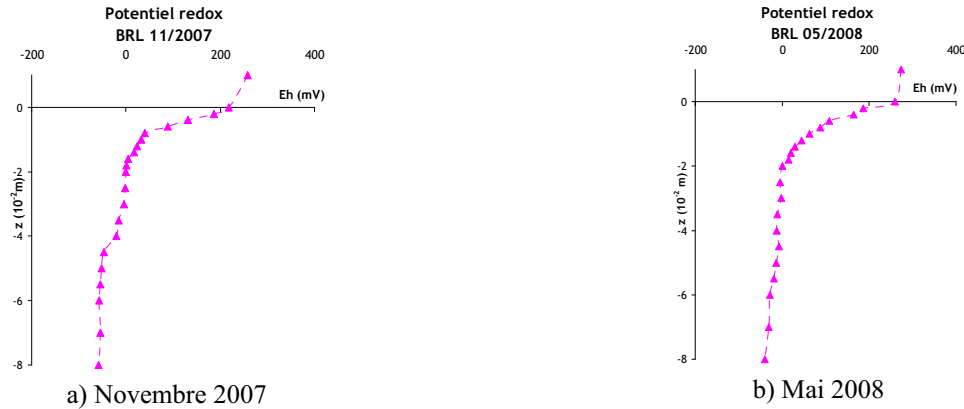


Figure 5. 25 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

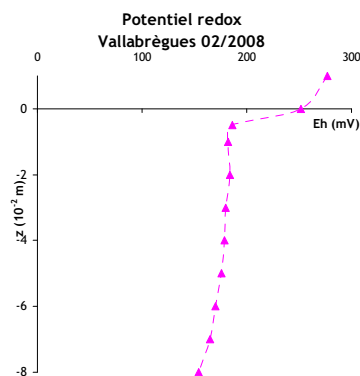


Figure 5. 26 : Profils du potentiel redox dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

## IV.2 Variations des espèces chimiques

### IV.2.1 Carbone Particulaire

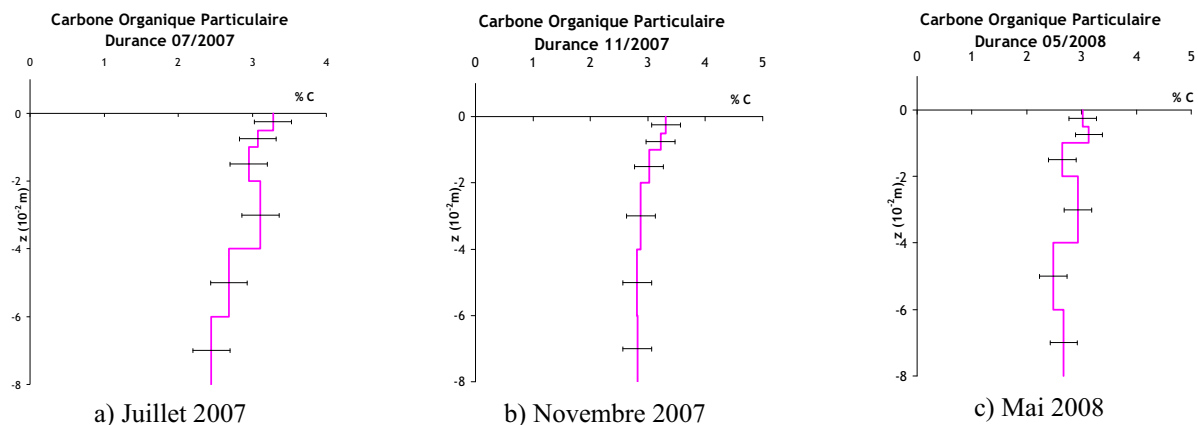
Les teneurs en carbone organique particulaire COP des sédiments des différents sites sont comprises entre 1,5 et 3,8 % de carbone. La valeur la plus faible étant obtenue sur le site de Vallabrègues. Ces valeurs représentatives de milieux peu riches en matière organiques sont comparables aux valeurs trouvées dans les sédiments de la Meuse (3 - 5,5% (Van den Berg G.A. et al., 1999)) et inférieures à celles mesurées dans les sédiments de la Loire (5 - 7% (Audry, 2003)).

Les colonnes sédimentaires de Beaumont de Pertuis, de Mas Thibert et de BRL (**Figure 5.27, 5.28 et 5.29**) montrent une diminution de 25 à 40 % de leurs teneurs en COP le long de la colonne sédimentaire. Cette diminution est principalement attribuée à la minéralisation de la MO par voie microbienne. Les sédiments de BRL présentent la plus importante teneur en COP (~ 4%). Ceci est certainement lié à l'importante végétation présente sur les berges où nous avons effectué les prélèvements d'une part, et d'autre part, au fait que ce sont les sédiments les plus fins. En effet, de nombreux auteurs ont observé que les teneurs en COP augmentaient globalement avec la diminution de la taille des grains de sédiments.

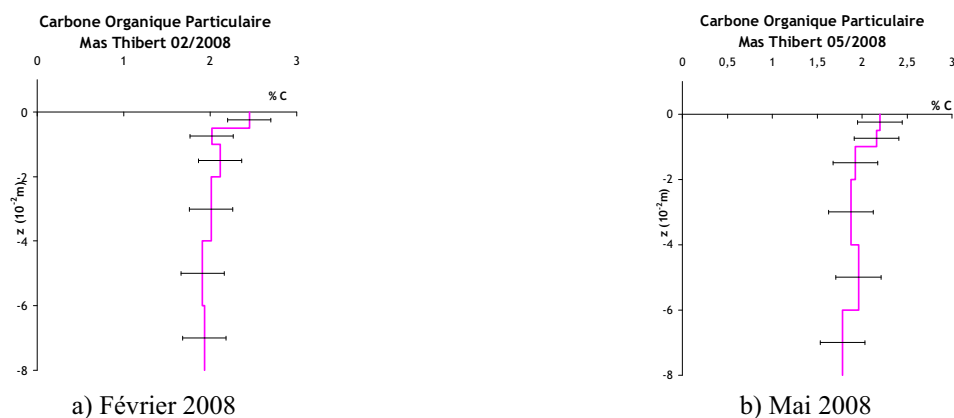
La plus importante diminution s'observe sur le site de Beaumont de Pertuis (~ 40%). Ainsi la matière organique de ce site serait plus labile que pour les deux autres. Ceci est confirmé par une constante cinétique  $k_{\text{Min}}$  d'un ordre de grandeur plus rapide que pour les deux autres sites.

Le site de Vallabrègues (**Figure 5.30**) est pauvre en matière organique (~ 1% de carbone) et présente une légère augmentation de COP en profondeur.

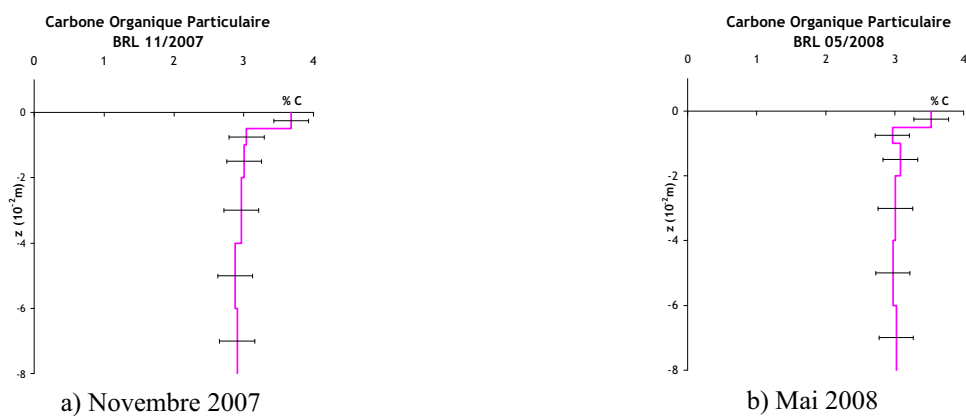
Quel que soit le site, les concentrations du carbone inorganique particulaire (CIP) sont très inférieures aux concentrations du COP et varient peu en fonction de la profondeur. Les valeurs moyennes du carbone inorganique sont pour les quatre sites aux alentours de 0,8 - 0,9 % de carbone.



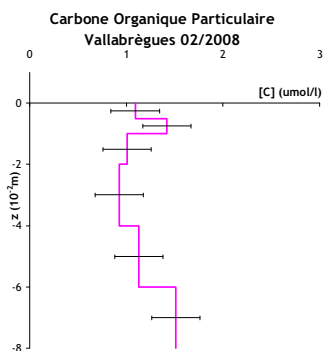
**Figure 5. 27 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



**Figure 5. 28 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**



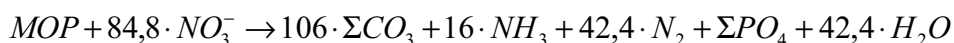
**Figure 5. 29 : Profils du carbone particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 30 : Profils carbone particulaire dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.**

## IV.2.2 Nitrates

Les profils verticaux des nitrates ont été déterminés par analyse HPIC et, mis à part pour le site de Vallabrègues, montrent que leur concentration diminue dès les premiers centimètres dans la colonne sédimentaire (**Figure 5.31, 5.32 et 5.33**). Par le modèle, nous pouvons attribuer cette diminution à la dénitrification par l'activité bactérienne :

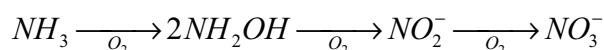


Mais certains sites montrent un léger enrichissement en zone oxiq : les concentrations sous l'interface sont supérieures à celles de la colonne d'eau suggérant que les sédiments sont une source de  $NO_3^-$  pour la colonne d'eau.

Le modèle attribue cette production de  $NO_3^-$  à l'oxydation de l'azote organique ou de l'ammonium lors de la respiration oxiq. La source principale de  $NO_3^-$  est l'azote organique constituant la matière organique. L'oxydation de  $NH_4^+$ , issue de la dénitrification peut aussi contribuer à cette production de nitrate dans la zone oxiq :



Le modèle se limite à décrire la nitrification par l'équation précédente. Toutefois, il faut savoir que les processus de nitrification sont beaucoup plus complexes et nécessitent plusieurs étapes d'oxydation bactérienne des espèces azotées. Des microorganismes chémoorganotrophes regroupés sous le nom de *Nitrobacter*, oxydent dans un premier temps l'ammonium en nitrite (avec formation d'hydroxylamine en produit intermédiaire) puis les nitrites en nitrates :

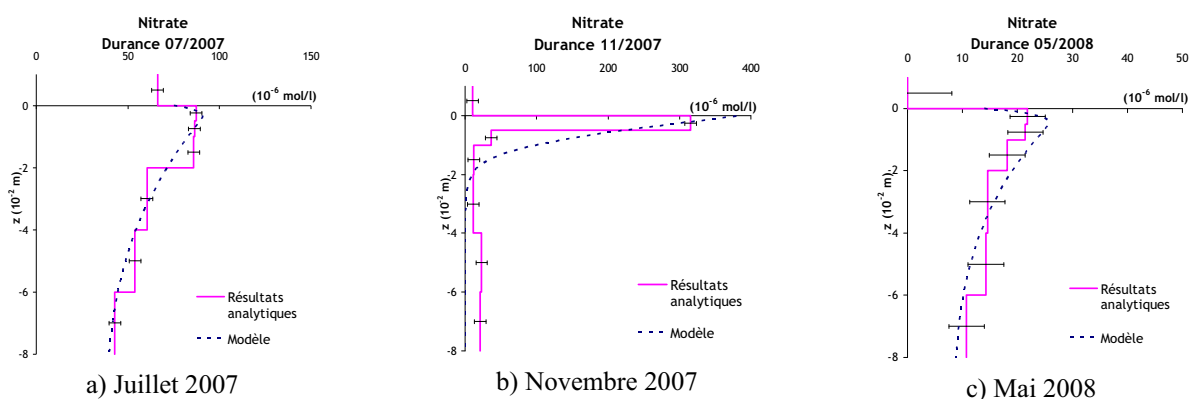


Les processus nitrifiants sont considérés comme strictement aérobie et dépendent de nombreux facteurs comme la température, la disponibilité en  $O_2$ , la quantité de  $NH_4^+$  qui diffuse et du nombre de bactéries nitrifiantes (Schulz and Zabel, 2000). Sur certains de nos sites (Beaumont de Pertuis et BRL), la présence de  $NO_2^-$  (**Figure 5.35**) et l'enrichissement en nitrate des sédiments oxiq pourraient confirmer la mise en place de tels processus (Hyacinthe et al., 2001).

Pour le site de Vallabrègues (**Figure 5.34**), la concentration en nitrate diminue très légèrement. Cela est conforme avec les profils des autres paramètres qui montrent des réactions diagénétiques beaucoup plus lente.

Pour ce qui concerne les constantes cinétiques ( $k_{Li}^{NO_3^-}$  et  $k_{In}^{O_2}$ ) de la réaction de dénitrification, celles-ci sont proches de celles fournies par la littérature pour le site Vallabrègues.

Pour les sites de Mas Thibert, de BRL et de Beaumont de Pertuis, si les valeurs de  $k_{in}^{O_2}$  sont proches de celles de la littérature, ce n'est pas le cas des valeurs de  $k_{Li}^{NO_3^-}$  qui sont très supérieures. En particulier, la valeur de  $k_{Li}^{NO_3^-}$  la plus importante a été obtenue pour la campagne de Beaumont de Pertuis en juillet 2007. Le profil analytique obtenu lors de ce prélèvement est particulier car un début de réduction des nitrates est observé alors qu'au même moment les sulfates sont totalement réduits. Ce comportement est attribué aux conditions chimiques (conditions réductrices proches de -300mV) qui rendent possible la réduction des nitrates et des sulfates. Ici, ce comportement est modélisé en appliquant une valeur de  $k_{Li}^{NO_3^-}$  de  $80000 \mu\text{mol.l}^{-1}$ , très supérieure aux valeurs relevées dans la littérature (10 à  $800 \mu\text{mol.l}^{-1}$ ). Cette particularité pourrait s'expliquer par le comportement des bactéries. En effet, Hartog (2003) a montré que sous des conditions dépendant de la température, du pH, de la qualité et la disponibilité du carbone ou de la présence de nitrites, les bactéries, comme *pseudomonas*, pouvaient ralentir la réaction de dénitrification en dépit des conditions chimiques possibles (Hartog, 2003). La présence de nitrite dans ces sédiments pourrait confirmer cette hypothèse. De plus, on peut aussi relier ce phénomène à la nitrification : les espèces azotées réduites par la dénitrification pourraient aussitôt être ré-oxydées par les organismes nitrifiants. Il y aurait un réapprovisionnement permanent en nitrate dans la zone oxygène ralentissant ainsi le mécanisme de dénitrification. Quoiqu'il en soit, ce phénomène peut être interprété comme le signe d'une activité bactérienne relativement forte dans le sédiment, notamment en ce qui concerne les bactéries dénitrifiantes et nitrifiantes.



**Figure 5. 31 : Profils des nitrates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**

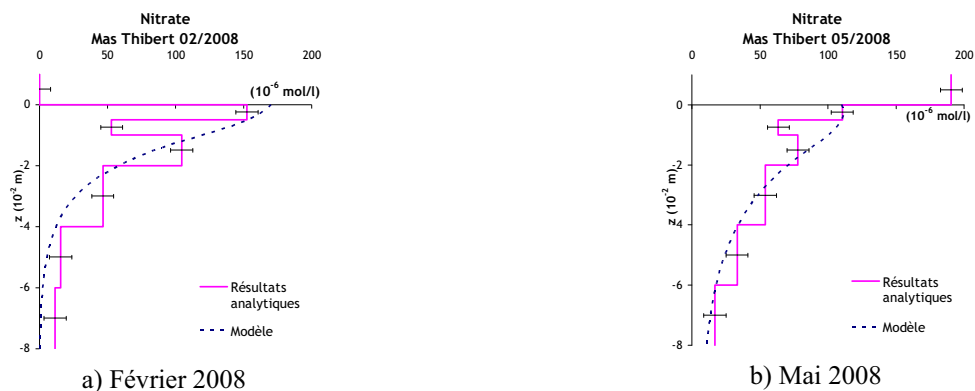


Figure 5. 32 : Profils des nitrates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

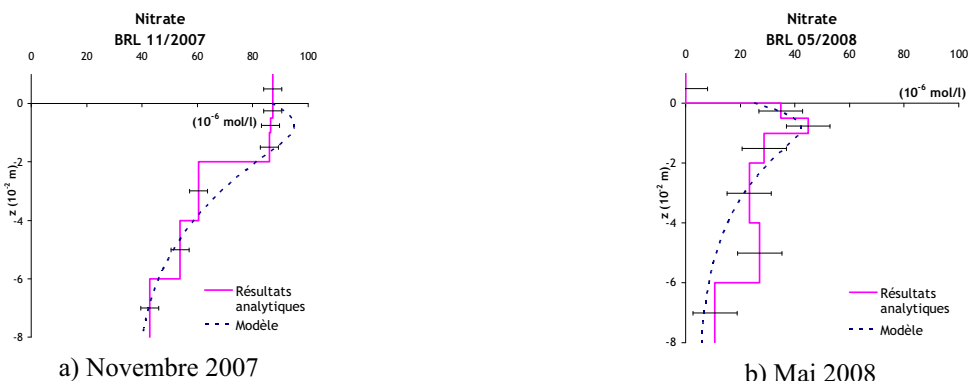


Figure 5. 33 : Profils des nitrates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

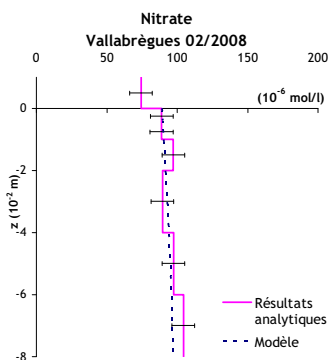


Figure 5. 34 : Profils des nitrates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

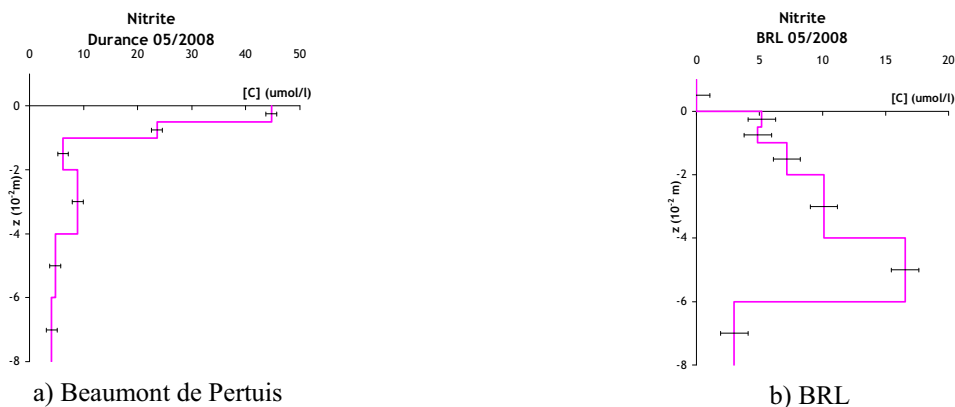


Figure 5. 35 : Profils des nitrites au cours de la campagne de mai 2008.



### IV.2.3 Fer et manganèse

#### *1. Fer et manganèse particuliers*

Les résultats d'extractions séquentielles permettent d'évaluer comment se répartissent le fer et la manganèse particuliers entre les différentes fractions solides : argiles (F1), carbonates (F2), oxydes (F3), matière organique et/ou sulfures (F4) et la fraction résiduelle (F5).

#### Fer particulaire

Le fer est principalement présent dans la fraction résiduelle quelque soit le site (~ 80%) (**Figure 5.36**). Parmi les fractions réactives, les phases porteuses de métaux sont typiquement les fractions liées aux carbonates, liées aux oxydes et liées à la matière organique et/ou sulfures. La fraction liée aux argiles est quasi inexistante, quelque soit le site : ceci montre la faible affinité du fer pour les argiles.

Pour le site de Vallabrègues, les fractions porteuses de fer sont la fraction résiduelle (à plus de 80%) et la fraction liée aux carbonates. Les autres fractions sont négligeables voire inexistantes. Pour les autres sites, la remobilisation du fer est dominée par les phases carbonatées pouvant être du  $\text{FeCO}_3$  (sidérite), par les oxydes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et par la matière organique et/ou les phases sulfurées. Concernant la fraction F3, l'extraction séquentielle ne nous permet pas de savoir si le fer est lié à la matière ou aux phases sulfurées. À la vue des caractéristiques du sédiment et des conditions physico-chimiques, on peut supposer que pour le site de Beaumont de Pertuis, le fer de la fraction F3 est plutôt sous forme de monosulfure de fer ou de pyrite comme l'ont montré les observations au MEB. Par contre pour le site de BRL, à la vue des conditions peu propices à la formation de sulfures, le fer oxydable serait plutôt lié à la matière organique.

#### Manganèse particulaire

La nature et la distribution du manganèse sont très différentes de celles du fer et différent entre les sites de prélèvements (**Figure 5.37**). Cependant, la dominance des phases carbonatées reste une constante quelque soit le site. La phase minérale porteuse de manganèse peut être de la rhodocrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) ou une solution solide de type  $\text{Mn-Ca-CO}_3$  (Audry, 2003). Pour les fractions, la répartition de Mn varie selon les sites :

- Pour le site de Beaumont de Pertuis, la phase carbonatée présente ~ 75% de manganèse total. Les 25% restant se répartissent de manière plus ou moins homogène entre la fraction résiduelle, celle liée aux oxydes et celle liée aux argiles. La fraction liée à la matière organique et/ou phases sulfurées est relativement négligeable par rapport aux autres phases, montrant la faible affinité de Mn pour les phases sulfurées.

- Pour le site de Vallabrègues, la phase carbonatée représente plus de 70% du Mn particulaire total. La fraction résiduelle est quasi inexistante, montrant la faible capacité du Mn à être retenue par les sédiments grossiers. Les 30% restant se répartissent entre la phase liée aux oxydes et celle liée aux oxydes.

- Pour les sites de Mas Thibert et BRL, la répartition de Mn particulaire est assez similaire. La fraction résiduelle et celle liée aux carbonates dominant (~ 65%). Les oxydes et les argiles représentent respectivement ~ 10% et ~ 15% des phases porteuses de manganèse. La fraction liée aux phases organiques et/ou sulfurées sont faibles par rapport aux autres fractions mais néanmoins non négligeables.

Ces résultats montrent que le manganèse est associé à des phases beaucoup attaquables que le fer, principalement les argiles, les carbonates et les oxydes. Dans la littérature, peu d'indices sont données quant à la possible nature de ces phases, car ce sont typiquement des phases faiblement cristallisées dans lesquelles le manganèse est présent sous plusieurs états d'oxydation (Lee et al., 2002).

Parmi les différentes fractions, la fraction liée aux oxydes (F4) est particulièrement intéressante car c'est la principale phase porteuse d'éléments trace métalliques. Cette fraction représente entre 5 et 10% de fer particulaire et entre 15 et 20% de manganèse particulaire. Bien que le pourcentage de fer associé aux oxydes est inférieur à celui du manganèse, il est à noter que la concentration moyenne d'oxydes de fer reste cependant supérieur à celle des oxydes de manganèse (Oxydes Fe / Oxydes Mn ~ 10 - 15).

Ces résultats montrent des variations des différentes fractions au sein de la colonne sédimentaire. Il est difficile d'attribuer un mécanisme à ces variations tant ils peuvent être nombreux et variés. A la vue des variations de la fraction résiduelle (fraction qui est sensée idéalement ne pas varier), il semblerait que d'autres phénomènes interviendraient comme l'historique des dépôts et des apports anthropiques auxquels nous n'avons pas accès et qui peuvent masquer l'effet de la diagénèse précoce sur la phase solide. C'est pourquoi les processus biogéochimiques sont principalement mis en évidence sur les profils de fer et de manganèse dissous car seules les eaux interstitielles garderaient l'empreinte des réactions diagénétiques.

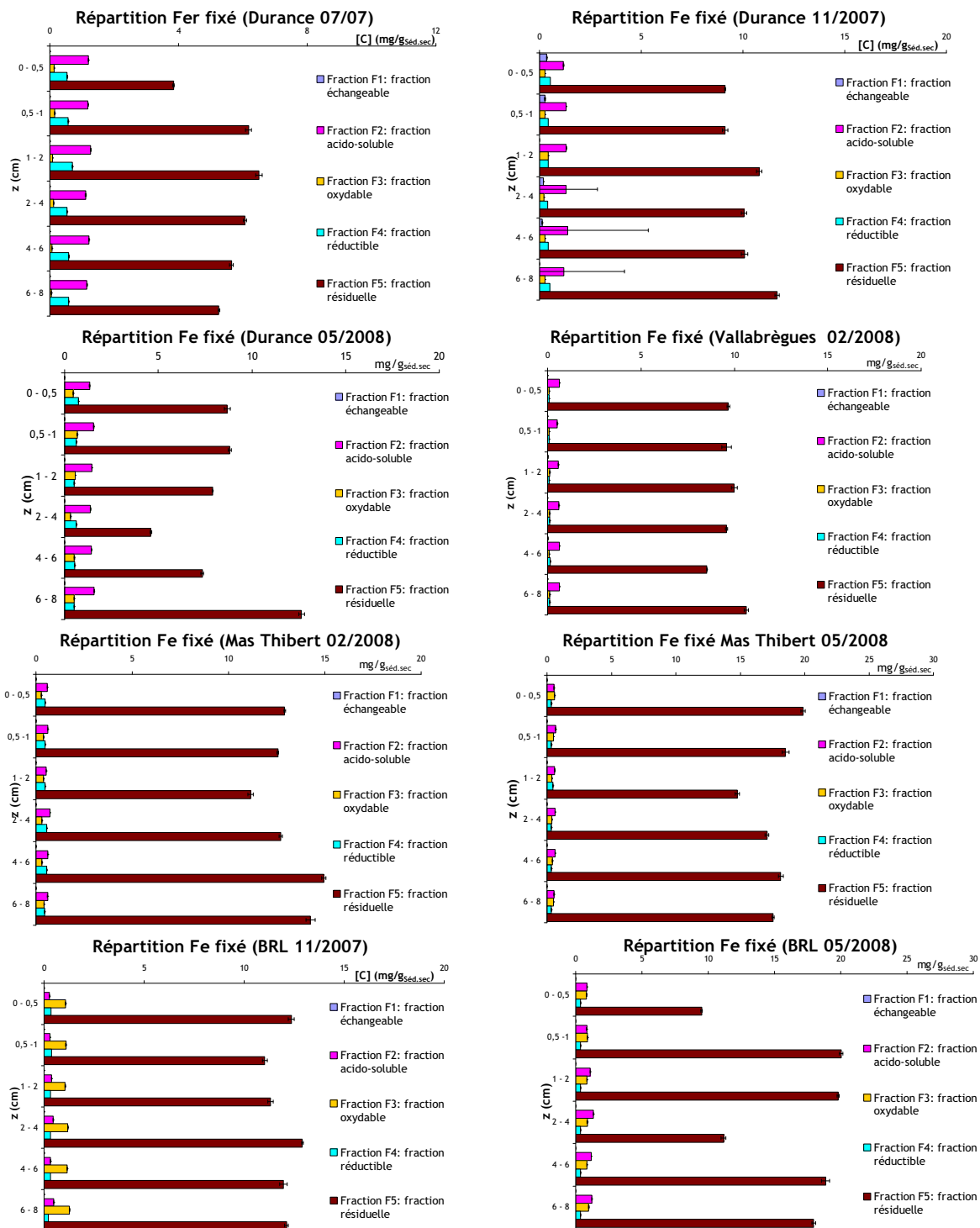


Figure 5. 36 : Répartition du fer fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements

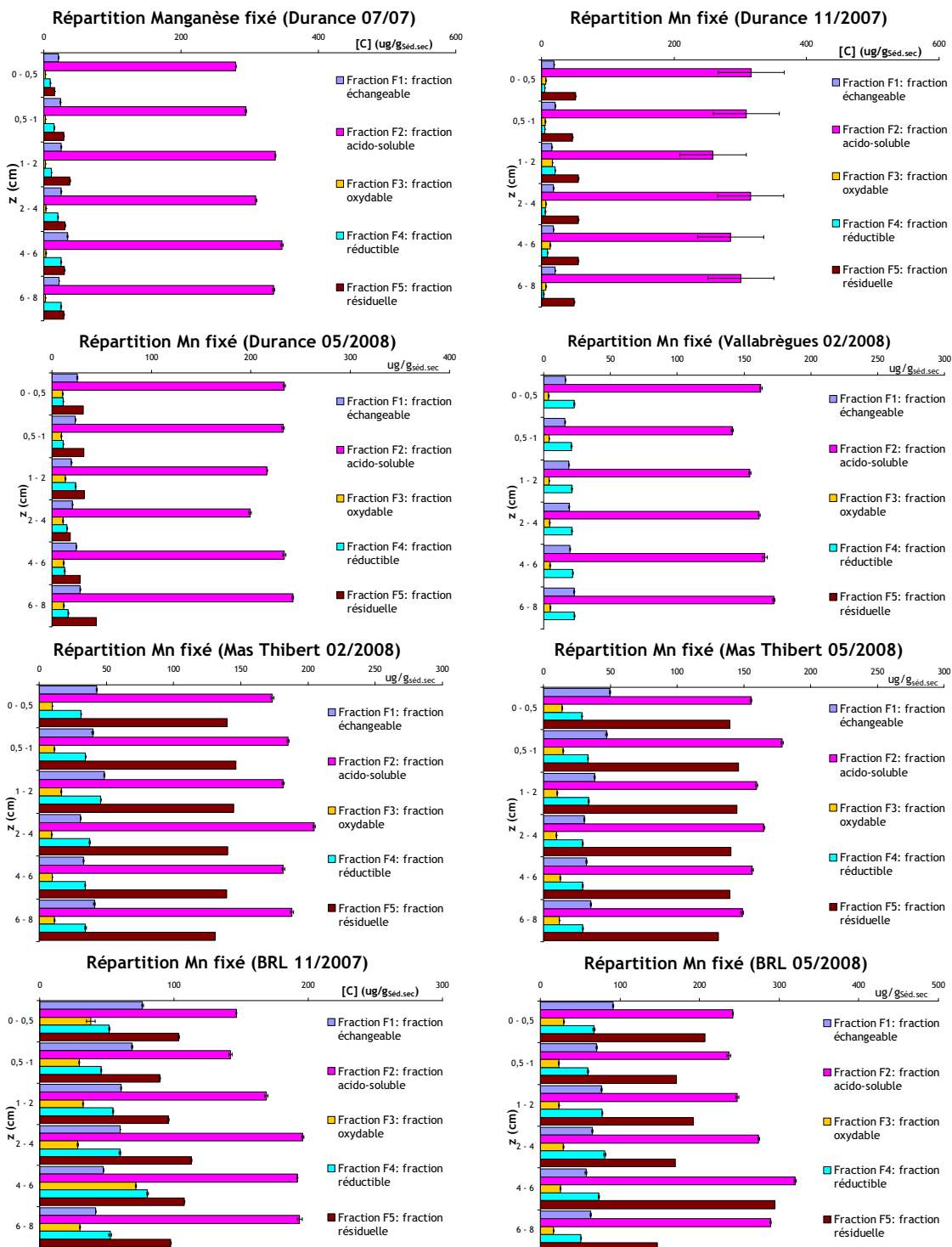
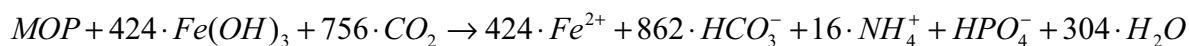
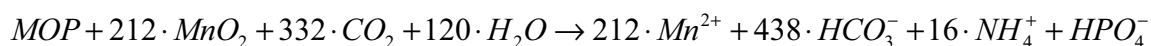


Figure 5.37 : Répartition du manganèse fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.

## 2. Manganèse et fer dissous

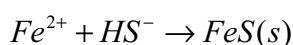
Les concentrations en manganèse et en fer dissous ont été déterminées par les analyses d'ICP-AES. C'est sur ces profils de concentrations que les processus diagenétiques sont mis en évidence. Sur le site de Beaumont de Pertuis (**Figure 5.38** et **5.42**), les profils analytiques montrent que les concentrations en manganèse et fer dissous augmentent dans les premiers centimètres. Après cette augmentation, les concentrations diminuent lentement.

Parmi les réactions considérées dans le modèle, nous pouvons expliquer cette augmentation de concentration par la réduction des oxydes de manganèse et de fer qui se retrouvent dans l'eau interstitielle sous forme dissoute selon les équations :

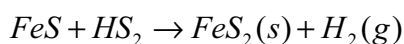


Le manganèse et fer dissous libérés dans l'eau interstitielle peuvent précipiter avec les espèces dissoutes comme les sulfures produits lors de la réduction des sulfates et/ou les carbonates produits lors de la dégradation de la matière organique.

Le fer et les sulfures peuvent progressivement se soustraire aux eaux interstitielles s'ils atteignent leur limite de solubilité pour former des monosulfures de fer selon l'équation :



Ces monosulfures de fer peuvent à leur tour former de la pyrite selon l'équation (Rickard, 1997; Rickard, 2006; Rickard and Luther III, 1997):



Le monosulfure de manganèse est un composé très soluble (Jacobs and Emerson, 1982) rarement rencontré en tant que phases précipitée dans les sédiments. Pour cette raison, sa précipitation n'a pas été prise en compte dans le modèle. Il semblerait qu'au mieux, il coprécipite avec les sulfures de fer (Audry, 2003), mécanisme qui n'a également pas été pris en compte.

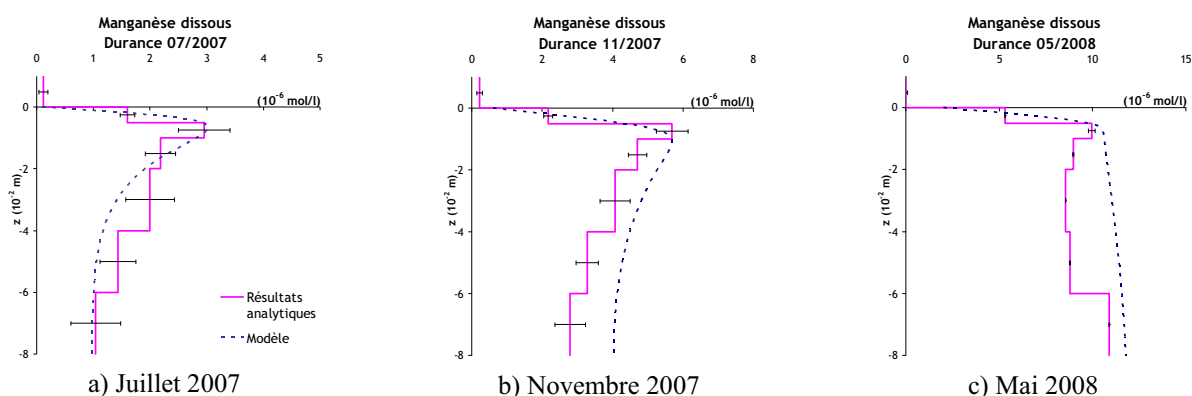
Les réactions anaérobies de dégradation de la MOP produisent de l'alcalinité, par libération d'ions  $HCO_3^-$ . Cette augmentation d'alcalinité est susceptible de provoquer la précipitation de Fe(II) et Mn(II), qui sont peu solubles sous la forme de  $FeCO_3$  (sidérite) et de  $MnCO_3$  (rhodocrosite). Ces réactions de précipitation sont incluses dans le modèle et expliquent la diminution des concentrations en fer et manganèse dissous.

Pour le fer, on observe une compétition entre la précipitation des sulfures de fer et des carbonates de fer. Toutefois, Whiteley et Pearce (2003) ont montré que le domaine de stabilité de la sidérite nécessite des concentrations fortes en  $HCO_3^-$  et faibles en  $S^{2-}$ . Les conditions redox régnants dans les sédiments de Beaumont de Pertuis sont très réductrices et semblent peu favorables à une précipitation abondante de sidérite (Whiteley and Pearce, 2003). Cela n'exclut pas une précipitation discrète de ce minéral en raison des fortes concentrations en  $HCO_3^-$ . Le modèle attribue la diminution de fer dissous dans l'eau interstitielle plus à la précipitation avec les sulfures qu'à la précipitation avec les carbonates (constantes de solubilité plus faible pour les sulfures que pour les carbonates). Cela est confirmé par une cinétique de précipitation de FeS beaucoup plus rapide que pour la précipitation de sidérite.

Pour le site de Mas Thibert (**Figure 5.39** et **5.43**), les profils analytiques montrent que les concentrations en manganèse et fer dissous augmentent le long de la colonne sédimentaire. Le modèle associe ce comportement à la réduction des oxydes métalliques avec des constantes cinétiques comprises dans le domaine des valeurs de la littérature.

Pour le site de BRL (**Figure 5.40** et **5.44**), les profils analytiques du manganèse dissous montrent que les concentrations augmentent dans les premiers centimètres. Après cette augmentation, les concentrations diminuent lentement. Comme pour les sites de Beaumont de Pertuis et de Mas Thibert, la modélisation attribue l'augmentation à la réduction des oxydes qui libèrent le Mn dissous. Celui-ci va ensuite précipiter avec les ions carbonates issus de la dégradation de la MO. Les constantes cinétiques obtenues pour ces réactions restent dans le domaine de la littérature. Pour le prélèvement de novembre 2007, les concentrations en fer dissous sont relativement faibles. Contrairement aux oxydes de manganèse, il semblerait que la réduction des oxydes de fer n'ait pas eu lieu en raison d'un potentiel redox trop élevé. Pour le prélèvement de mai 2008, les concentrations en fer dissous augmentent le long de la colonne du fait de la réduction des oxydes de fer. Il n'y a pas de diminution parce que la valeur du potentiel redox est légèrement inférieur au seuil qui rend la réduction chimiquement possible.

Pour le site de Vallabrègues (**Figure 5.41** et **5.45**), les profils analytiques montrent que les concentrations en fer et manganèse dissous sont très faibles ( $\sim 0,1 \mu\text{mol/l}$  pour Mn et  $\sim 1 \mu\text{mol/l}$  pour Fe) comparés aux autres sites ( $\sim 4 \mu\text{mol/l}$  pour Mn et  $\sim 200 \mu\text{mol/l}$  pour Fe pour Beaumont de Pertuis) et restent relativement constantes. Ceci s'explique par le fait qu'il n'y a pas eu ou très peu de réduction des oxydes en raison de l'efficacité de la diffusion interstitielle.



**Figure 5.38 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



Figure 5.39 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

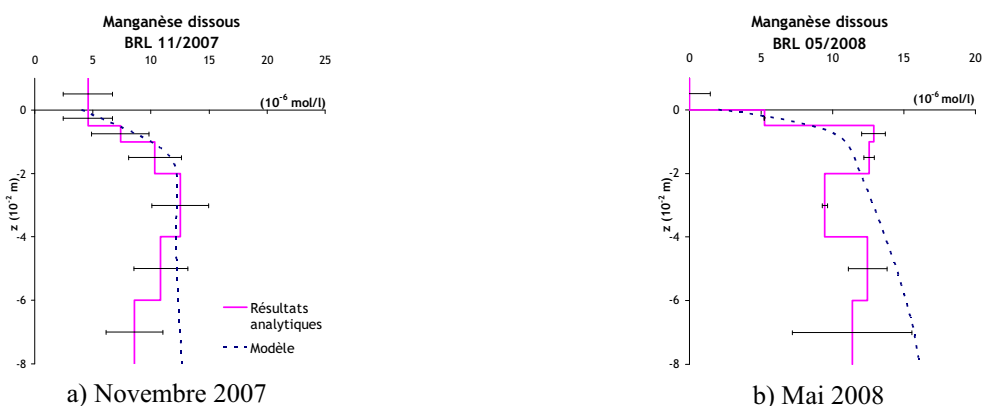


Figure 5.40 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

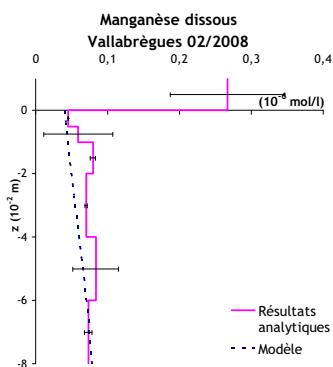


Figure 5.41 : Profils du manganèse dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

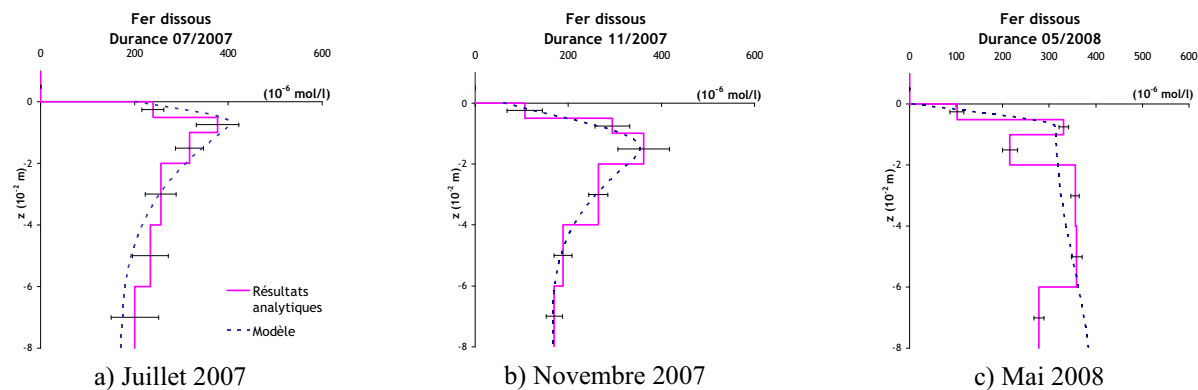


Figure 5.42 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.

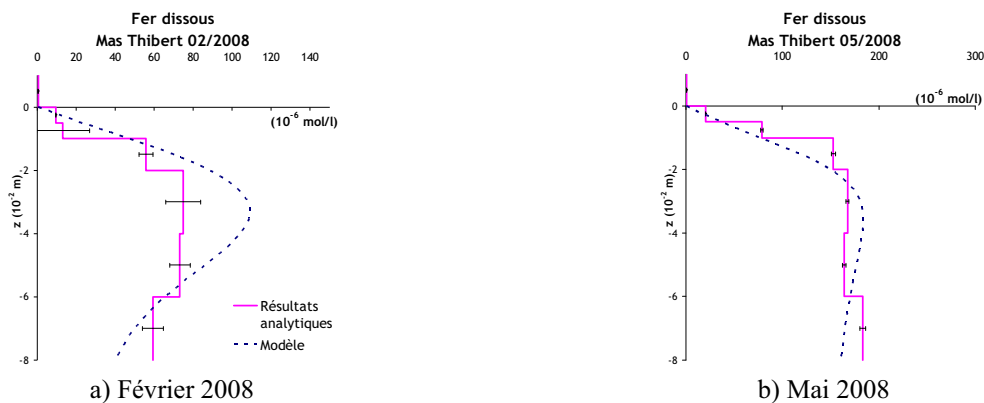


Figure 5. 43 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

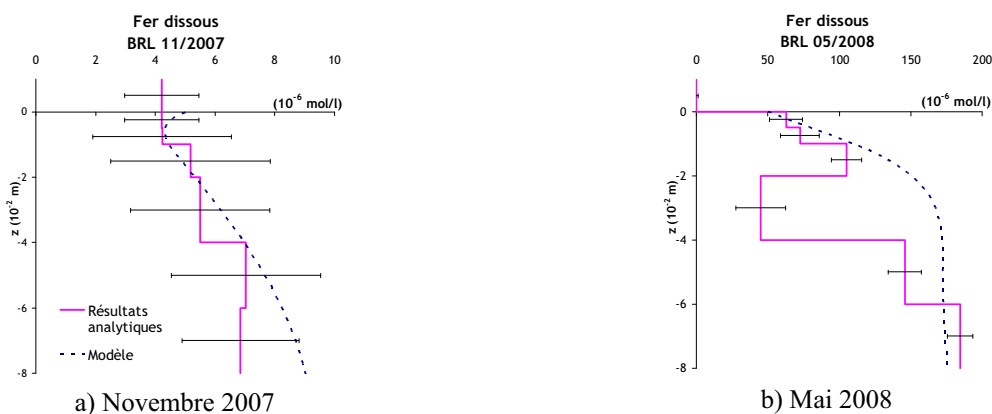


Figure 5. 44 : Profils du fer dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

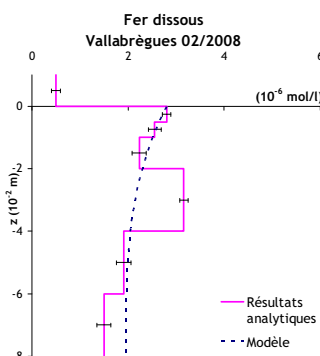
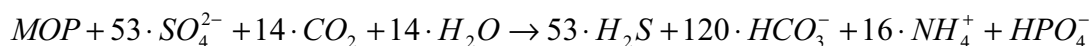


Figure 5. 45 : Profils du fer dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

#### IV.2.4 Sulfates

Comme pour les nitrates, les profils verticaux des sulfates ont été déterminés par analyse HPIC.

Pour le site de Beaumont de Pertuis (**Figure 5.46**), quelle que soit la date de prélèvement, les profils analytiques montrent une évolution des concentrations en sulfates similaires à celles des nitrates avec une chute rapide dans les premiers centimètres. Parmi les réactions prises en compte dans le modèle, cette brutale diminution des concentrations en sulfates est attribuée à la dégradation de la matière organique par sulfatoréduction :

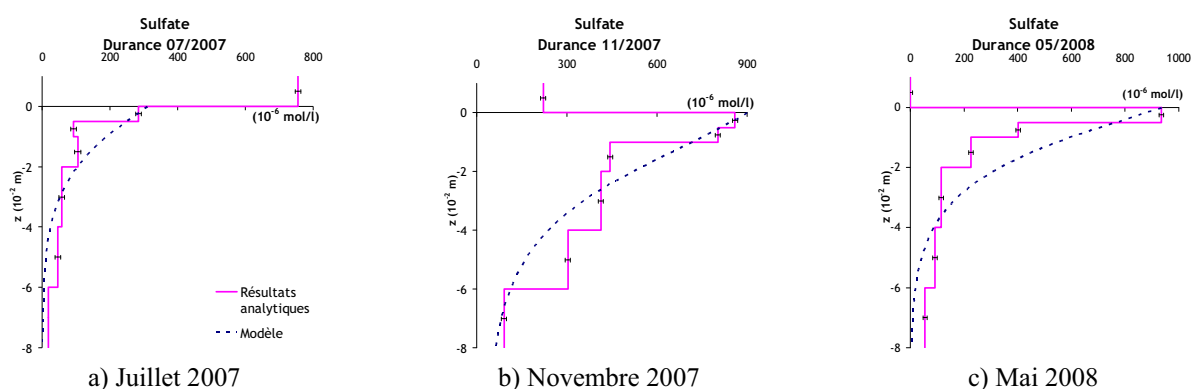




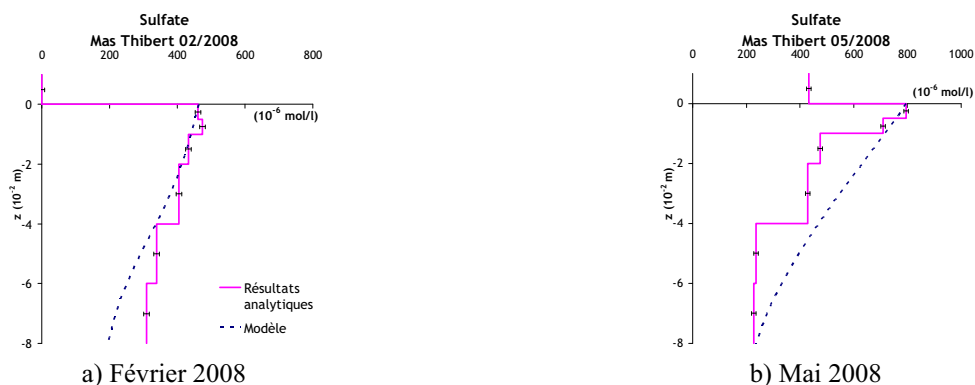
Pour le site de Mas Thibert (**Figure 5.47**), on observe une diminution beaucoup plus lente. Quant aux sites de BRL et de Vallabrègues (**Figure 5.46 et 5.49**), les profils analytiques des sulfates restent relativement constants.

Cette différence dans les profils est à relier directement aux profils des potentiels redox. Chimiquement, la réduction des sulfates ne peut se faire que pour  $E_h < -150$  mV (Olive, 1996). Comme nous l'avons vu un peu plus haut, cette condition est vérifiée uniquement sur les sites de Beaumont de Pertuis où les valeurs de redox mesurées s'approchent de -300mV et de Mas Thibert avec des valeurs de potentiels redox frôlant les -150mV.

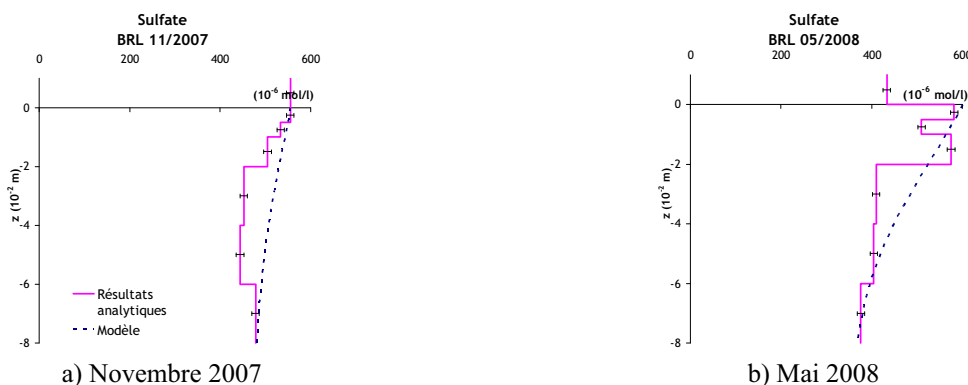
Pour les sites de Beaumont de Pertuis et Mas Thibert, les constantes cinétiques ( $k_{Li}^{SO_4^{2-}}$  et  $k_{In}^{Fe(OH)_3}$ ) de ces réactions sont proches de celles utilisées dans la littérature, quel que soit les sites considérés.



**Figure 5. 46 : Profils des sulfates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



**Figure 5. 47 : Profils des sulfates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 48 : Profils des sulfates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.**

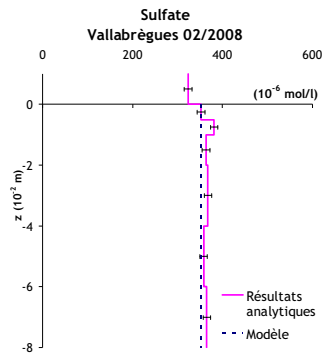


Figure 5. 49 : Profils des sulfates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

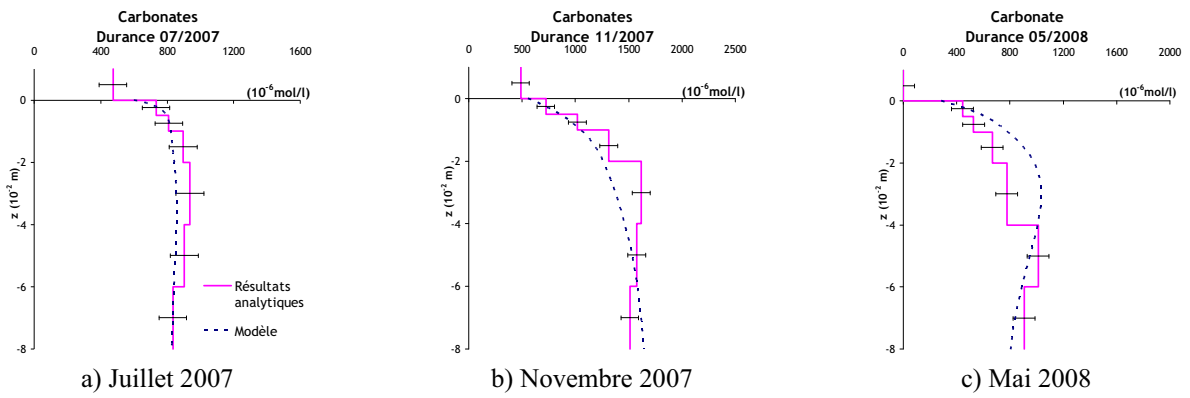
### IV.2.5 Carbonates

Les profils expérimentaux des carbonates sont déterminés à l'aide du COT-mètre SHIMADZU TOC-5000A en supposant que le carbone inorganique dissous est principalement constitué par les espèces carbonatées. Il faut noter que dans cette étude, nous appelons carbonates, la somme des espèces carbonatées ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ).

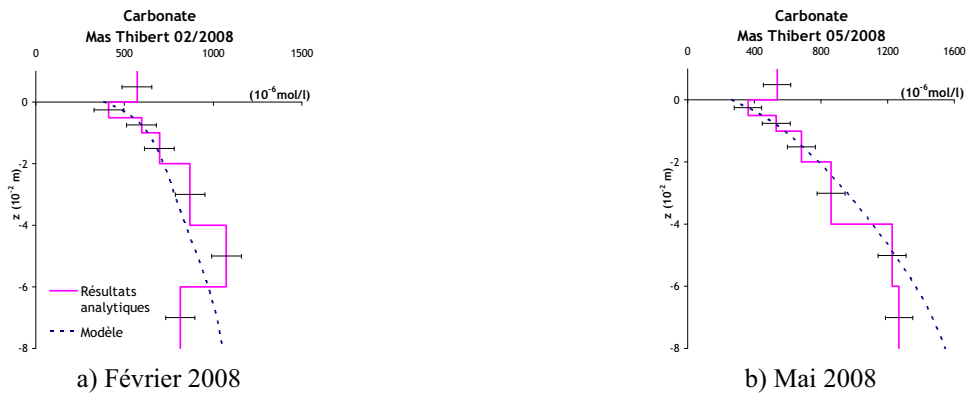
Pour le site de Beaumont de Pertuis (**Figure 5.50**), les profils analytiques montrent que la concentration des carbonates augmentent suite à l'oxydation de la matière organique et à la dissolution de la calcite. A partir de 2 cm de profondeur, la concentration en ions carbonates diminue. Le modèle attribue cette baisse à la précipitation des ions carbonates avec le manganèse et le fer dissous issus de la réduction des oxydes. En effet, les réactions de dégradation de la MOP produisent de l'alcalinité par libération d'ions  $\text{HCO}_3^-$ . Cette augmentation est susceptible de provoquer la précipitation de  $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Mn(II)}$  qui sont peu solubles sous la forme de  $\text{FeCO}_3$  (sidérite) et  $\text{MnCO}_3$  (rhodocrosite), comme cela a été montré précédemment.

Pour les sites de Mas Thibert et de BRL (**Figure 5.51** et **5.52**), la concentration des carbonates augmente. Parmi les processus pris en compte dans le modèle, cette augmentation est attribuée aux différentes réactions de dégradation de la MOP (respiration oxydative, dénitrification, réduction des oxydes et des sulfates) qui libèrent des carbonates dans l'eau interstitielle.

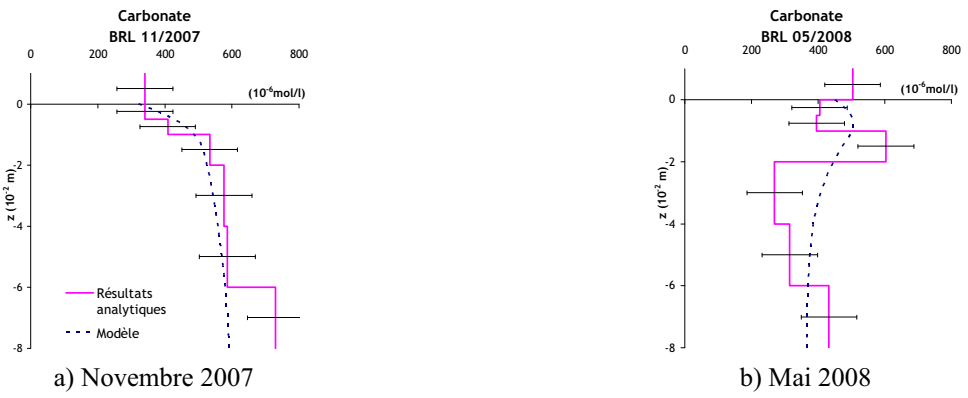
Quant au site de Vallabrègues (**Figure 5.53**), on retrouve le même comportement que pour les autres espèces chimiques. A savoir que les mécanismes de dégradation de la MOP sont minoritaires et que la concentration des carbonates reste quasiment constante le long de la colonne sédimentaire.



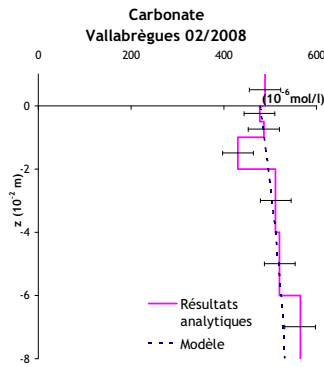
**Figure 5. 50 : Profils des carbonates dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



**Figure 5. 51 : Profils des carbonates dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 52 : Profils des carbonates dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.**



**Figure 5. 53 : Profils des carbonates dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.**

## IV.2.6 Les autres espèces dissoutes

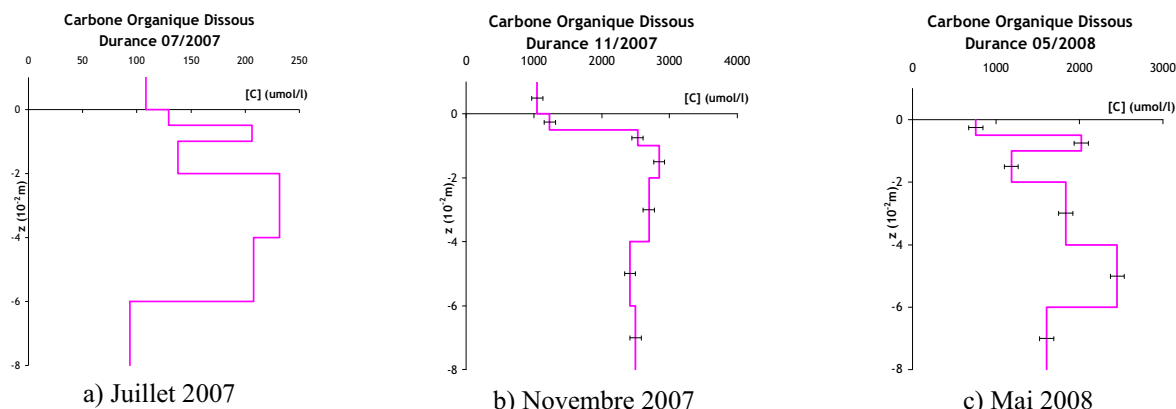
D'autres espèces dissoutes ont été mesurées le long des colonnes sédimentaires. Il s'agit du carbone organique dissous, des ions chlorures, de certains cations majeurs... Ces espèces n'interviennent pas de manière directe dans les processus biogéochimiques mais peuvent influencer le comportement des différentes espèces biogéochimiques précédemment montrées.

### **1. Carbone Organique Dissous**

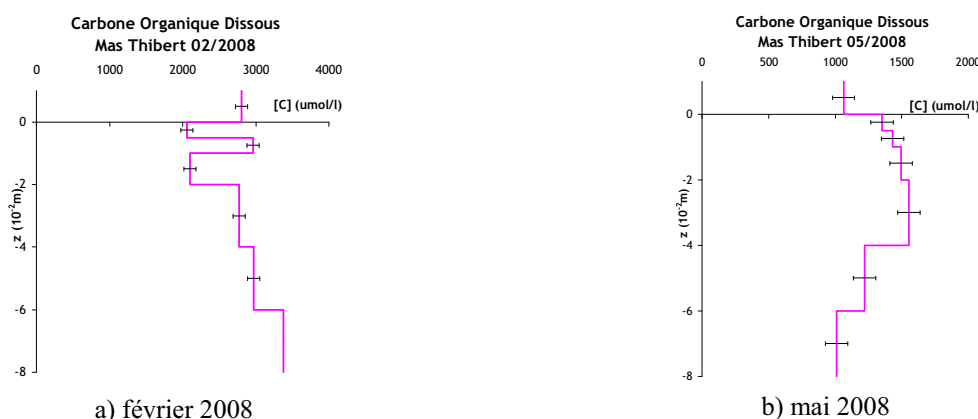
Les valeurs maximales de COD mesurées à BRL (**Figure 5.56**) sont comprises entre 1000 et 6000  $\mu\text{mol/l}$  et les valeurs minimales à Vallabrègues entre 200 et 800  $\mu\text{mol/l}$  (**Figure 5.57**). Ces observations sont à relier à celles précédentes sur le COP : les sédiments de BRL présentent la plus importante teneur en COP alors que c'est à Vallabrègues que l'on trouve la plus faible valeur.

Les profils de COD (**Figure 5.54, 5.55, 5.56 et 5.57**) montrent que quelque soit le site de prélèvement, leur concentration augmente dans la colonne sédimentaire.

Le modèle ne prend pas en compte les variations du carbone organique dissous mais ce comportement peut s'expliquer par la dégradation de la MOP qui libère des composés organiques dans l'eau interstitielle.



**Figure 5. 54 : Profils du carbone organique dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



**Figure 5. 55 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**

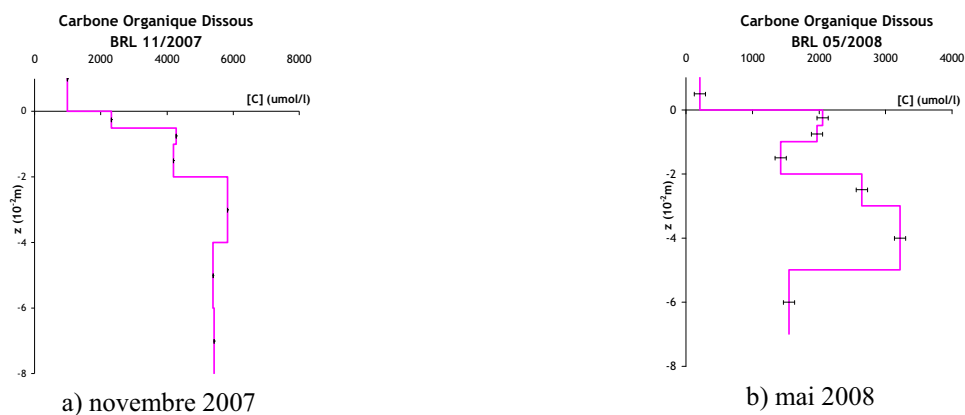


Figure 5. 56 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

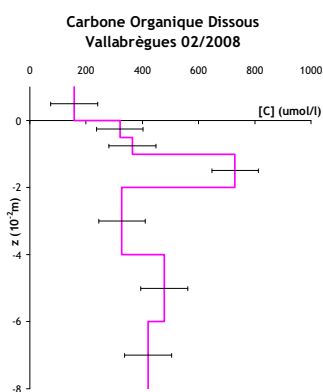


Figure 5. 57 : Profils du carbone dissous dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.

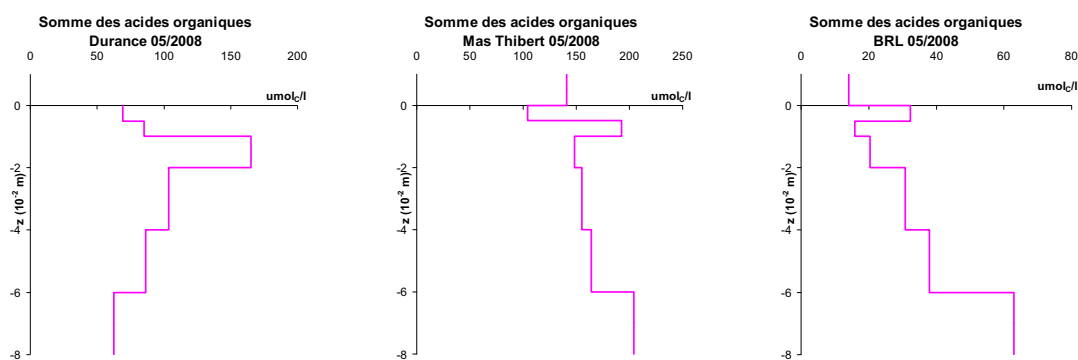
En effet, le carbone organique dissous est principalement constitué de substances humiques et de composés organiques (sucres, acides aminés, acides gras, alcools...) pouvant être issus de la dégradation de la MOP.

Les différents acides constituant le COD ont été identifiés dans l'eau interstitielle par HPIC sur les échantillons de la campagne de mai 2008 comme étant : acide tartrique, acide fumarique, acide lactique, acide acétique, acide propionique, acide butyrique, acide succinique, acide maléique, acide formique, acide valérique (**Tableau 5.11**).

Acides	Nombre d'atomes de carbone	Formule brute	Masse molaire (g/mol)
Acide formique	1C	HCOOH	46
Acide acétique	2C	CH <sub>3</sub> -COOH	60
Acide propionique	3C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	74
Acide lactique	3C	CH <sub>3</sub> .CHOH-COOH	90
Acide butyrique	4C	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -COOH	88
Acide fumarique	4C	HOOC-CH=CH-COOH.	116
Acide maléique	4C	HOOC-CH=CH-COOH.	116
Acide succinique	4C	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	118
Acide tartrique	4C	HOOC-CHOH-CHOH-COOH.	150
Acide valérique	5C	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	102

**Tableau 5. 11 : Acides identifiés comme constituant le COD de l'eau interstitielle sur les échantillons de la campagne de mai 2008.**

Les variations de ces acides pris séparément ne permettent pas de voir des tendances le long de la colonne sédimentaire. C'est pourquoi il est plus intéressant de voir les variations totales de tous ces acides (**Figure 5.58**).



**Figure 5. 58 : Somme des acides organiques mesurés sur les échantillons de la campagne de mai 2008.**

La somme de ces acides représente environ 10 à 20% du COD. Le reste étant vraisemblablement constitué de substances humiques (40-60% selon Parlanti et al., 2002) et de polymères organiques de structure plus complexes (sucres, acides aminés, acides gras...).

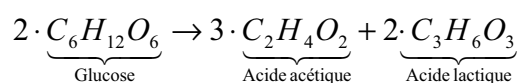
Le profil de la somme des acides suit la tendance des variations du COD le long de la colonne sédimentaire.

Ces acides mesurés sont issus de l'hydrolyse de la matière organique. La dégradation de la matière organique particulaire conduit à la libération dans l'eau interstitielle de polymères organiques. Ceux-ci présentent des structures complexes qui ne sont pas directement assimilés par les bactéries.

En effet, seuls les composés carbonés de faible poids moléculaire sont directement assimilables par les bactéries.

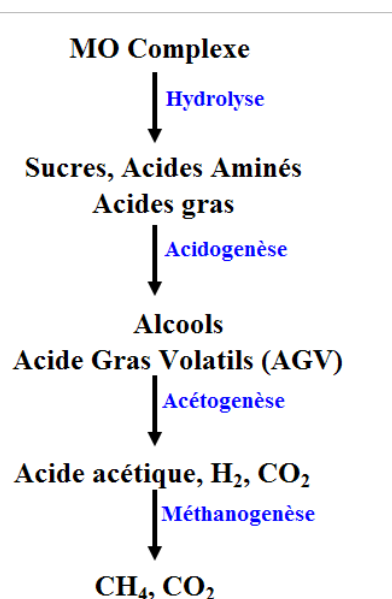
Les grosses molécules, telles que les polymères de matière organique (polysaccharides, protéines, lipides), sont d'abord hydrolysés en monomères (monosaccharides, acides aminés, acides gras) avant d'être assimilés par les cellules. Ces monomères peuvent aboutir à la formation d'acides organiques et d'alcools, comme l'acide propionique (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), l'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) dont certains vont produire de l'acide acétique par acétogenèse.

L'acide acétique et l'acide lactique sont particulièrement importants en géochimie car ces produits sont largement utilisés par la respiration bactérienne (Parmentier, 2006). A titre d'exemple, ces deux produits peuvent être formés par la fermentation acéto-lactique du glucose:



L'acide acétique pourra ensuite se transformer en acide formique puis en méthane au cours de la méthanogenèse.

Nos analyses ne permettent pas d'établir un mécanisme réactionnel détaillé entre les différents acides identifiés, toutefois on peut représenter globalement l'ensemble de ces processus par le schéma suivant (**Figure 5.59**):



**Figure 5. 59 : Schéma de l'hydrolyse de la matière organique par les bactéries**

Ces processus d'hydrolyse de la matière organique sont des processus qui se situent en amont et en aval des processus diagénétiques considérées dans notre étude. Ils sont contrôlés par l'activité microbologique et peuvent modifier leurs cinétiques, et donc influencer les réactions prises en compte dans notre étude.

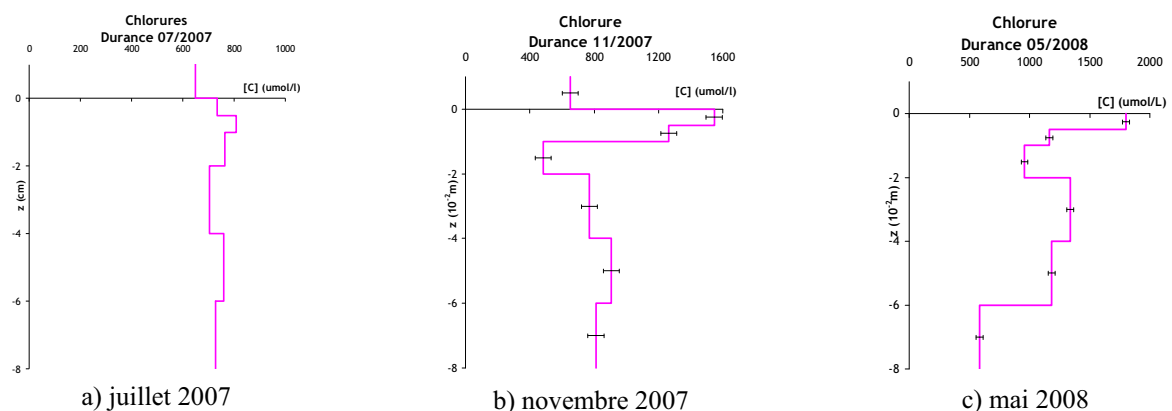
Les profils de COD permettent de les mettre en évidence. Ils n'ont pas été intégrés dans notre modélisation mais leur prise en compte peut constituer une des perspectives de notre étude.

## 2. Chlorures

Les ions chlorures sont mesurés comme les nitrates et les sulfates par HPIC ; leurs profils verticaux sont présentés dans les figures suivantes (**Figure 5.60, 5.61, 5.62 et 5.63**).

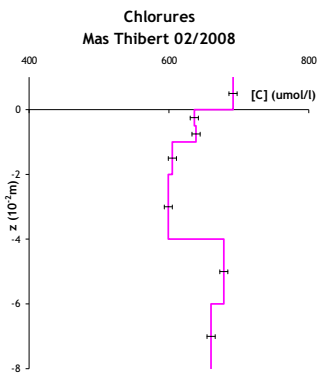
Ces espèces chimiques ne sont pas connues comme pouvant participer aux réactions chimiques de la diagénèse précoce. Ainsi on peut s'attendre à ce que leur profil reste invariant le long de la colonne sédimentaire. Ces prévisions sont respectées pour les sites de Vallabrègues, de Beaumont de Pertuis (juillet 2007), de Mas Thibert (février 2008) et de BRL (novembre 2007).

Mais cette invariance dans les profils n'est pas respectée pour les prélèvements de Beaumont de Pertuis (novembre 2007) et les prélèvements de mai 2008 à Beaumont de Pertuis, Mas Thibert et BRL. A ces dates et sur ces sites, il est observé un enrichissement en zone oxique : les concentrations sous l'interface sont supérieures à celles de la colonne d'eau suggérant que les sédiments sont une source de  $\text{Cl}^-$  pour la colonne d'eau. En profondeur, les profils de  $\text{Cl}^-$  retrouvent leur valeur dans la colonne d'eau. Ces observations sont déroutantes d'autant que les ions chlorures sont des composés très solubles qui ne se lient pas facilement et qui précipitent assez peu, à part peut être avec les ions argent ou mercure. Cependant, l'absence de ces deux ions dans nos eaux interstitielles semble indiquer qu'il n'y pas eu dissolution de chlorure d'argent ou de mercure. Dans le traitement des eaux, il est toutefois connu que les ions chlorure pouvaient s'adsorber sur certaines apatites  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (hydroxyapatite phosphocalcique) par substitution avec les ions  $\text{OH}^-$ . On peut supposer que les ions chlorures se désorbent des apatites dans la zone oxique par échange avec les ions  $\text{OH}^-$ . La présence d'apatite dans le sédiment pourrait être une hypothèse pour expliquer l'augmentation d'ions chlorure au niveau de l'interface.

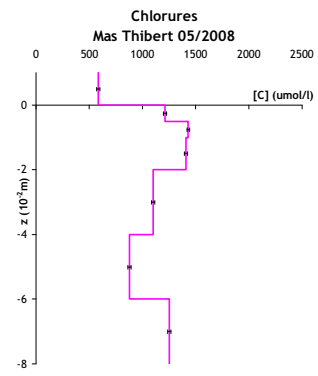


**Figure 5. 60 : Profils des chlorures dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**



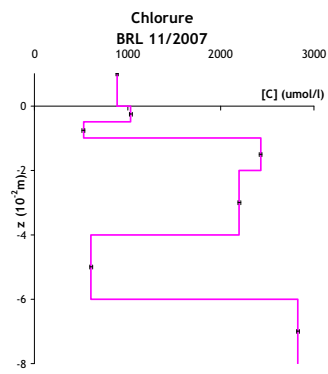


a) février 2008

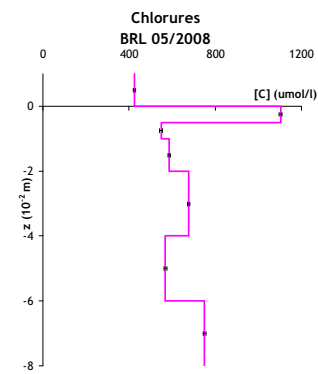


b) mai 2008

**Figure 5. 61 : Profils des chlorures dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.**

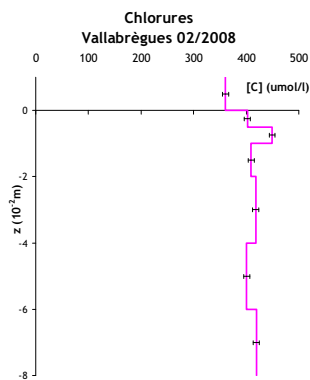


a) novembre 2007



b) mai 2008

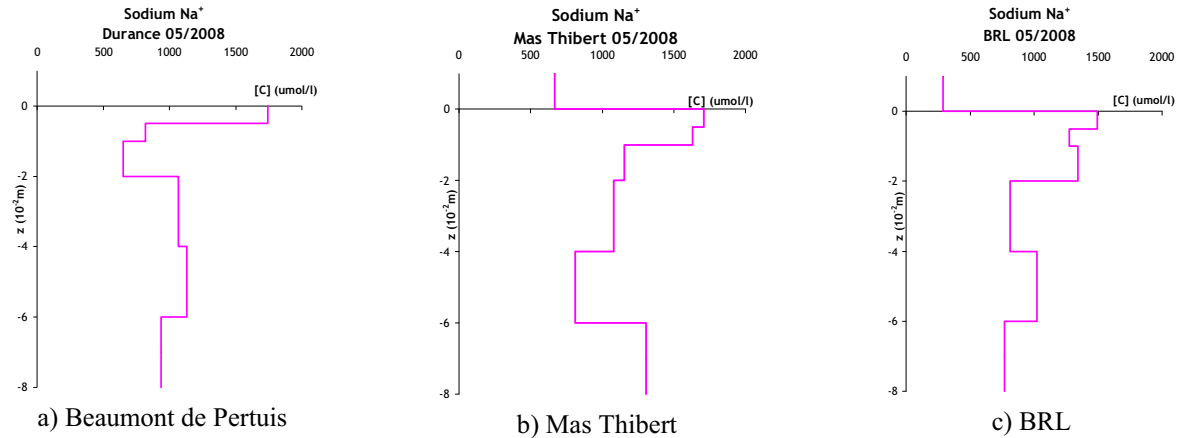
**Figure 5. 62 : Profils des chlorures dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.**



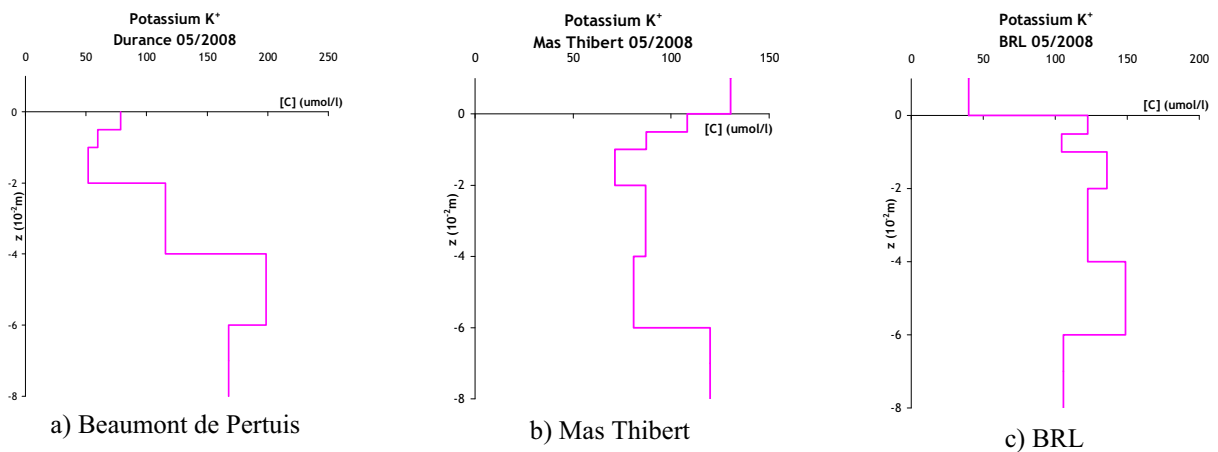
**Figure 5. 63 : Profils des chlorures dans les sédiments de Vallabrègues en février 2008.**

### 3. Cations majeurs

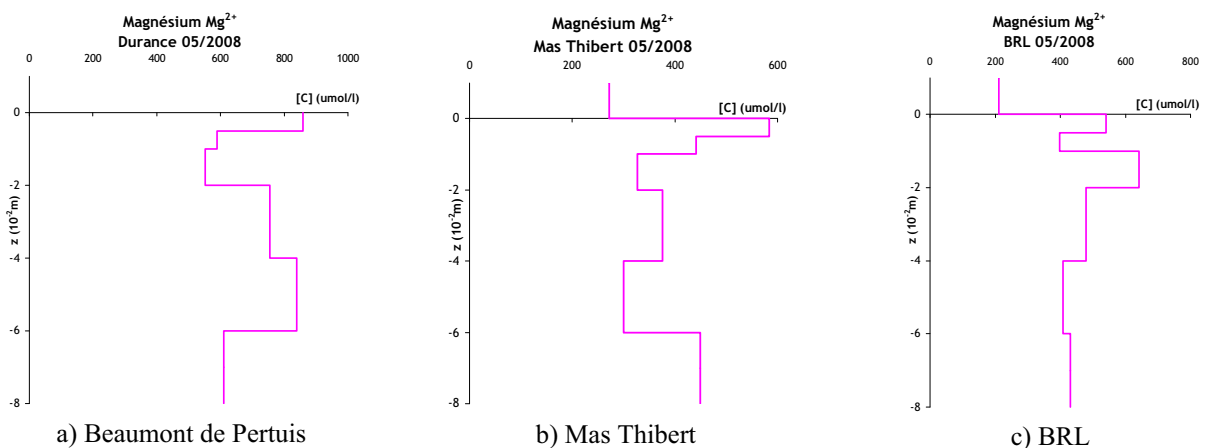
Les mesures des cations majeurs comme le sodium, le potassium, le magnésium et le calcium ont pu être faites par HPIC uniquement pour l'eau interstitielle des carottes prélevées en mai 2008 (**Figure 5.64, 5.65, 5.66 et 5.67**).



**Figure 5. 64 : Profils des ions sodium au cours de la campagne de mai 2008.**



**Figure 5. 65 : Profils des ions potassium au cours de la campagne de mai 2008.**



**Figure 5. 66 : Profils des ions magnésium au cours de la campagne de mai 2008.**

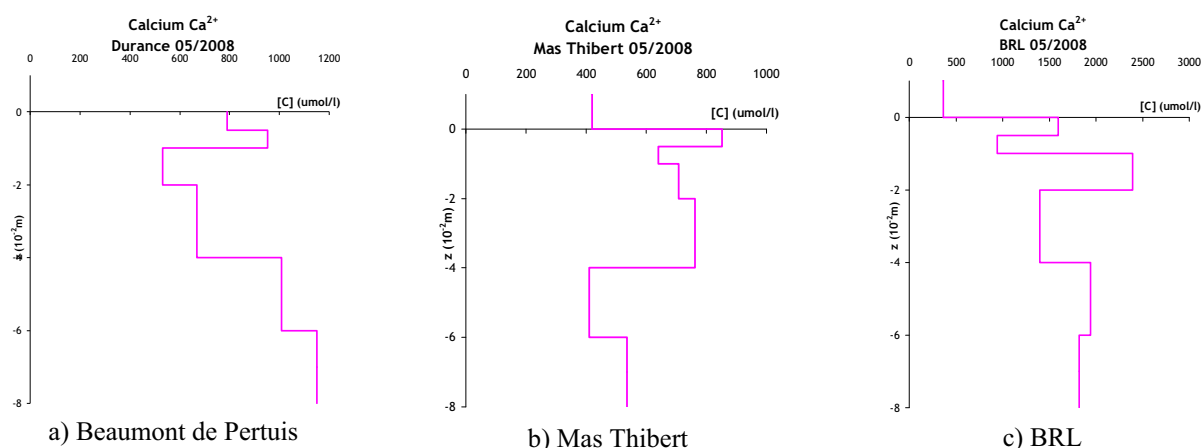


Figure 5. 67 : Profils des ions calcium au cours de la campagne de mai 2008.

Les concentrations en cations majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) se situent dans la même gamme de valeurs pour les trois sites concernés par ces analyses : Beaumont de Pertuis, Mas Thibert et BRL (Tableau 5.12).

	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
<b>Beaumont de Pertuis</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	500 - 1500	50 - 200	500 - 900	500 - 1200
<b>Mas Thibert</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	600 - 1600	70 - 120	250 - 600	400 - 900
<b>BRL</b> ( $\mu\text{mol/l}$ )	700 - 1500	100 - 150	400 - 550	1000 - 1500

Tableau 5. 12 : Gammes de concentrations des cations majeurs dans l'eau interstitielle des échantillons de la campagne de mai 2008

Ces espèces chimiques ne participent pas directement aux différents processus de dégradation de la matière organique. Ainsi ils devraient avoir un comportement conservatif le long de la colonne sédimentaire.

Or, les profils analytiques montrent des variations de leur concentration le long de la colonne de sédiment. Les variations les moins importantes sont observées pour les sédiments de BRL. Pour les sédiments de Beaumont de Pertuis et Mas Thibert, on observe la production de cations sous l'interface eau - sédiment puis les concentrations diminuent pour retrouver quasiment les valeurs dans la colonne d'eau.

Ces résultats montrent que les cations majeurs peuvent intervenir dans des réactions secondaires comme des réactions de précipitation/dissolution : la production d'ions calcium ou magnésium peuvent être attribuée à la dissolution de phases minérales comme la calcite  $\text{CaCO}_3$  ou la magnésite  $\text{MgCO}_3$ . De plus, ces cations sont connus pour être particulièrement sensibles aux échanges ioniques avec les minéraux argileux. La force ionique augmentant dans le sédiment, ils peuvent être remobilisés par substitution avec d'autres éléments. Au delà de la zone oxygène, comme pour les autres espèces présentées, il s'établit un « état d'équilibre » et les concentrations sont celles de la colonne d'eau.

### **IV.3 Biais analytiques en absence d'échantillonnage sous atmosphère inerte**

Le modèle développé dans ce travail permet d'analyser et d'interpréter les profils de paramètres en termes de réactions diagénétiques. On peut aussi arriver à simuler des artefacts expérimentaux, comme la réoxydation des sédiments anoxiques par l'oxygène ambiant.

En effet, une première campagne a été effectuée en février 2007. Lors de cette campagne, le dispositif d'échantillonnage des carottes sous atmosphère inerte n'était pas encore au point. Ainsi l'échantillonnage s'est effectué sous atmosphère ambiante. Cela a eu quelques conséquences sur les distributions verticales des espèces chimiques sensibles au redox.

Une première simulation montre un ajustement incorrect par rapport aux résultats expérimentaux dans la zone anoxique. Cela est notamment visible avec le fer dissous dont le profil montre des valeurs de concentrations bien en deçà de celles des campagnes suivantes. Le fer est beaucoup plus sensible à la réoxydation que le manganèse. Ces faibles concentrations peuvent s'expliquer par le fait que le fer dissous s'est aussitôt réoxydé en oxyde au cours de l'oxygène lors de l'échantillonnage. Pour les nitrates et sulfates, leur concentration dans la zone oxiqne est au dessus de ce que le modèle peut simuler : les ions ammoniac et sulfures issus de la réduction des nitrates et des sulfates ont eux aussi été réoxydés par l'oxygène ambiant.

Afin de reproduire ce phénomène, le modèle a pris en compte cette réoxydation. Un deuxième calcul a été réalisé en reprenant le premier calcul du modèle et en le complétant en forçant une concentration constante en  $O_2$  sur toute la colonne sédimentaire ( $180 \mu\text{mol.l}^{-1}$ , valeur correspondant à la valeur de la concentration en  $O_2$  dans la colonne d'eau) pendant 20 minutes, ce qui correspond au temps moyen d'un échantillon en contact avec l'air ambiant : le modèle montre un ajustement plus cohérent avec les résultats expérimentaux. (**Figure 5.68**).

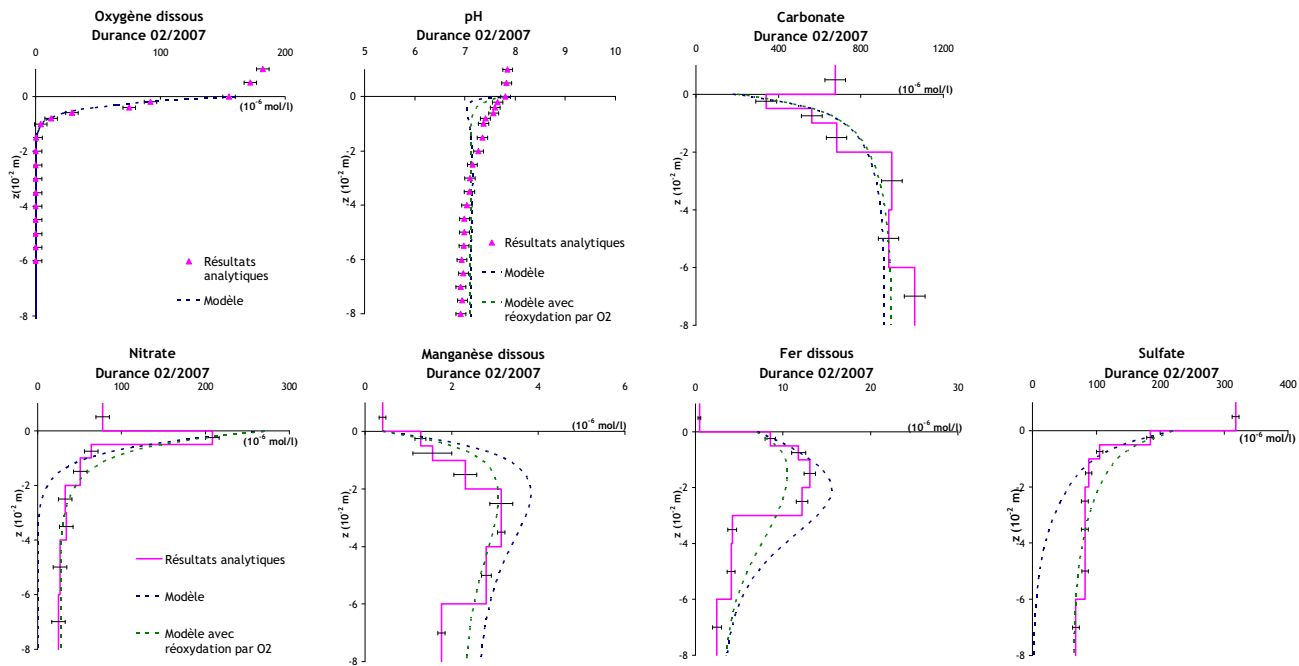


Figure 5. 68 : Résultats des prélèvements de la campagne de février 2007 à Beaumont de Pertuis

---

# CHAPITRE 6

## COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES (Co, Cu, Ni, Pb et Zn) DANS LES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX

---

La méthodologie précédemment décrite a été appliquée pour étudier le comportement des ETM dans la colonne sédimentaire. Les ETM analysés au cours de cette étude sont : Co, Cu, Ni, Pb et Zn. Ces ETM ont été choisis pour plusieurs raisons :

- 1) Ils sont toxiques et participent à la contamination des sols et des sédiments<sup>7</sup>.
- 2) Ce sont des métaux de transition et ils présentent dans les milieux aquatiques un caractère intermédiaire. Si l'on se réfère à la classification du chapitre 2, ils sont de classe C.
- 3) Ils présentent une affinité pour les phases diagénétiques (oxydes, matière organique, carbonates, sulfures...) dont nous avons montré l'évolution dans le chapitre précédent.
- 4) D'un point de vue métrologique, leurs concentrations dans l'environnement autorisent leur détection par ICP-AES.
- 5) Enfin, dans le cadre de la problématique des transferts des radionucléides dans les cours d'eau, certains sont particulièrement intéressants. C'est le cas du cobalt, du nickel et du plomb : le cobalt 60 et le nickel 63 sont présents dans les effluents des centrales ; les plombs 210, 211, 212 et 214 sont des émetteurs  $\beta$  d'origine naturelle générés par la décroissance de l'uranium 238 dans l'environnement avec le radon 222 et le polonium 210.

---

<sup>7</sup> Voir Annexe 4.

# I. LES ETM DANS LA COLONNE D'EAU

## I.1 Fractionnement solide - liquide

Le tableau suivant (**Tableau 6.1**) montre la répartition solide liquide des métaux considérés dans la colonne d'eau. La fraction liquide correspond à la fraction qui a été filtrée à  $0,45 \mu\text{m}$  : c'est la fraction dissoute et colloïdale ( $< 0,45 \mu\text{m}$ ). La fraction solide correspond aux matières en suspension de taille  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Sur chaque filtre contenant les MES filtrées et séchées a été effectué une minéralisation totale afin de déterminer les métaux totaux fixés. Du fait des faibles quantités de MES obtenues, il n'est possible de déterminer que la composition en ETM totaux fixés sans avoir accès à la composition des MES de chaque site.

Le ratio entre métal fixé et métal dissous correspondant au  $K_d^8$  a été calculé. Ce tableau permet de mettre en évidence différents points :

1) Les  $K_d$  varient typiquement de 1 à 3 ordres de grandeur selon les sites pour un métal donné. Le  $K_d$  est souvent considéré comme un paramètre site - spécifique (Fournier-Bidoz and Garnier-Laplace, 1994). Les valeurs de  $K_d$  les plus importantes ont été mesurées sur le site de BRL et les plus faibles à Vallabrègues. Ceci est à mettre en relation avec les propriétés granulométriques décrites au chapitre précédent. Le site de BRL étant principalement constitué de sédiments fins cohésifs, les ETM s'y accumulent à des niveaux de concentration plus élevés que pour le site de Vallabrègues qui présente des caractéristiques granulométriques sableuses. A l'inverse, les concentrations en ETM dissous sont plus élevées à Vallabrègues qu'à BRL. Ainsi cette observation permet de mettre en évidence le fait que le  $K_d$  diminue lorsque la taille des particules augmente.

2) Les  $K_d$  varient typiquement de 1 à 3 ordres de grandeur entre les métaux. Hormis le fer et le manganèse, on trouve les valeurs de  $K_d$  les plus importantes pour le plomb et le zinc, quel que soit le site. A l'opposé, les valeurs de  $K_d$  les plus faibles sont trouvées pour le cobalt, le cuivre et le nickel. Un  $K_d$  faible indique une forte contribution des métaux dissous à la concentration totale (Vignati, 2004).

3) On observe que les  $K_d$  des métaux analysés varient en fonction de la concentration en MES. Il n'est pas possible de faire le lien entre concentration en MES et  $K_d$  des différents sites, du fait de leur caractéristiques totalement différentes. Mais cette comparaison reste possible sur des échantillons prélevés sur un même site à différents moments de l'année. Sur le site de BRL, entre la campagne de novembre 2007 et mai 2008, la concentration en MES mesurée a augmenté de 14,2 à

---

<sup>8</sup> Voir Annexe 5

17,8 mg.l<sup>-1</sup> ; dans le même temps les Kd des différents métaux analysés ont diminué à l'exception de celui du plomb. De la même manière, sur le site de Mas Thibert, entre les campagnes de février 2008 et de mai 2008, la concentration en MES augmente de 22 à 24,4 mg.l<sup>-1</sup> parallèlement à une diminution des Kd des différents métaux analysés à l'exception de celui du nickel cette fois. Ainsi d'une manière générale les Kd diminuent avec l'augmentation de la concentration en matière en suspension. Ceci est en accord avec différentes études qui ont montré ce comportement aussi bien dans les environnements marins que fluviaux (Benoit and Rozan, 1999; Honeyman and Santschi, 1988). Cet effet est appelé l'effet de la concentration en particules (PCE : Particle Concentration Effect (O'Connor and Connolly, 1980)). Benoit et Rozan en 1999 ont montré que le PCE pouvait être attribué à deux causes principales ;

- la contribution des métaux liés aux colloïdes inclus dans la fraction dissoute par la filtration à 0,45 µm ;
- la contribution, par exemple, lors d'évènements de crue, de grosses particules caractérisées par des surfaces pauvres en sites d'adsorption.



	Campagne N°1 Beaumont de Petruis Février 2007	Campagne N°2 Beaumont de Petruis Juillet 2007	Campagne N°3 Beaumont de Petruis Novembre 2007	Campagne N°4 BRL Novembre 2007	Campagne N°5 Mas Thibert Février 2008	Campagne N°6 Vallabréghes Février 2008	Campagne N°7 Mas Thibert Mai 2008	Campagne N°8 BRL Mai 2008	Campagne N°9 Beaumont de Petruis Mai 2008
Métaux dissous									
Fe (mg/l)	0,026	0,053	0,17	0,011	0,027	0,028	0,048	0,015	N.D.
Mn (µg/l)	2,22	1,363	1,2128	5,748	6,134	14,691	7,23	5,966	N.D.
Co (µg/l)	0,6375	0,153	0,174	< L.D	0,563	0,636	0,905	0,364	N.D.
Cu (µg/l)	< L.D	0,631	< L.D	0,956	0,767	1,581	0,955	1,032	N.D.
Ni (µg/l)	1,3792	1,825	< L.D	1,599	2,438	2,008	2,251	2,21	N.D.
Pb (µg/l)	< L.D	3,504	2,42	3,164	7,202	2,904	5,938	3,178	N.D.
Zn (µg/l)	< L.D	3,536	4,365	5,971	7,941	11,262	8,451	5,231	N.D.
Métaux fixés au MES	4,15	~2,2	2,168	14,2	22	2,5	24,4	17,8	N.D.
Fe (mg/g)	N.D.	113,17	320,76	280,30	72,67	13,56	56,37	245,36	N.D.
Mn (µg/g)	N.D.	6230,36	9458,76	1838,71	1400,00	265,15	894,44	1348,95	N.D.
Co (µg/g)	N.D.	28,13	53,84	133,44	20,23	< L.D	26,74	138,79	N.D.
Cu (µg/g)	N.D.	11,36	31,77	394,14	22,42	201,60	12,76	364,32	N.D.
Ni (µg/g)	N.D.	26,14	18,45	588,69	49,33	< L.D	62,69	535,81	N.D.
Pb (µg/g)	N.D.	572,87	233,96	948,91	290,27	62,13	186,03	1012,47	N.D.
Zn (µg/g)	N.D.	2910,62	3265,99	9513,47	1100,00	196,97	902,78	9172,66	N.D.
<b>Ratio Métaux fixés au MES / Métaux dissous</b>									
Fe (l/gsséd.sec)	N.D.	2131,28	1866,84	25481,52	2691,36	484,31	1174,33	16357,05	N.D.
Mn (l/gsséd.sec)	N.D.	4572,00	7799,11	319,89	228,24	18,05	123,71	226,11	N.D.
Co (l/gsséd.sec)	N.D.	183,93	309,43	N.D.	36,94	N.D.	29,55	362,26	N.D.
Cu (l/gsséd.sec)	N.D.	21,40	N.D.	412,28	29,23	127,51	13,36	372,98	N.D.
Ni (l/gsséd.sec)	N.D.	14,32	N.D.	368,16	20,23	N.D.	27,80	242,45	N.D.
Pb (l/gsséd.sec)	N.D.	163,50	96,68	299,91	40,30	21,39	31,33	318,59	N.D.
Zn (l/gsséd.sec)	N.D.	823,12	748,22	1593,28	138,52	17,49	106,82	1753,52	N.D.

**Tableau 6.1 : Fractionnement solide-liquide des métaux dans la colonne d'eau**

## I.2 Influence des colloïdes sur le transport des ETM

Des filtrations à 0,02 µm sur des échantillons d'eau de BRL et de Mas Thibert au cours de la dernière campagne de mai 2008 ont été réalisées, en plus des filtrations à 0,45 µm. Les métaux ont été dosés dans ces deux fractions. Les concentrations des métaux dans chacune des fractions sont présentées dans le **Tableau 6.2**. Le rapport des concentrations à 0,02 µm sur les concentrations à 0,45 µm est également reporté. Ce rapport montre la contribution de la fraction colloïdale à la phase « dissoute » filtrée à 0,45 µm.

<b>Métal</b>		<b>Mas Thibert Mai 2008</b>	<b>BRL Mai 2008</b>
<b>Fe</b>	0,45 µm (mg/l)	0,048	0,011
	0,02 µm (mg/l)	0,0284	0,0064
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,59</b>	<b>0,58</b>
<b>Mn</b>	0,45 µm (µg/l)	7,23	5,966
	0,02 µm (µg/l)	5,193	4,163
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,72</b>	<b>0,70</b>
<b>Co</b>	0,45 µm (µg/l)	0,905	0,394
	0,02 µm (µg/l)	0,796	0,338
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,88</b>	<b>0,86</b>
<b>Cu</b>	0,45 µm (µg/l)	<L.D	2,032
	0,02 µm (µg/l)	< L.D	1,442
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>N.D.</b>	<b>0,71</b>
<b>Ni</b>	0,45 µm (µg/l)	2,251	2,21
	0,02 µm (µg/l)	1,981	1,856
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,88</b>	<b>0,84</b>
<b>Pb</b>	0,45 µm (µg/l)	2,938	3,178
	0,02 µm (µg/l)	1,254	1,312
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,43</b>	<b>0,41</b>
<b>Zn</b>	0,45 µm (µg/l)	8,451	5,631
	0,02 µm (µg/l)	5,493	3,266
	Rapport 0,02 µm/0,45 µm	<b>0,65</b>	<b>0,58</b>

**Tableau 6. 2 : Contribution de la fraction colloïdale à la fraction « dissoute » pour les métaux analysés.**

Ces résultats indiquent que les colloïdes jouent un rôle significatif dans le comportement des ETM « dissous » tels que Zn, Pb et Cu. Ces résultats montrent une forte contribution des fractions colloïdales dans le transport du Pb « dissous » (plus de la moitié du plomb « dissous »). Au contraire, les faibles concentrations de Ni et Co dans la fraction colloïdale suggèrent une distribution entre les phases dissoute et particulaire contrôlée principalement par la concentration particulaire.

Comme cela est suggéré par différents auteurs (Dai et al., 1995; Wen et al., 1997), il est probable que les particules colloïdales comprises entre 0,45 et 0,02 µm soient principalement des composés organiques. Généralement ces composés organiques « dissous » sont constitués principalement de

substances humiques (40 - 60%). De plus, dans plusieurs cours d'eau, 24 à 27% du carbone organique dissous a été identifié comme étant de la matière colloïdale (Dai et al., 1995; Wen et al., 1997).

En particulier, le cuivre et le plomb sont connus pour leur forte affinité pour les ligands organiques (Tipping, 1994).

Néanmoins, des phases colloïdales inorganiques peuvent également jouer un rôle important sur le contrôle de la mobilité et du transport de Cu, Pb et Zn, comme le fer et le manganèse (Citeau, 2004; Schemel et al., 2000). Notre étude suggère que les oxydes de fer et de manganèse pourraient avoir une influence non négligeable sur le transport des ETM en milieux aquatiques. Nos résultats montrent que la moitié du fer « dissous » est sous forme colloïdale, mettant ainsi en évidence que la moitié du transport du Fe se fait sous cette forme ; ce qui est en accord avec les résultats de Citeau (2004).

D'autres auteurs (Huerta-Diaz et al., 1998) ont souligné aussi l'importance des ligands inorganiques telles que les bisulfures dans la mobilité de ces ETM. Ainsi, ils ont montré que, pour des sédiments anoxiques et pour des concentrations de  $\Sigma\text{H}_2\text{S} > 10^{-6,5}\text{M}$ , la spéciation du Cu dissous était dominée par la formation de complexes solubles Cu-bisulfures. Ces mêmes auteurs ont également montré que le Pb pouvait être significativement retenu dans la phase dissoute par complexation avec des bisulfures et/ou des ligands organiques de type thiols. Ils ont ainsi proposé qu'une complexation plus importante du Cu et du Pb avec des ligands organiques et/ou inorganiques par rapport au zinc soit responsable de leur rétention dans la phase dissoute. Ces résultats nous confortent dans l'idée de la prise en compte des phases colloïdales, notamment pour le fer et le manganèse.

Le fait d'intégrer ces colloïdes dans la phase « dissoute » entraîne une surestimation des concentrations métalliques dissoutes et par conséquent, une sous-estimation de la phase particulaire, cela est particulièrement vrai pour le plomb, le cuivre et le zinc.

## II. MOBILITE DES ETM DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE

Les résultats d'extraction séquentielle, les profils analytiques en ETM dissous et l'application du modèle nous permettent d'analyser et de comprendre la mobilité des ETM considérés dans la colonne sédimentaire. Le tableau suivant (**Tableau 6.3**) présente les concentrations maximales et minimales des ETM dans leur phase dissoute et particulaire dans les 10 premiers centimètres de la colonne sédimentaire dans nos sites de prélèvements. En première approche, il est observé que :

1) Mis à part pour le site de Vallabrègues, on observe des concentrations en ETM particulaires plus importantes sur les sites du Rhône (BRL et Mas Thibert) que de la Durance (Beaumont de Pertuis). Les concentrations les plus importantes sont mesurées sur le site de BRL et les plus faibles sur le site de Vallabrègues. Ceci s'explique par les propriétés granulométriques : les sédiments de BRL sont des sédiments fins et cohésifs et ont tendance à fixer plus facilement les ETM, contrairement à Vallabrègues où les sédiments grossiers retiennent moins d'ETM.

2) Les concentrations en ETM dissous les plus importantes sont mesurées sur le site de BRL et les plus faibles sur le site de Vallabrègues. Cela met en évidence une remobilisation plus importante des ETM pour ce type de sédiment.

3) Les variations en concentrations maximales et minimales les plus importantes sont reportées pour le site de BRL. Cela met en évidence une évolution importante dans la colonne sédimentaire de la répartition solide-liquide des ETM pour ce type de sédiment. Pour le site de Vallabrègues, la différence entre concentrations maximales et minimales de la phase dissoute des ETM est plutôt faible, comparée aux autres sites et il est donc observé une faible évolution de la répartition solide liquide des ETM dans ces sédiments.

	Beaumont de Pertuis		Mas Thibert		BRL		Vallabrègues	
	Phase dissoute (nmol/l)	Phase particulaire (nmol/gSéd.sec)	Phase dissoute (nmol/l)	Phase particulaire (nmol/gSéd.sec)	Phase dissoute (nmol/l)	Phase particulaire (nmol/gSéd.sec)	Phase dissoute (nmol/l)	Phase particulaire (nmol/gSéd.sec)
<b>Co</b>	2 - 62	32 - 104	9 - 196	76 - 96	3 - 200	83 - 197	2 - 9	63 - 81
<b>Cu</b>	6 - 217	58 - 166	2 - 387	140 - 312	20 - 1246	251 - 483	33 - 55	51 - 68
<b>Ni</b>	35 - 197	82 - 492	72 - 250	250 - 475	34 - 350	287 - 793	48 - 89	160 - 307
<b>Pb</b>	34 - 167	5 - 66	65 - 173	40 - 115	40 - 274	89 - 190	18 - 27	36 - 53
<b>Zn</b>	160 - 2017	378 - 3342	1121 - 4229	2829 - 5551	591 - 4661	1176 - 4631	302 - 553	1228 - 3617

**Tableau 6. 3 : Concentrations métalliques minimales et maximales dans les 10 premiers centimètres des sédiments des différents sites de prélèvements.**

Comme pour le fer et le manganèse, les résultats d'extraction séquentielle montrent des variations des différentes fractions au sein de la colonne sédimentaire. Il est difficile d'attribuer un mécanisme à ces variations tant ils peuvent être nombreux et variés. A la vue des variations de la fraction résiduelle (fraction qui est sensée idéalement ne pas varier), il semblerait que d'autres phénomènes interviennent - comme l'historique et les différents types de dépôts, les apports anthropiques... phénomènes auxquels nous n'avons pu avoir accès mais qui peuvent masquer l'effet de la diagénèse précoce sur la phase solide. C'est pourquoi les processus biogéochimiques sont principalement mis en évidence sur les profils en ETM dissous car seules les eaux interstitielles garderaient l'empreinte des réactions diagénétiques et seraient donc d'utiles indicateurs du contrôle des phases minérales sur le sort des ETM dans les sédiments.

Le modèle développé permet de reproduire les profils des ETM dissous<sup>9</sup> en calant les coefficients de distribution des différentes phases porteuses. Le tableau suivant (**Tableau 6.4**) récapitule les différents coefficients calés permettant d'analyser les profils analytiques. Ces coefficients sont considérés comme constants le long de la colonne sédimentaire et exprimés en litre par mole de particules afin de mettre en évidence l'influence de l'évolution des phases porteuses sur le Kd.

<sup>9</sup> Les profils des ETM particulaires sont présentés en Annexe 6.

	Campagne N°2 Beaumont de Peruis Juillet 2007	Campagne N°3 Beaumont de Peruis Novembre 2007	Campagne N°4 BRL Novembre 2007	Campagne N°5 Mas Thibert Février 2008	Campagne N°6 Vallabrégues Février 2008	Campagne N°7 Mas Thibert Mai 2008	Campagne N°8 BRL Mai 2008	Campagne N°9 Beaumont de Peruis Mai 2008	
<b>Co</b>	[Co dissous] (µmol/L)	0,008	0,002	0,006	0,009	0,063	0,1	0,16	0,067
	[Co fixé sur les oxydes] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	5 000	9 500	8 000	3 500	20 000	4 500	11 000	5 000
	K <sub>d</sub> <sup>Co</sup> <sub>Oxydes</sub> (l/mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	90 000	20 000	320 000	150 000	3 000 000	23 000	80 000	20 000
	[Co fixé sur les carbonates] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	7 000	450	540	3 500	1 650	1 000	900	200
	K <sub>d</sub> <sup>Co</sup> <sub>Carbonates</sub> (l/mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	200 000	12 500	23 000	100 000	250 000	5 000	3 000	1 500
<b>Cu</b>	[Cu fixé sur MOP+Sulfures] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	2 500	1 300	2 200	1 000	1 540	2 200	3 000	1 500
	K <sub>d</sub> <sup>Cu</sup> <sub>MOP+Sulfures</sub> (l/mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	5 000	6 000	100 000	60 000	220 000	18 000	15 000	10 000
	[Cu dissous] (µmol/L)	0,012	0,05	0,07	0,038	0,033	0,22	0,3	0,12
	[Cu fixé sur les oxydes] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	320	-	830	1 200	425	1 000	900	1 000
	K <sub>d</sub> <sup>Cu</sup> <sub>Oxydes</sub> (l/mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	25 000	-	6 000	5 000	8 000	2 000	2 500	3 000
<b>Ni</b>	[Cu fixé sur les carbonates] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	11 000	100	1 700	8 500	3 180	2 500	1 500	300
	K <sub>d</sub> <sup>Ni</sup> <sub>Carbonates</sub> (l/mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	50 000	10 000	12 000	20 000	60 000	3 000	4 500	1 200
	[Ni fixé sur MOP+Sulfures] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	9 700	9 000	23 000	11 000	6 800	22 000	40 000	5 000
	K <sub>d</sub> <sup>Ni</sup> <sub>MOP+Sulfures</sub> (l/mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	175 000	50 000	150 000	50 000	130 000	50 000	80 000	35 000
	[Ni dissous] (µmol/L)	0,045	0,15	0,05	0,02	0,067	0,18	0,28	0,08
<b>Pb</b>	[Ni fixé sur les oxydes] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	25 000	4 000	4 000	8 000	28 000	6 000	15 000	35 000
	K <sub>d</sub> <sup>Ni</sup> <sub>Oxydes</sub> (l/mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	300 000	100 000	50 000	35 000	400 000	25 000	70 000	200 000
	[Ni fixé sur les carbonates] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	500	750	200	8 000	7 000	700	600	2 500
	K <sub>d</sub> <sup>Ni</sup> <sub>Carbonates</sub> (l/mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	7 000	10 000	3 000	20 000	100 000	3 000	1 500	15 000
	[Ni fixé sur MOP+Sulfures] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	218	1 500	2 000	900	3 500	3 000	6 000	1 500
<b>Zn</b>	K <sub>d</sub> <sup>Ni</sup> <sub>MOP+Sulfures</sub> (l/mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	3 000	50 000	12 000	15 000	500 000	20 000	15 000	25 000
	[Pb dissous] (µmol/L)	0,067	0,03	0,074	0,1	0,02	0,083	0,1	0,03
	[Pb fixé sur les oxydes] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
	K <sub>d</sub> <sup>Pb</sup> <sub>Oxydes</sub> (l/mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	-	-	-	-	-	-	-	-
	[Pb fixé sur les carbonates] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	680	650	1 220	6 000	3 000	1 800	1 400	650
<b>Zn</b>	K <sub>d</sub> <sup>Pb</sup> <sub>Carbonates</sub> (l/mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	2 500	2 500	10 000	25 000	150 000	8 500	3 000	2 500
	[Pb fixé sur MOP+Sulfures] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	730	1 000	12 000	3 000	5 000	4 800	7 500	1 000
	K <sub>d</sub> <sup>Pb</sup> <sub>MOP+Sulfures</sub> (l/mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	5 000	15 000	150 000	20 000	250 000	32 500	35 000	15 000
	[Zn dissous] (µmol/L)	0,16	0,4	0,7	1,9	0,4	2,1	1,7	0,8
	[Zn fixé sur les oxydes] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	47 000	15 000	55 000	290 000	240 000	277 000	220 000	250 000
<b>Zn</b>	K <sub>d</sub> <sup>Zn</sup> <sub>Oxydes</sub> (l/mol <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30 000	15 000	70 000	100 000	600 000	65 000	65 000	100 000
	[Zn fixé sur les carbonates] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	63 000	4 000	6 000	275 000	200 000	30 000	48 000	40 000
	K <sub>d</sub> <sup>Zn</sup> <sub>Carbonates</sub> (l/mol <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub> )	75 000	5 000	4 500	115 000	500 000	10 000	9 000	25 000
	[Zn fixé sur MOP+Sulfures] (µmol <sub>2</sub> /mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	8 300	6 500	42 200	118 000	12 000	14 000	220 000	190 000
	K <sub>d</sub> <sup>Zn</sup> <sub>MOP+Sulfures</sub> (l/mol <sub>2</sub> MOP+Sulfures)	7 500	7 500	25 000	60 000	300 000	8 000	50 000	100 000

Tableau 6. 4 : Paramètres calées pour les échanges solide-liquide des ETM

## II.1 Cobalt et nickel

Le cobalt et le nickel ont un comportement similaire dans la colonne sédimentaire. La différence se joue au niveau des concentrations mesurées et des paramètres calés.

### II.1.1 Cobalt et nickel particulière

Les résultats d'extraction séquentielle (**Figure 6.1** et **Figure 6.2**) montrent que, quel que soit le site, le cobalt se trouve majoritairement dans la fraction résiduelle (entre 55 et 65% du métal total fixé pour le cobalt et entre 55 et 85% pour le nickel). Ceci montre que le sédiment est une source naturelle (géologique) de cobalt et de nickel.

Parmi les fractions réactives, quel que soit le site, le cobalt et le nickel apparaissent être principalement associés aux oxydes métalliques (F4) (entre 15 et 25% du métal total fixé). Parmi les oxydes métalliques, Manceau et al. (1992) ont mis en évidence l'association du manganèse et du cobalt dans l'environnement et suggèrent que le cobalt est lié préférentiellement aux oxydes de manganèse alors que le nickel se trouve principalement dans les oxydes de fer, comme la goethite, et pour une faible fraction dans les oxydes de manganèse (Quantin et al., 2002).

La fraction carbonatée est une fraction plus importante pour le cobalt particulière que pour le nickel particulière : entre 10 et 20% du cobalt total fixé pour les sites de Beaumont de Pertuis, de Mas Thibert et de BRL, entre 8 et 12% pour le site de Vallabrègues. Pour le nickel, la fraction (F2) représente entre 5 et 15% du nickel total fixé.

La fraction échangeable (F1) est négligeable (< 5%) quel que soit le site pour le cobalt et le nickel. La fraction oxydable (F3) est très peu représentée pour le cobalt (entre 5 et 8 % du cobalt total fixé) alors qu'elle représente une part non négligeable du nickel total fixé réactif (entre 5 et 10 %).

Derrière ces généralisations, on note plusieurs observations :

- Pour le site de Beaumont de Pertuis, en juillet 2007, la fraction liée aux oxydes métalliques est beaucoup plus importante que pour les autres campagnes de ce site. Cela peut provenir de dépôts riches en oxydes, par rapport aux prélèvements de novembre 2007 et de mai 2008.

- Pour le site de Mas Thibert, en février 2008, la fraction liée aux oxydes métalliques et la fraction liée aux carbonates sont beaucoup plus importantes (~40% du nickel total fixé) entre 1 et 6 cm, la fraction résiduelle ne représentant plus que ~50% du nickel total fixé. De la même manière que pour le prélèvement de Beaumont de Pertuis en juillet 2007, cela peut provenir de la nature des dépôts, riches en oxydes, par rapport au prélèvement de mai 2008.

- Pour le site de Vallabrègues, la fraction échangeable (F1) n'est plus négligeable pour le nickel ; elle devient aussi importante que la fraction liée aux oxydes et celle liée à la matière organique et aux sulfures (F3). La fraction F2 est également importante et devient quasi majoritaire selon la profondeur de la carotte. Ainsi, sur ce site où le sédiment est sableux, la distribution du nickel particulaire se distingue par la plus forte représentation de l'élément métallique sous les formes échangeables (F1) et liées aux carbonates (F2). Le nickel est beaucoup plus mobile que sur les autres sites. Ceci peut s'expliquer en partie par la granulométrie de ce site : le sédiment est sableux et donc le nickel a moins tendance à être fixé.

Ces résultats suggèrent que la mobilité du cobalt et nickel sont liées principalement aux oxydes métalliques, aux carbonates et aux sulfures et/ou matières organiques, notamment pour le nickel.



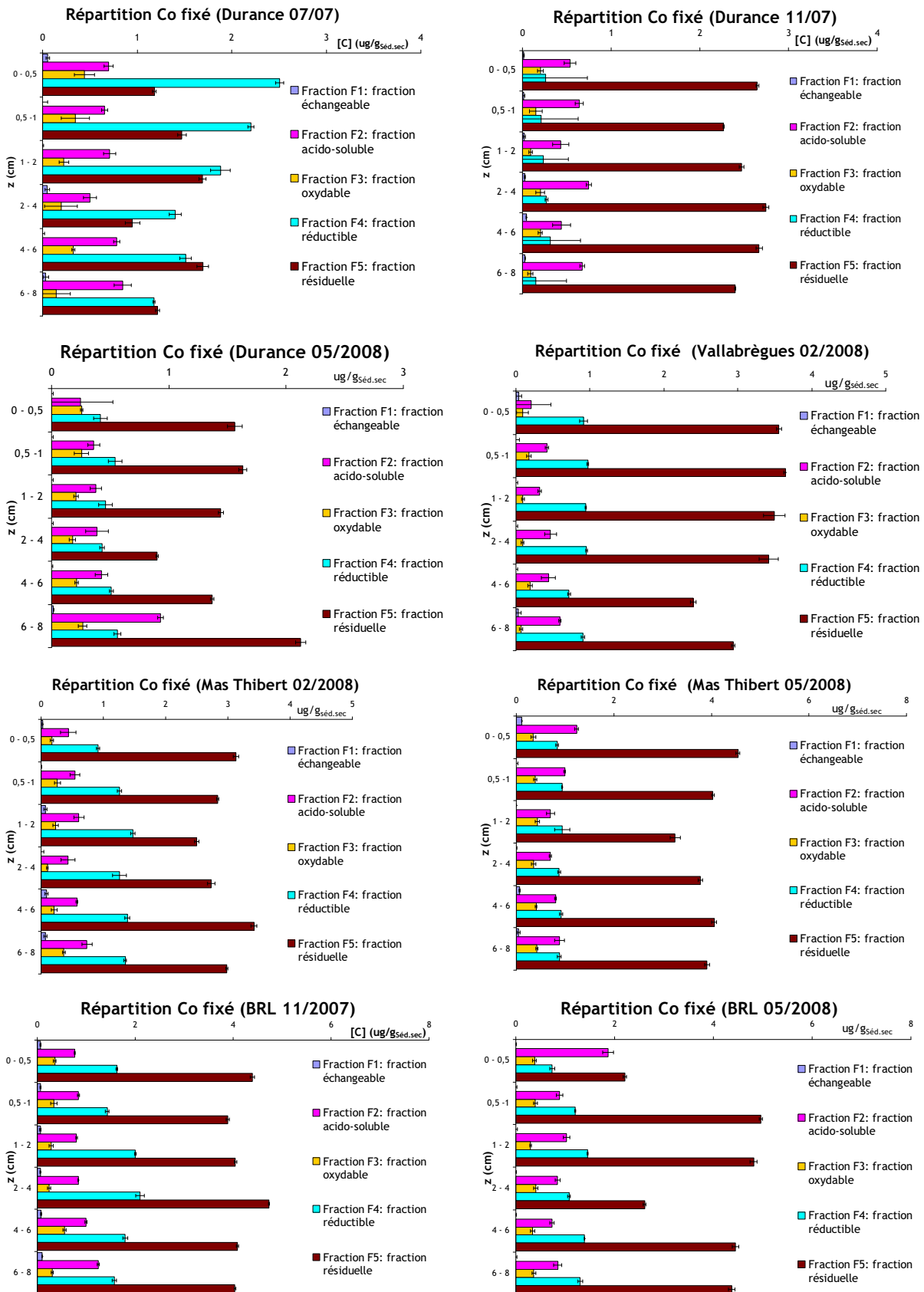


Figure 6. 1 : Répartition du cobalt fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements

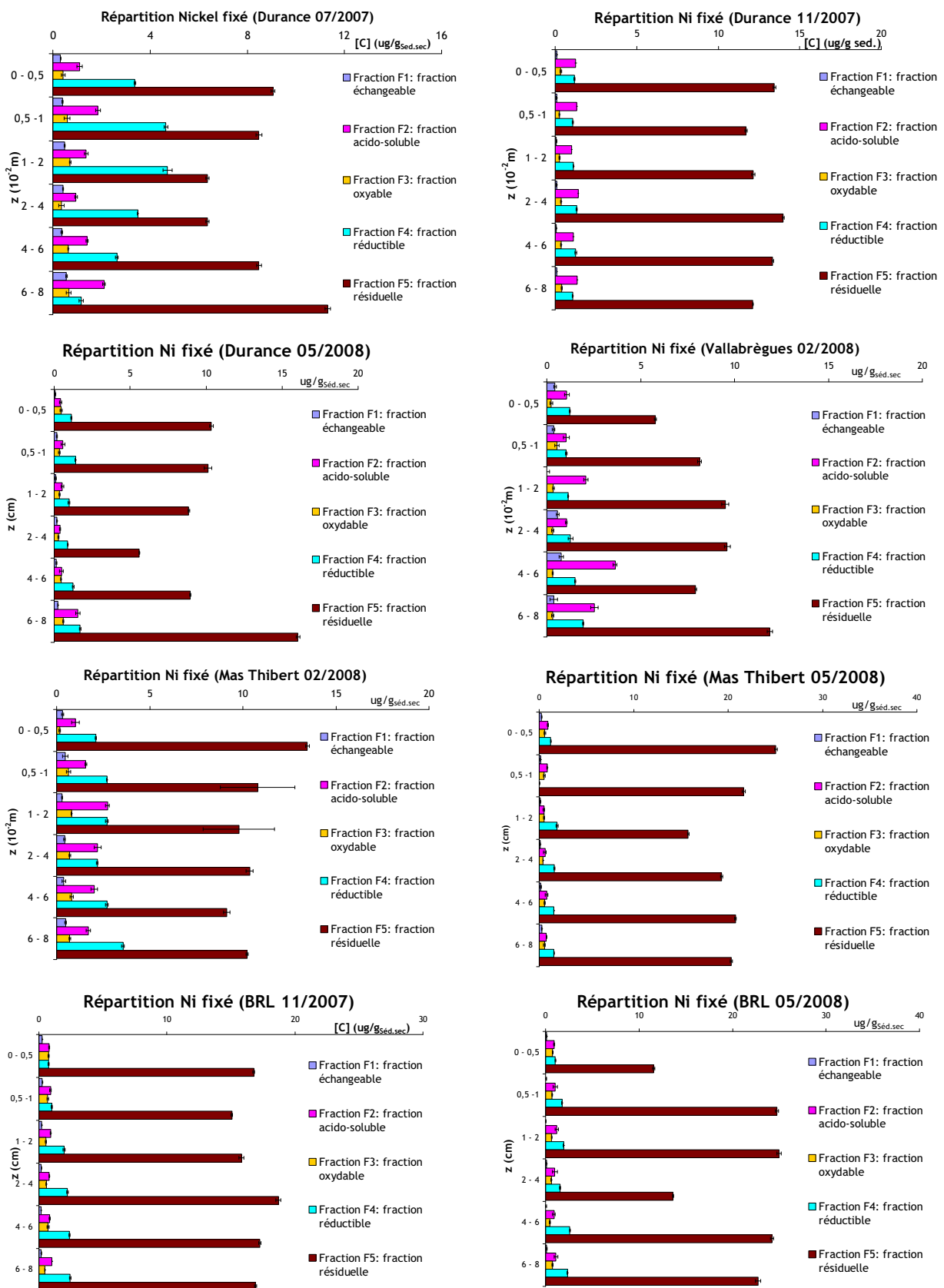


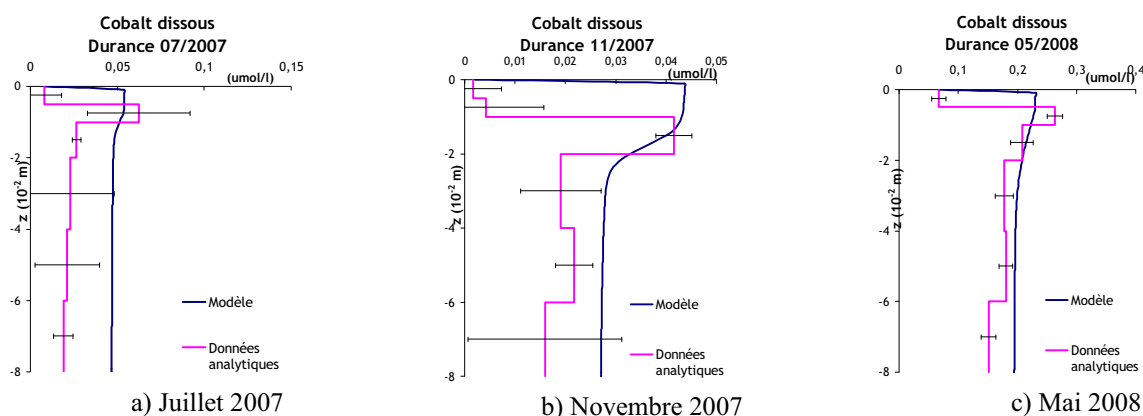
Figure 6. 2 : Répartition du nickel fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements

## II.1.2 Cobalt et nickel dissous

Les profils analytiques du cobalt et du nickel dissous suivent la même tendance que les profils analytiques du fer et du manganèse dissous. Les résultats d'extraction séquentielle ont montré l'affinité du cobalt et du nickel pour la fraction liée aux oxydes métalliques.

Le modèle a permis de caler les différents coefficients de distribution des phases porteuses : le coefficient le plus élevé est calé pour les oxydes métalliques. Ceux des carbonates et de la matière organique et/ou des sulfures ont été calés avec des valeurs plus faibles (1 ordre de grandeur). Ainsi, c'est le comportement des oxydes métalliques qui pilote le comportement du cobalt et du nickel.

Pour le site de Beaumont de Pertuis, on observe une augmentation en cobalt et en nickel dans l'eau interstitielle consécutive à la réduction des oxydes métalliques, puis ces zones d'enrichissement sont suivies par une diminution nette des concentrations dissoutes, indiquant une incorporation de ces deux métaux à la phase particulaire. Les sédiments de Beaumont de Pertuis sont le siège de production de sulfures, comme l'a montré le précédent chapitre. Ces conditions sont favorables à la précipitation du fer libéré dans la phase dissoute. Le cobalt et le nickel vont s'incorporer dans la phase particulaire par coprécipitation avec le fer et les sulfures (Huerta-Diaz et al., 1998; Young and Harvey, 1992). Le cobalt peut également coprécipiter avec le manganèse et avec les carbonates issus de la dégradation de la matière organique. Ce qui explique leur soustraction de l'eau interstitielle (**Figure 6.3** et **Figure 6.4**).



**Figure 6.3 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**

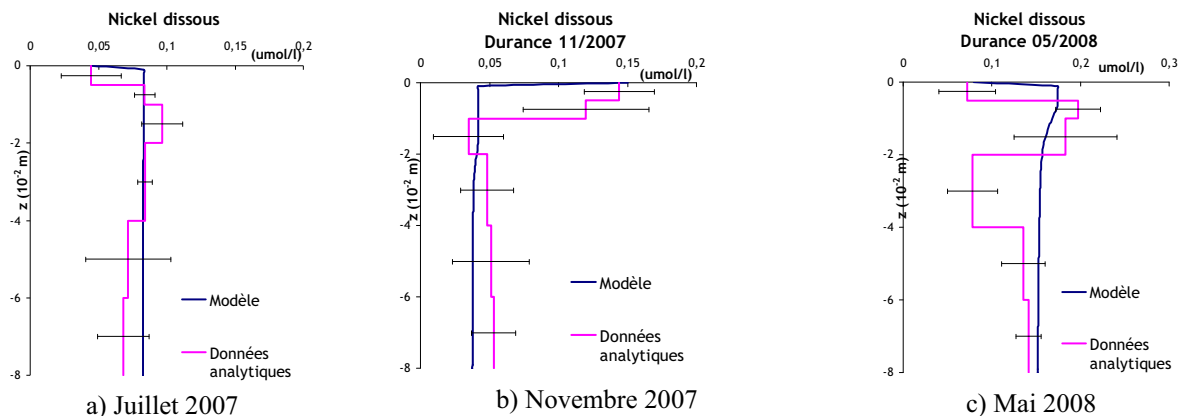


Figure 6.4 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.

Pour le site de Mas Thibert, les concentrations en cobalt et en nickel dissous suivent la tendance du fer et du manganèse dissous : elles augmentent dans l'eau interstitielle, résultant, là aussi, de la réduction des oxydes métalliques, puis elles diminuent légèrement suite à la coprécipitation des sels de cobalt et de nickel (Figure 6.5 et Figure 6.6).

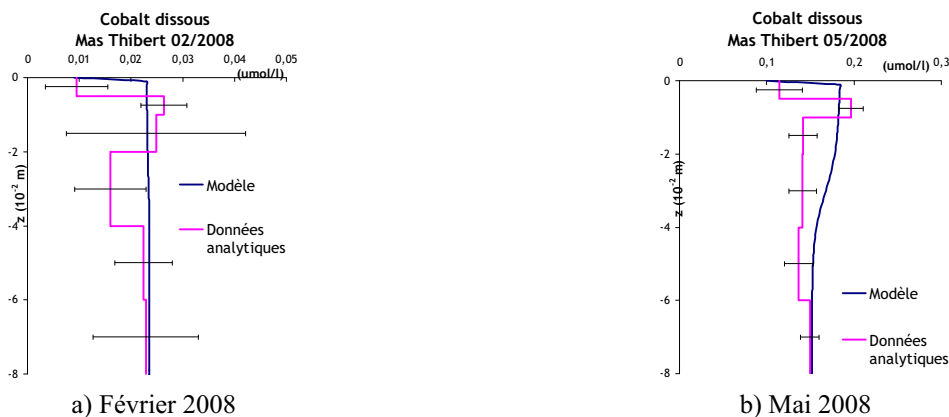


Figure 6.5 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

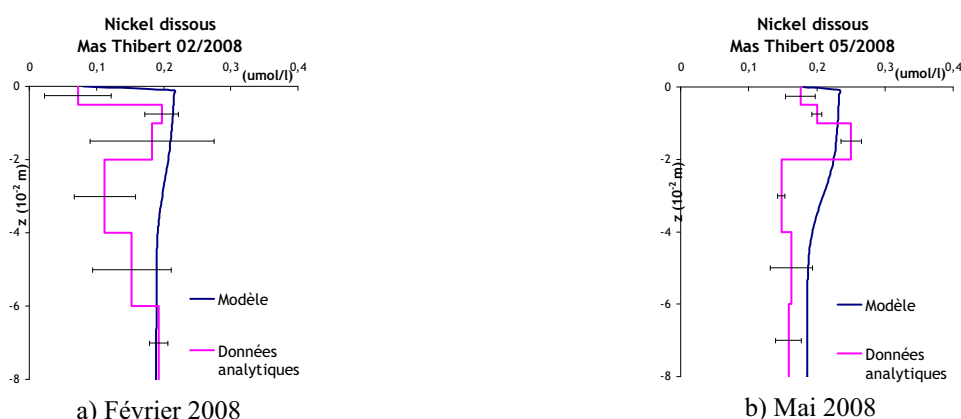


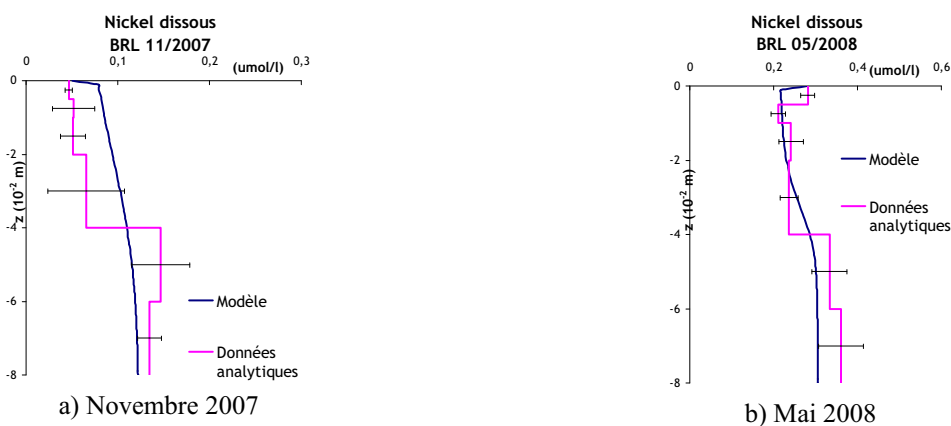
Figure 6.6 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

Pour le site de BRL, comme l'a montré le chapitre précédent, les conditions d'oxydoréduction ne permettent pas la réduction des oxydes de fer mais la réduction des oxydes de manganèse se produit. Les concentrations en cobalt et nickel dissous augmentent légèrement le long

de la colonne sédimentaire résultant de la réduction des oxydes de manganèse (**Figure 6.7 et Figure 6.8**).



**Figure 6. 7 : Profils du cobalt dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre2007 et b) en mai 2008**



**Figure 6. 8 : Profils du nickel dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre2007 et b) en mai 2008**

On observe pour la campagne de mai 2008 des concentrations en cobalt dissous plus importantes pour les sites de Beaumont de Pertuis, de Mas Thibert et de BRL. Par rapport aux autres campagnes, les températures plus importantes rendent probablement l'activité bactérienne plus intense et peuvent expliquer cette différence de concentrations entre les campagnes.

Contrairement au cobalt, les concentrations en nickel dissous pour les sites de Beaumont de Pertuis, de Mas Thibert et de BRL sont homogènes entre les différentes campagnes.

Pour le site de Vallabrègues, les concentrations en cobalt et nickel dissous sont les plus faibles et sont quasi constantes le long de la colonne sédimentaire. Cette observation est à relier aux propriétés granulométriques des sédiments : c'est la diffusion qui domine le comportement des espèces chimiques dans la colonne sédimentaire du site de Vallabrègues et les réactions diagénétiques sont minoritaires (**Figure 6.9**).



Figure 6. 9 : Profils du cobalt et du nickel dissous dans les sédiments Vallabrègues.

## II.2 Cuivre et Plomb

### II.2.1 Cuivre et plomb particulaire

Comme pour les métaux cités précédemment et quel que soit le site, le cuivre et le plomb particulaires se trouvent majoritairement dans la fraction résiduelle (entre 55 et 75 % du cuivre total fixé et entre 35 et 55% du plomb total fixé). On retrouve les concentrations en cuivre résiduel les plus importantes à BRL ( $> 10 \mu\text{g/g}_{\text{Séd.sec}}$ ), alors que les autres sites présentent des concentrations entre 3 et 6  $\mu\text{g/g}_{\text{Séd.sec}}$ . Ceci montre un site naturellement plus riche en cuivre pour le site de BRL (Figure 6.10 et Figure 6.11).

Parmi les fractions réactives, le comportement du cuivre et du plomb est totalement différent de celui du cobalt et du nickel : le cuivre est principalement extrait avec la matière organique et les sulfures (F3) (entre 20 et 25% du métal total fixé) et avec les carbonates (entre 10 et 20 % pour les quatre sites). On retrouve les concentrations en cuivre oxydable les plus importantes sur le site de BRL qui est le site présentant la concentration en carbone organique particulaire la plus élevée. Le plomb réactif est principalement lié aux carbonates (F2) (entre 25 et 35 % de plomb total fixé) et à la matière organique (F3) (entre 15 et 25%).

La fraction liée aux oxydes métalliques est négligeable ( $< 5\%$ ) pour le cuivre voire inexistante pour le plomb. Mais concernant le plomb, ce résultat est à prendre avec précaution car nous avons rencontré de nombreuses difficultés pour doser le plomb dans cette fraction. Cela peut poser des problèmes d'interprétation des résultats car le plomb est connu pour avoir de l'affinité pour les hydroxydes métalliques (Manceau et al., 1992). Mais de nombreux auteurs (Dong et al., 2000; Planquart, 2000; Young and Harvey, 1992) ont surtout souligné la forte affinité du plomb pour la matière organique, le rendant, comme le cuivre, faiblement mobile : Planquart (2000) a même observé une affinité du plomb pour la matière organique et les carbonates supérieure à celle du cuivre.

Pour le cuivre, la fraction échangeable (F1) est très peu représentée (< 5%) alors que pour le plomb, selon les sites, elle a un effet non négligeable sur la mobilité du plomb (7 à 10% de plomb total fixé à Mas Thibert et 3 à 8% de plomb total fixé à Vallabrègues).

Ces résultats suggèrent que la matière organique et les phases carbonatées jouent un rôle déterminant sur la mobilité et la disponibilité de ces métaux.

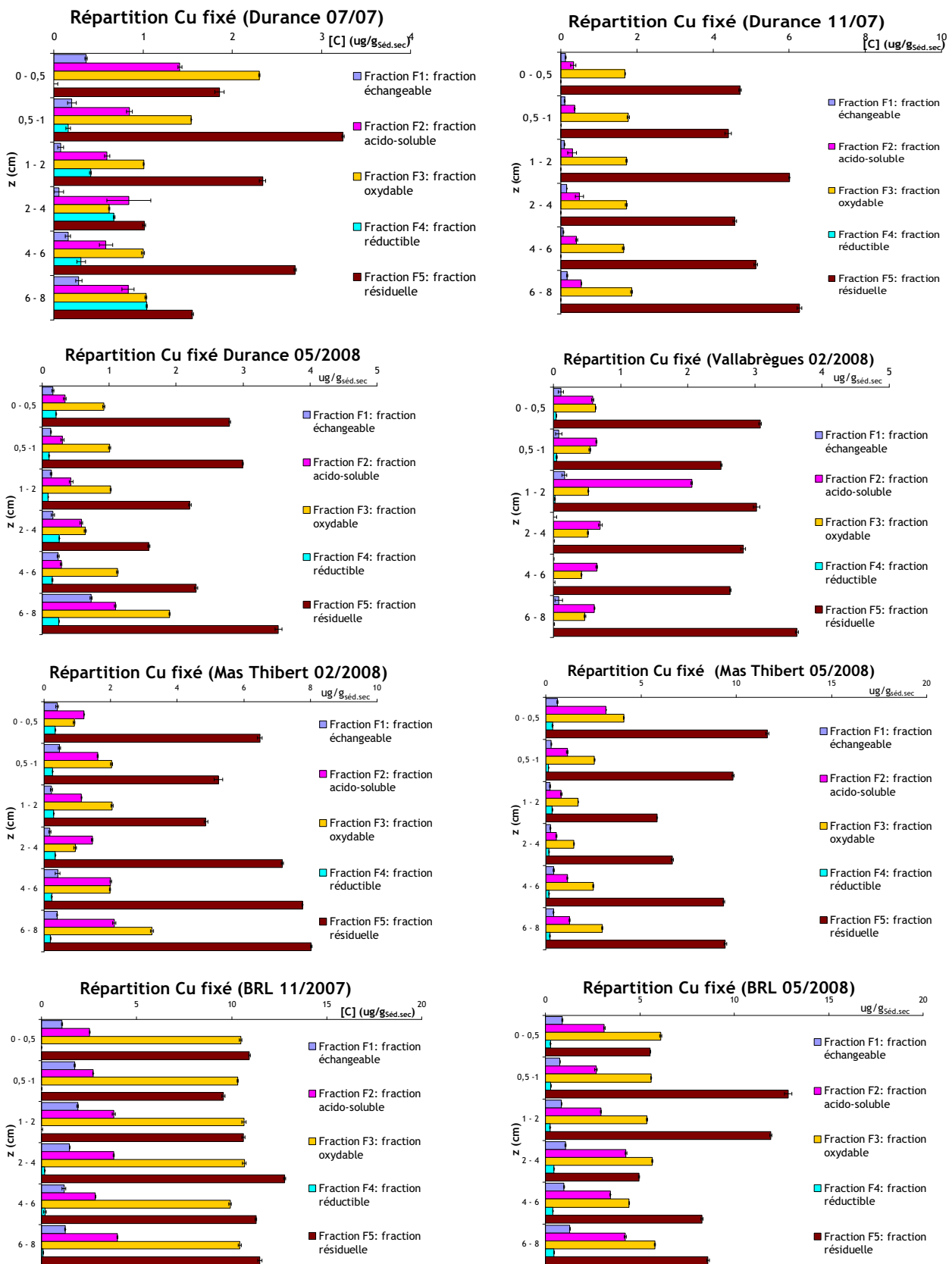


Figure 6. 10 : Répartition du cuivre fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements





Figure 6. 11 : Répartition du plomb fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements

### II.2.2 Cuivre et plomb dissous

Le modèle a permis de caler les différents coefficients de distribution des phases porteuses : le coefficient le plus élevé est obtenu pour la matière organique et/ou les sulfures puis celui des carbonates. Pour le cuivre, les coefficients des oxydes métalliques sont beaucoup plus faibles (2 à 3 ordres de grandeur inférieur) montrant la faible affinité du cuivre avec les oxydes métalliques. Ainsi c'est le comportement de la matière organique et/ou des sulfures qui pilote le comportement du cuivre et du plomb. La littérature confirme la dominance de la matière organique dans la rétention de ces deux métaux, les rendant peu mobiles (Young and Harvey, 1992).

Pour ces deux métaux, il faut noter que le calage du modèle aux profils analytiques est plus complexe que pour le cobalt et le nickel du fait que le protocole d'extraction séquentielle ne permet pas de différencier la matière organique des sulfures, ces deux espèces ayant un comportement opposé dans la colonne sédimentaire. De plus, nous avons rencontré de nombreuses difficultés à doser le plomb dans la fraction liée aux oxydes métalliques et nous l'avons donc négligé lors du calage. Cela peut poser des problèmes d'interprétation des résultats car il est rapporté dans la littérature que le plomb a une affinité non négligeable avec les hydroxydes métalliques.

Pour le site de Beaumont de Pertuis, la distribution verticale du cuivre et du plomb dans l'eau interstitielle montre une augmentation indiquant leur libération dans la phase dissoute consécutive à la dégradation de la matière organique. Ces zones d'enrichissement sont suivies par une diminution nette des concentrations dissoutes, indiquant une incorporation du cuivre à la phase particulaire. Les sédiments de Beaumont de Pertuis sont riches en sulfures, qui proviennent de la réduction des sulfates. Ces conditions sont donc favorables à la précipitation de sulfures métalliques. Contrairement au cobalt et au nickel, qui s'incorporent dans la phase particulaire par coprécipitation avec le fer et les sulfures, de nombreux auteurs (Canavan et al., 2007) ont montré que le cuivre et le plomb formaient des sulfures de cuivre CuS et de plomb PbS (**Figure 6.12** et **Figure 6.13**).

De plus, le plomb peut précipiter avec les carbonates produits par la dégradation de la matière organique. C'est l'ETM étudié qui présente le plus d'affinité avec les carbonates. En effet, les produits de solubilité permettent d'établir l'ordre de précipitation :  $Pb > Zn > Cu > Ni$  (Stumm and Morgan, 1996).

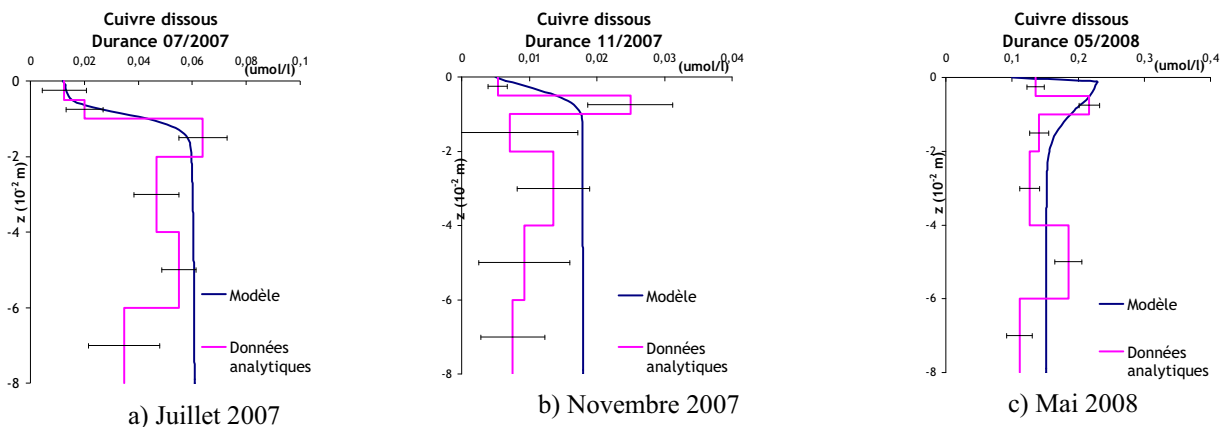


Figure 6. 12 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008

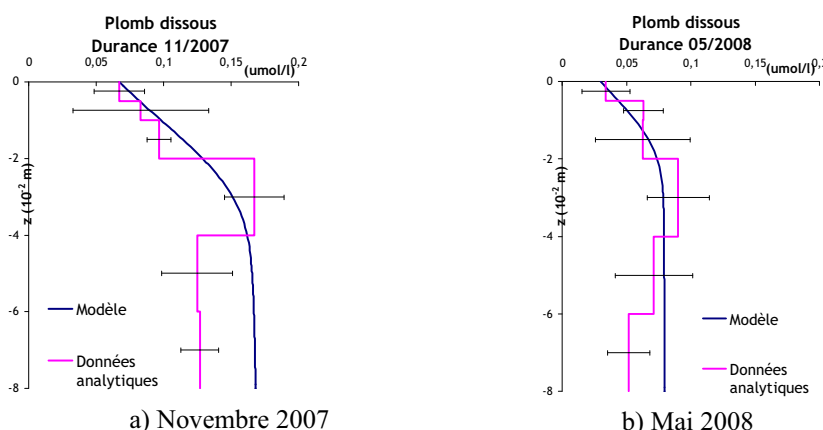


Figure 6. 13 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

Pour les sites de Mas Thibert et de BRL, les concentrations en cuivre et en plomb augmentent dans l'eau interstitielle le long de la colonne sédimentaire, suite à la dégradation de la matière organique (Figure 6.14, 6.15, 6.16 et 6.17).

Comme pour le cobalt, on observe pour la campagne de mai 2008 des concentrations en cuivre dissous plus importantes pour les sites de Beaumont de Pertuis, de Mas Thibert et de BRL par rapport aux autres campagnes : une activité bactérienne plus intense peut expliquer cette différence de concentrations entre les campagnes.

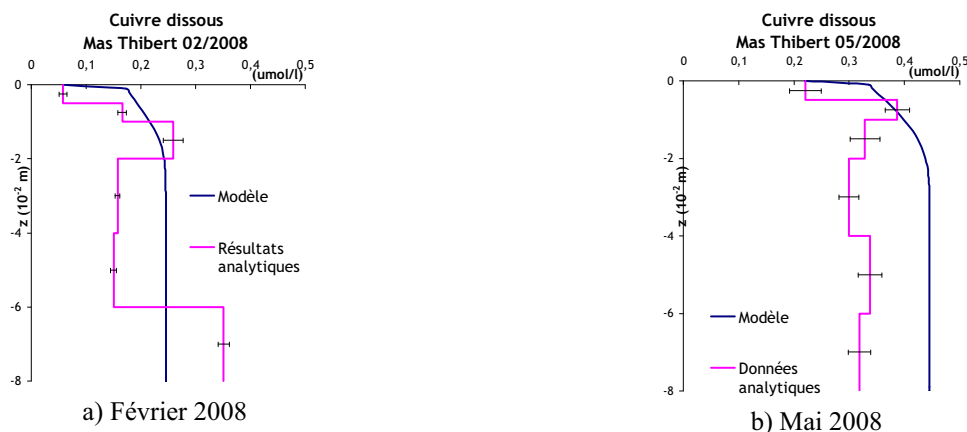


Figure 6. 14 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008.

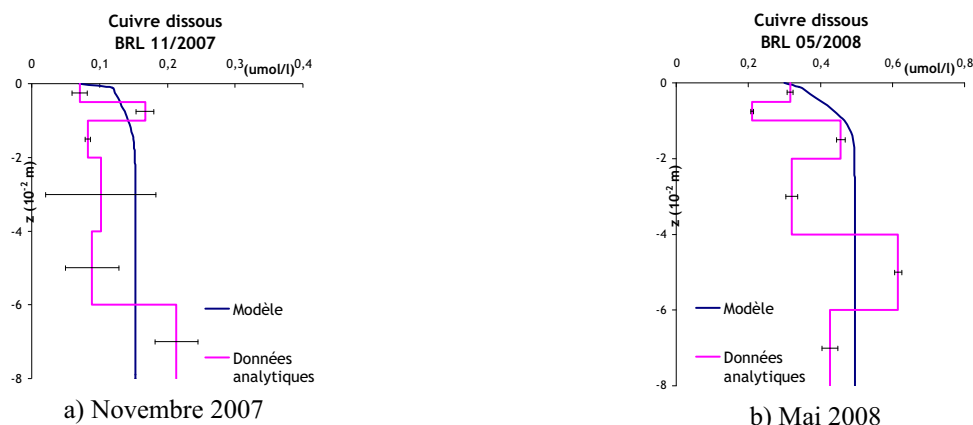


Figure 6. 15 : Profils du cuivre dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

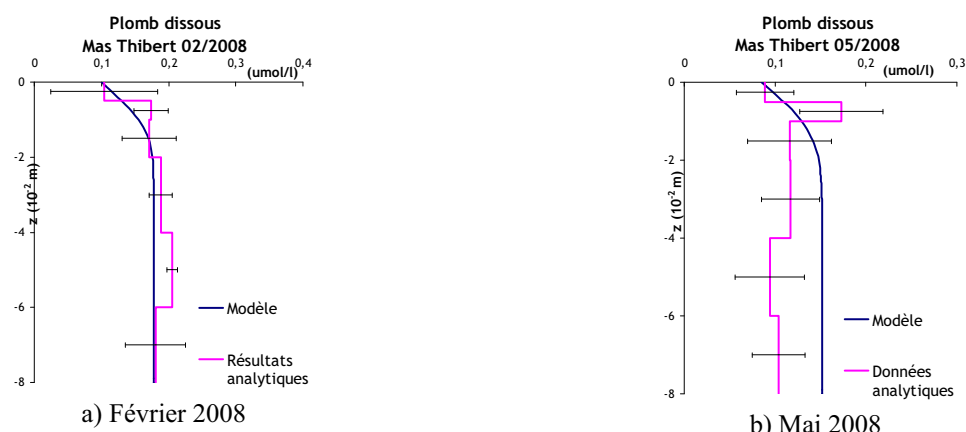


Figure 6. 16 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

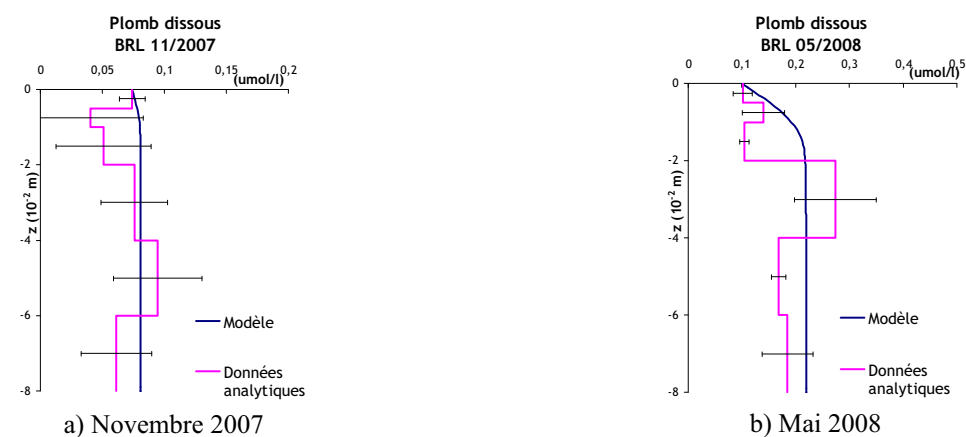


Figure 6. 17 : Profils du plomb dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

Pour le site de Vallabrègues, comme pour le cobalt et le nickel, les concentrations en cuivre et en plomb dissous sont les plus faibles et sont quasi constantes le long de la colonne sédimentaire. Cela est à mettre en relation avec les propriétés granulométriques des sédiments (**Figure 6.18**).

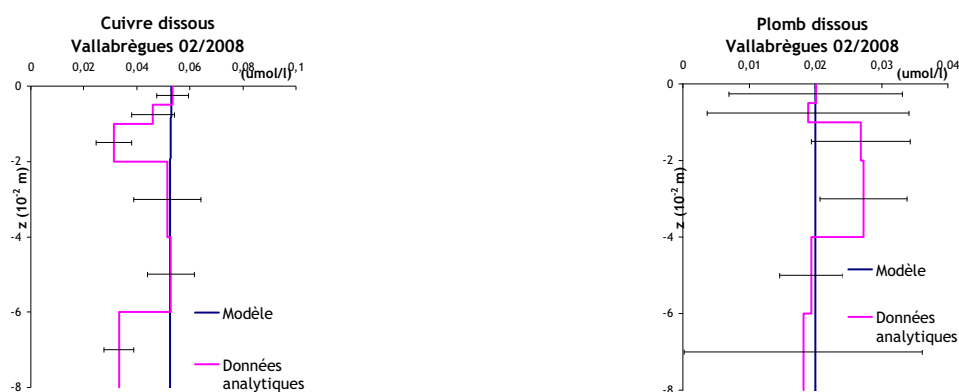


Figure 6. 18 : Profils du cuivre et du plomb dissous dans les sédiments de Vallabrègues

## II.3 Zinc

### II.3.1 Zinc particulaire

Le zinc est l'ETM qui présente, entre les sites de prélèvements, les plus fortes variations dans sa répartition (**Figure 6.19**). Mais généralement ce qu'il ressort est que, quel que soit le site, les trois fractions dominant la distribution du zinc particulaire sont la fraction résiduelle (F5), la fraction liée aux carbonates (F2) et la fraction liée aux oxydes (F4). Les deux fractions F1 et F3 représentent, quant à elles, une proportion moins importante du zinc total fixé, mais non négligeable. Le zinc se distingue principalement des ETM précédemment décrits, par la plus forte représentation de ses formes labiles (F1).

Pour le site de Beaumont de Pertuis, la fraction résiduelle est la fraction majoritaire du zinc total fixé (entre 15 et 35%). Le zinc particulaire est principalement d'origine naturelle. Les fractions liées aux carbonates (F2) et aux oxydes métalliques (F4) dominent la fraction réactive et sont en proportion équivalente par rapport au zinc total fixé (entre 25 et 30%). Les fractions F1 et F3 sont non négligeables puisqu'elles représentent entre 15 et 25% de zinc total fixé. Il faut noter aussi que ce site présente les valeurs en zinc particulaire les plus faibles.

Pour le site de Mas Thibert, les fractions majoritaires sont la fraction F2 (entre 25 et 45% de zinc total fixé) et la fraction F4 (entre 20 et 25 % de zinc total fixé) mais les fractions F1 et F3 sont fortement représentées (entre 15 et 25 % de zinc total fixé). La fraction résiduelle, quant à elle, ne domine plus la distribution du zinc particulaire mais représente tout de même entre 15 et 20 % du zinc total fixé.

Pour le site de Vallabrègues, la fraction majoritaire est la fraction F2 (entre 25 et 35% de zinc total fixé). Les fractions F4 et F3 sont représentées de manière plus ou moins équivalente (entre 10 et 15 % de zinc total fixé). La fraction résiduelle, quant à elle, ne domine plus la distribution du zinc particulaire mais représente tout de même entre 15 et 20 % du zinc total fixé.

Par contre, contrairement au site précédent, la fraction échangeable F1 est négligeable (< 2% de zinc total fixé).

Pour le site de BRL, la fraction résiduelle est la fraction majoritaire dans le zinc total fixé (entre 15 et 35%). Les fractions liées aux carbonates (F2) et aux oxydes métalliques (F4) dominent la fraction réactive et sont en proportion équivalente par rapport au zinc total fixé (entre 25 et 30%). La fraction F3 représente 10 à 15% du zinc total fixé. La fraction F1 est plus faible par rapport aux autres fractions mais reste tout de même non négligeable (entre 5 et 10% de zinc total fixé).

Ces résultats suggèrent que la mobilité du zinc est principalement liée aux carbonates et aux oxydes métalliques. Toutefois, selon le type de sédiment, la matière organique et/ou les sulfures peuvent contribuer à leur mobilité de manière plus ou moins importante. La fraction échangeable non négligeable montre une forte mobilité du zinc par rapport à certains ETM. En effet, le zinc est considéré comme étant un élément relativement mobile (Citeau, 2004).



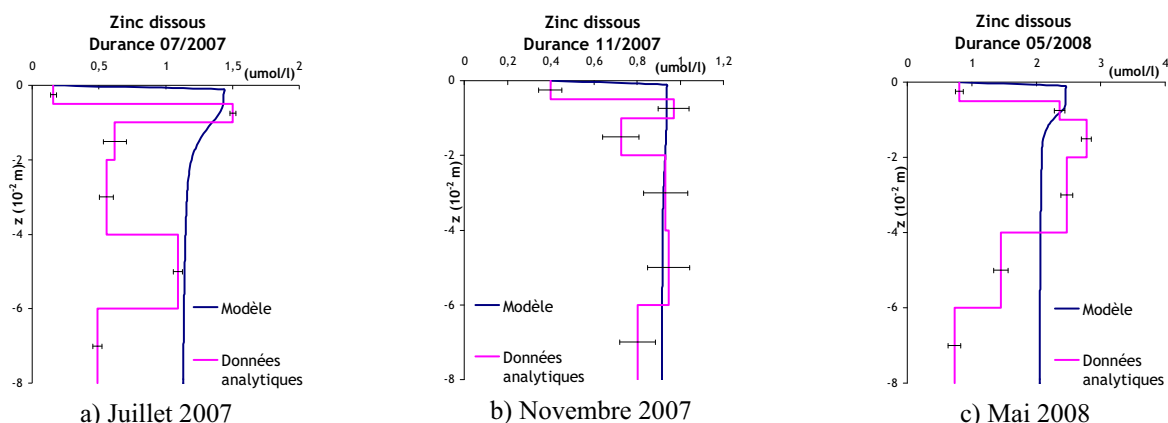
Figure 6. 19 : Répartition du zinc fixé au cours des différentes campagnes de prélèvements.

### II.3.2 Zinc dissous

Le modèle a permis de caler les différents coefficients de distribution des phases porteuses. Le coefficient le plus élevé est obtenu pour les oxydes métalliques, puis pour les carbonates et pour la matière organique et/ou les sulfures. Ainsi c'est le comportement de ces trois phases qui pilotent le comportement du zinc dissous. De plus, la fraction échangeable n'est pas négligeable mais nous l'avons tout de même négligé dans le modèle.

Le calage du modèle aux profils analytiques est relativement complexe car bien que les oxydes métalliques dominent le comportement du zinc, les autres fractions ont un impact assez important sur la mobilité du zinc. De plus, comme pour les autres ETM, il n'a pas été possible de différencier la matière organique et les sulfures, deux espèces qui ont un comportement opposé dans la colonne sédimentaire.

Pour le site de Beaumont de Pertuis, la distribution verticale du zinc dans l'eau interstitielle montre une augmentation qui indique sa libération dans la phase dissoute consécutivement à la réduction des oxydes métalliques et à la dégradation de la matière organique. Ces zones d'enrichissement sont suivies par une diminution des concentrations dissoutes, indiquant une incorporation du zinc à la phase particulaire. Les sédiments sont riches en sulfures. Ces conditions sont favorables à la précipitation de sulfures métalliques. Comme le cuivre et le plomb, le zinc forme des sulfures de zinc ZnS. De plus, le zinc peut aussi précipiter avec les carbonates produits par la dégradation de la matière organique (**Figure 6.20**).



**Figure 6. 20 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008.**

Pour le site de Mas Thibert, la concentration en zinc dissous augmente dans l'eau interstitielle, résultant de la réduction des oxydes métalliques et de la dégradation de la matière organique, puis elle diminue légèrement suite à la précipitation du zinc avec les sulfures et les carbonates (**Figure 6.21**).



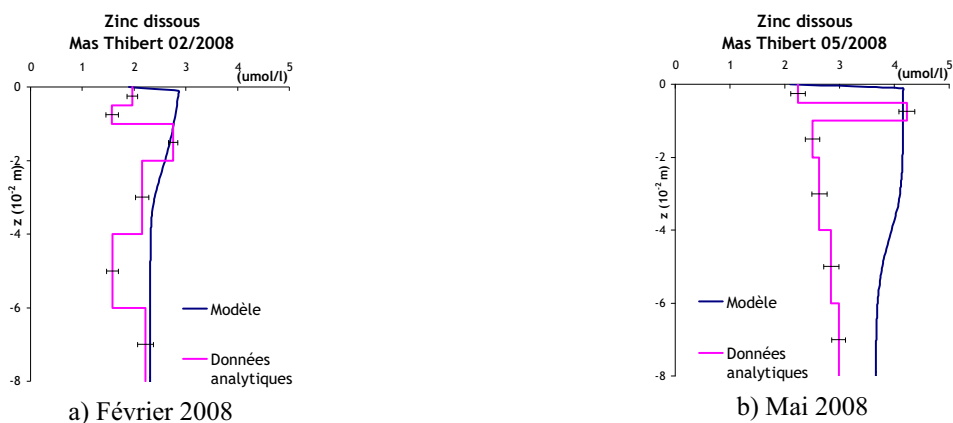


Figure 6. 21 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Mas Thibert a) en février et b) en mai 2008.

Pour le site de BRL, comme l'a montré le chapitre précédent, les conditions d'oxydoréduction ne permettent pas la réduction des oxydes de fer. Par contre, la réduction des oxydes de manganèse se produit. La concentration en zinc dissous augmente légèrement le long de la colonne sédimentaire résultant de la réduction des oxydes de manganèse mais aussi de la dégradation de la matière organique (Figure 6.22).

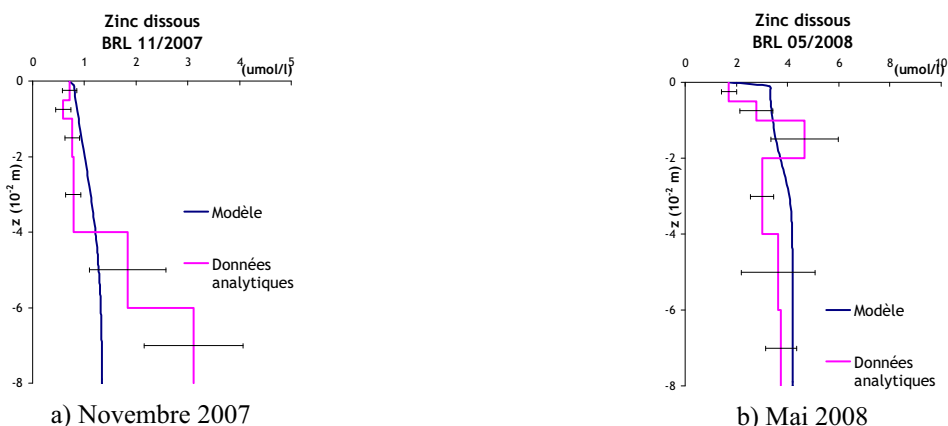


Figure 6. 22 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008.

Pour le site de Vallabrègues, comme pour les ETM précédemment présentés, les concentrations en zinc dissous sont les plus faibles et sont quasi constantes le long de la colonne sédimentaire (Figure 6.23).

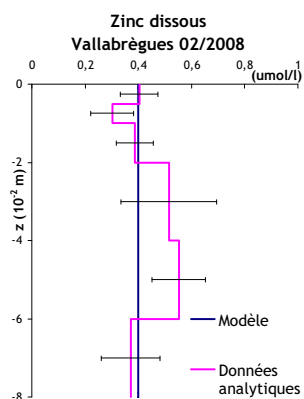


Figure 6. 23 : Profils du zinc dissous dans les sédiments de Vallabrègues.

### III. DISCUSSION

La mobilité de certains ETM a été étudiée dans les sédiments naturels prélevés dans la Durance et le Rhône. Tout d'abord, leur répartition dans la colonne d'eau a permis de mettre en évidence l'importance des formes colloïdales pour certains ETM comme le Cu, Pb et Zn. Le fait d'intégrer leurs formes colloïdales dans la phase « dissoute » entraîne une surestimation de leurs concentrations métalliques dissoutes et conséquemment une sous-estimation de leur teneur dans la phase particulaire.

Les résultats d'extraction séquentielle, les profils analytiques en ETM dissous et l'application du modèle nous ont ensuite permis d'analyser la mobilité des ETM considérés dans la colonne sédimentaire. Le tableau suivant (**Tableau 6.5**) récapitule les résultats d'extraction séquentielle en présentant pour chaque site et chaque ETM la proportion de fraction non réactive et la/les fraction(s) réactive(s) dominante(s).

	<b>Beaumont de Pertuis</b>		<b>Mas Thibert</b>		<b>BRL</b>		<b>Vallabrègues</b>	
	Fraction non réactive	Fraction réactive dominante	Fraction non réactive	Fraction réactive dominante	Fraction non réactive	Fraction réactive dominante	Fraction non réactive	Fraction réactive dominante
<b>Co</b>	55 - 65%	Oxydes métalliques	55 - 65%	Oxydes métalliques	55 - 65%	Oxydes métalliques	65 - 75%	Oxydes métalliques
<b>Cu</b>	50 - 65%	Matière organique et/ou sulfures	50 - 70%	Matière organique et/ou sulfures	50 - 65%	Matière organique et/ou sulfures	65 - 75%	Matière organique et/ou sulfures Carbonates
<b>Ni</b>	75 - 80%	Oxydes métalliques	75 - 80%	Oxydes métalliques	75 - 80%	Oxydes métalliques	75 - 80%	Oxydes métalliques
<b>Pb</b>	45 - 60%	Matière organique et/ou sulfures Carbonates	35 - 45%	Matière organique et/ou sulfures Carbonates	45 - 65%	Matière organique et/ou sulfures Carbonates	50 - 65%	Matière organique et/ou sulfures Carbonates
<b>Zn</b>	15 - 35%	Oxydes métalliques Carbonates	15 - 20%	Oxydes métalliques Carbonates	15 - 25%	Oxydes métalliques	25 - 35%	Carbonates

**Tableau 6. 5 : Récapitulatif de la répartition des ETM étudiés sur les sédiments des sites de prélèvements.**

Ces résultats montrent une part importante d'ETM résiduel, montrant que les sédiments sont une source naturelle pour les ETM considérés. C'est le cas notamment du nickel, du cuivre et du cobalt puisque plus de 60% de leur phase particulaire constitue la fraction résiduelle.

Concernant les profils analytiques des ETM dissous, le modèle permet de les interpréter en fonction du comportement des phases porteuses. En calant, pour chaque phase minérale, des coefficients de distribution supposés constants le long de la colonne sédimentaire, le modèle permet de reproduire les profils analytiques des ETM dissous. Ceux-ci s'interprètent en fonction de l'effet des processus

biogéochimiques sur les phases porteuses comme la matière organique, les sulfures, les oxydes métalliques, les carbonates...

Le cobalt et le nickel ont un comportement similaire dans la colonne sédimentaire. Ce sont principalement les oxydes métalliques qui pilotent leur évolution dans le sédiment : la réduction des oxydes entraîne la libération de ces ETM dans l'eau interstitielle et on observe l'augmentation de la concentration de leur phase dissoute juste en dessous de l'interface. Ces zones d'enrichissement sont suivies, selon les sites, par une diminution des concentrations dissoutes indiquant une incorporation des métaux à la phase particulaire. Dans les sédiments de Beaumont de Pertuis riches en sulfures, il est observé leur incorporation par coprécipitation avec le fer et les sulfures.

Le cuivre et le plomb présentent une affinité importante pour la matière organique. Ainsi la dégradation de la matière organique entraîne la solubilisation de ces ETM dans l'eau interstitielle. Cela est visible par l'augmentation de la concentration de leur phase dissoute. Ces formes dissoutes peuvent précipiter soit avec les sulfures - comme dans les sédiments de Beaumont de Pertuis -, soit avec les carbonates issus aussi de la dégradation de la matière organique puisque ces ETM présentent une grande affinité pour les carbonates. Toutefois, contrairement au cobalt et au nickel, leurs profils analytiques ont été difficiles à reproduire et à analyser du fait que la matière organique et/ou les sulfures sont considérés comme une même fraction alors qu'ils ont un comportement opposé dans la colonne sédimentaire.

Le zinc est un ETM difficile à analyser. Bien que les oxydes métalliques dominent son comportement, les autres fractions ont un impact assez important sur sa mobilité. De plus, ce métal présente la fraction échangeable la plus importante alors que cette fraction a été négligée dans le modèle. Ainsi le zinc est l'ETM le plus mobile des ETM étudiés.

Quel que soit l'ETM considéré, on observe pour le site de Vallabrègues, les concentrations en phase dissoute les plus faibles et quasi constantes le long de la colonne sédimentaire. Comme cela a été montré dans le chapitre précédent, les réactions diagénétiques sont très lentes et c'est la diffusion qui domine le comportement des espèces chimiques et donc des ETM dans la colonne sédimentaire du site de Vallabrègues. Ceci montre que les variations des ETM étudiés sont pilotées par les variations de leurs phases porteuses.

Le fait d'utiliser un «  $K_d$  » pour chaque phase porteuse, constant le long de la colonne sédimentaire et exprimé en litre par mole de phase porteuse a permis de mettre en évidence l'importance de l'évolution des phases porteuses sur les variations du  $K_d$ , lorsque celui-ci est exprimé en litre par masse de sédiment sec. Ainsi il est souvent observé dans la littérature un  $K_d$  pour le milieu oxi-

et un  $K_d$  pour le milieu anoxique sans faire de distinction des différentes phases porteuses : ceci s'explique par le fait que l'on n'observe pas les mêmes phases porteuses car celles-ci évoluent selon que le milieu soit oxique ou anoxique. Par exemple, les oxydes métalliques, pièges à métaux, présents en milieu oxique, sont réduits en milieu anoxique.

Ainsi ces résultats montrent que le comportement des ETM est fonction des phases porteuses et des propriétés granulométriques des sédiments.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE LA TROISIEME PARTIE

- Alcayde, G., Boudenne, J.-L., Carré, J., Chambon, P., Crampon, N., Duhamel, J.-F., Dubrou, S., Leroy, P., Montiel, A., Mudry, J.-N., Munoz, J.-F., and Sauvart-Rochat, M.-P. 2008. *Lignes directrices pour l'évaluation des eaux minérales naturelles au regard de la sécurité sanitaire*, Edition Afssa. (<http://www.afssa.fr/Documents/EAUX-Ra-EauxMinerales.pdf>)
- Audry, S. 2003. *Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde*, Université de Bordeaux I, 415 pp.
- Benoit, G. and Rozan, T.F. 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica*, **63**: 113-127.
- Canavan, R.W., P.VanCappellen, Zwolsman, J.J.G., vandenBerg, G.A. and Slomp, C.P. 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field result and diagenetic modeling. *Science of the Total Environment*, **381**: 263-279.
- Citeau, L. 2004. *Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*, Université de Paris VI, INRA Versailles, 251 pp.
- Dai, M., Martin, J.M. and Cauwet, G. 1995. The significant role of colloids in the transports and transformation of organic carbon and associated trace metal (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry*, **51**: 159-175.
- Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C. 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, **34**: 427-436.
- Fournier-Bidoz, V. and Garnier-Laplace, J. 1994. Etude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires, Rapport IRSN SERE 94/073 (P).
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, B. and Maynard, V. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075-1090.
- Hartog, N. 2003. *Reactivity of organic matter and other reductants in aquifer sediments*, Universiteit Utrecht, 179 pp.
- Hébert, S. and Légaré, S. 2000. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, n° ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, Québec.
- Honeyman, A.J. and Santschi, P.H. 1988. Metals in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, **22**: 862-871.
- 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.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. and Jorissen, F.J. 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, **177**: 111-128.
- IFEN 2004. L'état des eaux souterraines en France – Aspects quantitatifs et qualitatifs Ifen, Rapport Etudes et travaux n°43.
- IFEN 2006. L'eau. In: *L'environnement en France*, pp. 193-234. Editions 2006 Ifen, Orléans.
- Jacobs, L. and Emerson, S. 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth and Planetary Science Letters*, **60**: 237-252.
- Kalbitz, K., Slinger, S., Park, J.H., Michakzik, B. and Matzner, E. 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science* **165**: 277-304.
- Lee, G., J.M. Bigham and Faure, G. 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, **17**: 569-581.
- Mahé, R. and Fraissard, J. 1989. *Equilibres chimiques en solution aqueuse*. Masson, Paris, 301 pp.
- Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B. and Spadini, L. 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn Oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, **7**: 201-223.
- O'Connor, D.J. and Connolly, G.A. 1980. The effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, **14**: 1517-1523.

- Olive, P.** 1996. *Introduction à la géochimie des eaux continentales*, 127 pp.
- Parlanti, E., Morin, B. and L.Vacher** 2002. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterisation of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry*, **33**: 221-236.
- Parmentier, M.** 2006. *Développement d'un module microbiologique dédié à la modélisation hydrobiogéochimique et applications à la mobilité de l'arsenic*, Ecole des Mines de Paris, 182 pp.
- Petitjean, P., Henin, O. and Gruau, G.** 2004. *Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles - Intérêt, Principe, Mise en Oeuvre et Précautions Opératoires*. Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°3.
- Planquart, P.** 2000. *Etude des mécanismes de transfert des métaux en trace dans le système boue compostée - sol - plante et recherche de perturbations induites*", Université d'Aix-Marseille 1.
- Quantin, C., Becquer, T. and Berthelin, J.** 2002. Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferrasols. *Surface Geosciences*, **334**: 273-278.
- Rickard, D.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**.
- Rickard, D.** 2006. The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 5779-5789.
- Rickard, D. and Luther III, G.W.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 135-147.
- Schemel, L.E., Kimball, B.A. and Bencala, K.E.** 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, **15**: 1003-1018.
- Schulz, H.D. and Zabel, M.** 2000. *Marine geochemistry*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 pp.
- Serve, L., Gadel, F., Liberia, J.-L. and Blazi, J.-L.** 1999. Caractères biogéochimiques de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments d'un écosystème saumâtre: l'étang de Thau-Variations saisonnières. *Revue des Sciences de l'eau*, **12**: 619-642.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.** 2001. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Soetaert, K., Hofmann, A.F., Middelburg, J.J., Meysman, F.J.R. and Greenwood, J.** 2007. The effect of biogeochemical processes on pH. *Marine chemistry*, **105**: 30-51.
- Stumm, W. and Morgan, J.J.** 1996. *Aquatic chemistry*. John Wiley and sons, Inc., New York, 1022 pp.
- Ternat, F.** 2007. *Erosion des sédiments cohésifs en consolidation*. Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille 3, 281 pp.
- Tipping, E.** 1994. WHAM: a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/ electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences*, **20**: 9730-1023.
- Van den Berg G.A. , Loch, J.P.G., 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 Soil Pollution*, **166**: 567-586.
- Vignati, D.** 2004. *Trace Metal Partitioning in Freshwater as a Function of Environmental Variables and its Implications for Metal Bioavailability*, Université de Genève, Genève, 272 pp.
- Wen, L.S., Santschi, P.H. and Tang, D.** 1997. Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 2867-2878.
- Whiteley, J.D. and Pearce, N.J.G.** 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Applied Geochemistry*, **18**: 901-913.
- Young, L.B. and Harvey, H.H.** 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 1175-1186.

---

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

## ***I. Conclusions de cette étude***

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier la mobilité des ETM par diffusion interstitielle au sein de la colonne sédimentaire des cours d'eau en associant trois approches complémentaires:

- du terrain avec des prélèvements in situ de carottes de sédiments,
- de l'analyse,
- de la modélisation.

Une démarche analytique a été mise en place pour obtenir les distributions verticales des paramètres physico-chimiques, des nutriments et des formes solide - liquide des ETM ciblés (cobalt, cuivre, nickel, plomb, zinc) au sein de carottes de sédiments naturels prélevées dans des cours d'eau. Cette démarche s'articule en deux points :

1) Le prélèvement et l'échantillonnage de carotte de sédiments : ces deux étapes sont importantes car elles conditionnent la suite de la démarche analytique. Elles s'effectuent avec le plus grand soin possible afin d'éviter la détérioration physico-chimique des couches anoxiques des carottes. La principale précaution est la manipulation sous atmosphère inerte afin de la préserver de toute contamination par l'oxygène de l'air. Cela a été permis grâce à la mise en place d'un dispositif de type « boîte à gants » purgé à l'azote.

2) Les analyses des échantillons : les échantillons solide et liquide subissent toute une série d'analyses afin de mesurer les paramètres physico-chimiques, la teneur en nutriments et les formes solide - liquide des ETM au sein des différentes couches des carottes de sédiment. A ces analyses « géochimiques » sont ajoutées des analyses « sédimentaires » permettant de caractériser le sédiment.

Les données obtenues donnent une les évolutions verticales des paramètres physico-chimiques, des nutriments et des ETM ciblés (cobalt, cuivre, nickel, plomb, zinc) sous leur forme dissoute et fixée. L'analyse et l'interprétation des résultats s'appuient notamment sur un modèle général dédié à l'évaluation de la répartition solide -liquide des ETM qui a été développé au cours de cette étude. Il complète les données expérimentales obtenues par le protocole analytique en étant un outil d'analyse, qui permet de comprendre et de reproduire les évolutions verticales des conditions chimiques et des formes solides liquides des ETM le long de la colonne sédimentaire.

Il s'agit d'un modèle 1D vertical qui a été développé en prenant en compte :

- 1) Un modèle de diffusion interstitielle (Boudreau, 1997) ;
- 2) Un modèle biogéochimique considérant les processus biogéochimiques de la diagénèse précoce (Wang et Van Cappellen, 1996) ;
- 3) Un modèle de calcul du pH qui vient compléter le modèle biogéochimique précédent ;
- 4) Un modèle d'échanges solide – liquide des ETM.

On peut noter que les trois premières parties peuvent constituer un module de calcul à part entière pour déterminer le fonctionnement biogéochimique du sédiment. Ce module a été complété dans le cadre de notre étude par la prise en compte des échanges solide - liquide des ETM.

Cette méthode a été appliquée à 10 campagnes de prélèvements réalisées sur 4 sites de la Durance et du Rhône. Les métaux étudiés sont Co, Cu, Ni, Pb et Zn. Les sédiments des sites de prélèvements se différencient principalement par leurs caractéristiques granulométriques qui influencent les comportements des différentes espèces chimiques au sein de la colonne sédimentaire.

- Pour les sites de Beaumont de Pertuis, situé sur un bras mort de la Durance, et de Mas Thibert, situé sur le Rhône, les sédiments sont mixtes. Les mesures de potentiel redox montrent des sédiments rapidement anoxiques et très réducteurs (potentiel redox pouvant avoir des valeurs jusqu'à -250 mV). Les profils obtenus mettent en évidence les différents processus diagénétiques : respiration oxygène, dénitrification, réduction des oxydes de manganèse et de fer, réduction des sulfates. Les valeurs des constantes cinétiques déduites du modèle sont proches des valeurs trouvées dans la littérature, exception faite pour les cinétiques de dénitrifications qui sortent de cette gamme mettant probablement en évidence une forte activité bactérienne au sein de ces sédiments, notamment en microorganismes dénitrifiants/nitrifiants.

- Le site de BRL, situé sur le Rhône est constitué par des sédiments fins très cohésifs. La principale différence avec les 2 sites précédents se situe au niveau des profils du potentiel redox : celui-ci diminue rapidement mais les valeurs restent réductrices (Eh~-50mV). Ceci a un impact direct sur les processus diagénétiques : la réduction des oxydes de fer n'est observée que sur une campagne et la réduction des sulfates n'a pas lieu. Il semblerait que la cohésion des grains de sédiments ait un effet plus ou moins « colmatant », empêchant la diffusion des espèces mobiles vers les profondeurs et bloquant ainsi certaines réactions diagénétiques.

Sur ces trois sites, les gradients de concentrations sont les plus importants dans les 2 premiers centimètres. Au delà, les gradients deviennent beaucoup plus faibles et il s'instaure un « état d'équilibre ».

- Enfin, le site de Vallabrègues est constitué principalement de sédiments grossiers sableux. Les variations des différents paramètres sont faibles, la diffusion interstitielle est le processus dominant, du moins dans la profondeur de sédiment considéré.



Le modèle explique les profils obtenus par la séquence verticale des réactions d'oxydoréduction liée à la dégradation de la MO par les micro-organismes. Les valeurs des constantes cinétiques sont dans l'ensemble dans le domaine des valeurs trouvées dans la littérature. Le modèle constitue ainsi un bon outil pour évaluer le fonctionnement biogéochimique des sédiments. En particulier, il pourrait permettre de corriger des biais analytiques comme la réoxydation des sédiments anoxiques par l'oxygène de l'air.

Ainsi, les propriétés granulométriques différenciant les sites de prélèvement influencent la distribution des phases diagénétiques comme la matière organique, les oxydes métalliques, les carbonates et les sulfures.

Concernant les ETM, les résultats d'extraction séquentielle ont montré la répartition de leurs formes fixées sur les phases porteuses. Ces résultats ont montré une part importante d'ETM résiduel, montrant que les sédiments sont une source naturelle en ETM : c'est le cas notamment du nickel, du cuivre et du cobalt puisque plus de 60% de leur phase particulaire constitue la fraction résiduelle.

Le modèle a permis d'analyser les profils analytiques des ETM dissous en fonction de la variation des phases porteuses. En calant des coefficients de distribution pour chaque phase minérale et en supposant que ces coefficients restent constants le long de la colonne sédimentaire, le modèle permet de reproduire les profils analytiques des ETM dissous qui s'interprètent alors en fonction de l'impact des processus biogéochimiques sur les phases porteuses comme la matière organique, les sulfures, les oxydes métalliques, les carbonates... Ainsi, il ressort que le comportement des ETM considérés est relié au premier ordre aux comportements de leurs phases porteuses.

- Le cobalt et le nickel ont un comportement similaire dans la colonne sédimentaire. Ce sont principalement les oxydes métalliques qui pilotent leur évolution dans le sédiment : la réduction des oxydes entraîne leur libération dans l'eau interstitielle et on observe l'augmentation de la concentration de leur phase dissoute juste en dessous de l'interface. Ces zones d'enrichissement sont suivies, selon les sites, par une diminution des concentrations dissoutes indiquant une incorporation des métaux à la phase particulaire. Dans les sédiments de Beaumont de Pertuis, riches en sulfures, il est observé leur incorporation par coprécipitation avec le fer et les sulfures.
- Le cuivre et le plomb présentent une affinité importante pour la matière organique. Ainsi la dégradation de la matière organique entraîne la solubilisation de ces ETM dans l'eau interstitielle. Cela est visible par l'augmentation de la concentration de leur phase dissoute. Ces formes dissoutes peuvent précipiter soit avec les sulfures comme dans les sédiments de Beaumont de Pertuis, soit avec les carbonates issus aussi de la dégradation de la matière organique puisque ces ETM présentent une grande affinité pour les carbonates. Toutefois, contrairement au cobalt et au nickel,

leurs profils analytiques ont été plus difficiles à reproduire et à analyser du fait, qu'en raison du protocole d'extraction séquentielle, la matière organique et/ou les sulfures sont considérés comme une même fraction alors qu'ils ont un comportement opposé dans la colonne sédimentaire.

- Le zinc est un ETM difficile à analyser. Bien que les oxydes métalliques dominent son comportement, les autres fractions ont un impact assez important sur sa mobilité. De plus, ce métal présente la fraction échangeable la plus importante alors que cette fraction a été négligée dans le modèle. Ainsi le zinc semble être l'ETM le plus mobile des ETM étudiés.

Le fait d'utiliser un « Kd » pour chaque phase porteuse, constant le long de la colonne sédimentaire et exprimé en litre par mole de phase porteuse a permis de mettre en évidence l'importance de l'évolution des phases porteuses sur les variations du Kd global qui est exprimé en litre par masse de sédiment sec. Ainsi il est souvent observé dans la littérature un Kd global pour le milieu oxygène et un Kd global pour le milieu anoxique : la différence entre ces deux milieux s'explique par l'évolution des phases porteuses comme les oxydes métalliques, pièges à métaux, présents en milieu oxygène et réduits en milieu anoxique.

Quel que soit l'ETM considéré, les propriétés granulométriques des sédiments influencent fortement leur comportement. Par exemple, pour le site de Vallabrègues, les concentrations des phases dissoutes ne varient quasiment pas le long de la colonne sédimentaire. Cela est à relier au caractère sableux du sédiment qui augmente la diffusion interstitielle au dépend des réactions chimiques.

***Dans la colonne sédimentaire, le comportement des ETM considérés dans cette étude est principalement lié au comportement des phases porteuses et aux propriétés granulométriques des particules.***

## **II. Perspectives**

Ce travail ouvre plusieurs pistes et perspectives d'études :

- La première des perspectives est l'utilisation de ce travail dans l'étude des transferts des radionucléides dans les cours d'eau en couplant nos résultats avec ceux de F. Ternat sur les mécanismes de tassement et de consolidation des sédiments. Le modèle développé va constituer un outil intéressant pour l'évaluation et l'amélioration des approches simplifiées implémentées dans les codes opérationnels, comme le code CASTEAUR développé au Laboratoire de Modélisation Environnementale, à l'IRSN, et dédié aux transferts des radionucléides dans les rivières.
- Il serait intéressant d'appliquer la méthodologie mise en place à d'autres éléments métalliques sensibles aux processus diagénétiques (cadmium, sélénium...), voire de l'étendre aux éléments métalliques qui ont une forte affinité avec les argiles (césium, strontium...). Pour cela, il faudrait faire des analyses plus poussées pour caractériser les minéraux argileux et intégrer les échanges ioniques à la modélisation.
- Le modèle prend en compte les échanges solide - liquide en utilisant l'approche  $K_d$ . Ces coefficients sont supposés constants le long de la colonne et propre à chaque phase porteuse d'ETM. Par la suite, il faudrait arriver à exprimer ces coefficients en fonction des paramètres physico-chimiques comme le pH et le potentiel redox. La modélisation de l'évolution du pH était à la base de cette perspective.
- La démarche analytique reste à améliorer. Le protocole d'extraction séquentielle utilisé ne permet pas de séparer la MO et les sulfures qui sont des phases ayant des comportements différents dans le sédiment. C'est pourquoi il serait utile de développer un protocole permettant de les séparer.
- Le modèle nous a permis de caler des constantes cinétiques caractérisant l'activité biologique du sédiment (notamment les constantes de limitation et d'inhibition des réactions). Il serait judicieux de relier ces différentes constantes biogéochimiques à la dynamique des différentes populations bactériennes.
- Enfin, une suite logique à ce travail consisterait à intégrer les processus de bioturbation au niveau de la modélisation des mécanismes de transport et de diffusion.



---

# ANNEXES

---

ANNEXE 1 : Quelques définitions.....	228
ANNEXE 2 : Evaluation d'une méthode de mesure.....	240
ANNEXE 3 : Granulométrie : théorie de Fraunhofer et Mie.....	243
ANNEXE 4 : Les modèles de sorption.....	245
ANNEXE 5 : Les ETM (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) dans l'environnement.....	250
ANNEXE 6 : Profils des ETM particulières.....	252

*« Il ne faut pas penser à l'objectif à atteindre, il faut seulement penser à avancer. C'est ainsi, à force d'avancer, qu'on atteint ou qu'on double ses objectifs sans même sans apercevoir. »*

B. WERBER, La Révolution des Fourmis

# ANNEXE 1

## QUELQUES DEFINITIONS

**Abiotique** : Facteurs liés aux processus physico-chimiques de l'environnement qui ne font par conséquent pas intervenir les espèces vivantes.

**Biotique** : Facteurs écologiques liés aux activités des êtres vivants (compétition, prédation, parasitisme, mutualisme).

**Aérobic** : Capacité d'un organisme ou micro-organisme de se développer dans l'air ambiant et plus particulièrement dans un milieu saturé en oxygène.

**Anaérobic** : Capacité d'un organisme ou micro-organisme de se développer en l'absence d'oxygène.

**Alcalinité (d'une solution)** : Capacité d'une solution à neutraliser les acides. C'est un paramètre conservatif qui peut être défini par le bilan des protons d'un système carbonaté :

$$[Alc] = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \text{ (Sigg et al., 2001).}$$

**Anoxique/ oxique** : Un milieu anoxique est un milieu exempt d'oxygène dissous mais pouvant comporter d'autres oxydants, comme par exemple des nitrates et des sulfates. A l'inverse, un milieu **oxique** est un milieu qui contient de l'oxygène

**Anthropique** : Qui se rapporte à l'homme et aux activités humaines (industrie, agriculture, rejets, etc.).

**Authigène (ou néoformée)** : Se dit d'une phase solide formée par précipitation directe ou par altération d'une phase solide préexistante, dans les sédiments ou les matières en suspension.

**Bassin versant** : Portion de territoire délimitée par des lignes de crête, dont les eaux alimentent un exutoire commun : cours d'eau, lac, mer, océan, etc.

**Benthique** : Qui est relatif aux fonds marins ou lacustres. Qualifie les organismes d'un écosystème aquatique vivants au contact du sol ou à sa proximité immédiate.

**Bioaccumulation** : Capacité des organismes à absorber et concentrer des substances chimiques dans tout ou une partie de leur organisme. Elle se produit quand les organismes emmagasinent des composants chimiques plus rapidement qu'ils ne peuvent les décomposer ou les excréter.

**Biomasse** : Quantité de matière végétale et animale présente dans un écosystème donné.

**Biosphère** : Système complexe constitué de l'association à la surface de la Terre de milieux présentant des caractéristiques physico-chimiques uniques (océans, atmosphères, lithosphère) et l'ensemble des êtres vivants.

**Bioturbation** : Ensemble des phénomènes de remaniement du sédiment par les êtres vivants dans le sédiment.

**Bras mort** : Lit d'un fleuve ou d'une rivière où l'eau est plus ou moins stagnante.

**Canal HERODE** (Acronyme d'**H**ydraulique pour l'**E**ROsion et le **D**Epôt) : Canal en place à l'IRPHE permettant de reproduire artificiellement le phénomène d'érosion.

**Capacité d'échange ionique** : Somme des ions échangeables (incluant  $H^+$ ). Elle détermine la faculté d'un sédiment à retenir des cations ou des anions par échange ionique et est exprimée en milliéquivalent (meg)/100g de matériaux. La capacité d'échange cationique (CEC) est de loin supérieure à la capacité d'échange anionique.

**Compaction** : Perte d'eau d'une couche de sédiment due à la compression résultant du dépôt de sédiment sus-jacent (Berner, 1980).

**Complexe** (ou composé de coordination ou complexe métallique) : Structure (molécule ou ion) formée à partir d'un atome ou d'un ion central, et des atomes ou des molécules qui l'entourent. Le nombre de liaisons formées par l'atome central est le **nombre de coordination**. Le ligand **monodenté** se fixe à l'atome central par une position, lorsque qu'il se fixe à l'atome central par deux (ou plusieurs) positions, on parle de ligand **bidenté** (ou **polydenté**). Les complexes formés avec des ligands polydentés sont appelés des **chélates**.

**Chélation** : (du grec khêlê : « pince ») Processus physico-chimique de complexation. Le chélate se distingue du simple complexe par le fait que le métal peut se fixer au ligand par au moins deux liaisons de coordination, à la manière d'une pince, d'où le nom (l'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire). De par ce nombre de liaisons, les chélates sont des complexes particulièrement stables.

**CHESS** (Acronyme de **C**hemical **E**quilibrium of **S**pecies and **S**urfaces) : Outil informatique développé par le Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris pour la simulation de la chimie des eaux naturelles ou d'origine anthropique. CHESS est un modèle de spéciation spécifiquement développé pour la simulation de l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes, il permet de calculer l'état de solutions aqueuses complexes, à l'équilibre ou sous contraintes cinétiques, en prenant en compte des centaines d'espèces aqueuses et de minéraux, d'oxydes, des colloïdes organiques ou inorganiques, des gaz et les processus d'adsorption. Le code est écrit en C++ et repose sur le principe de « l'orienté objet ». Le principe de l'orienté objet s'applique à différentes échelles. Par exemple, une espèce chimique est un objet ayant certaines caractéristiques générales et spécifiques et un colloïde est un objet dérivé d'une espèce aqueuse ayant certaines caractéristiques supplémentaires, telles que surface spécifique et sites réactifs (De Windt et al., 2005; Van der Lee, 1998; Van der Lee and De Windt, 2002).

**Conductivité** : Grandeur caractérisant l'aptitude à laisser les charges électriques se déplacer librement, à permettre le courant électrique (exprimée en Siemens/mètre)

**Coordination/coordinence** : Terme qui correspond au nombre d'atomes, de molécules ou d'ions qui peuvent s'associer à un métal dans un composé complexe, par des liaisons ioniques, atomiques, ou de Van der Waals.

**Diagenèse sédimentaire** : Ensemble des processus physico-chimiques qui conduisent à la transformation du sédiment en roche cohérente. Elle commence juste après le dépôt des particules sédimentaires et implique des transformations d'origines physiques, chimiques et biologiques qui conduisent à la consolidation du sédiment.

**Diagenèse précoce** : désigne l'ensemble des processus diagénétiques qui débutent dès le dépôt des particules et qui concernent des échelles de temps de quelques dizaines d'années.



**Disponibilité** : Libération potentielle ou maximale d'un constituant pouvant survenir dans un environnement naturel. C'est un terme qui dépend de la spéciation.

**Dispersion** : Déplacements des particules dans le temps et l'espace sous l'effet des différences de vitesse de l'écoulement.

**Eau interstitielle** : Eau qui occupe les interstices entre les grains d'un sédiment.

**Ecosystème** : Système écologique fonctionnel comprenant des êtres vivants (biocénose) et un milieu physique (biotope).

**Effluent** : Rejet d'eau industrielle, polluée ou non, dans l'environnement.

**Electronégativité** : Grandeur qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. La différence d'électronégativité entre ces deux éléments détermine la nature de la liaison chimique : covalente lorsque la différence est faible, ionique lorsque cette différence est plus importante.

**Eléments à l'état de traces** : Élément chimique dont la concentration en masse dans une phase solide est inférieure ou égale à 100 mg/kg (Sposito, 1989).

**Energie libre  $\Delta G^\circ$**  : Energie libérée par une mole de réactif libre. Elle est exprimée en kilojoules (kJ) par mole de réactif. S'il y a une nette diminution de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ < 0$ ) alors le processus peut se produire spontanément ou être biologiquement catalysé : le processus est exothermique. Si au contraire  $\Delta G^\circ > 0$ , le processus est endothermique et nécessite l'apport d'énergie supplémentaire (énergie solaire, chimique...).

**Erosion** : Arrachement des sédiments du fond des cours d'eau dans certaines conditions d'écoulement.

**Etiage/crue** : Niveau des basses/ hautes eaux.

**Eutrophisation** : Enrichissement des eaux en substances nutritives (azote, phosphore..) qui aboutit généralement à des modifications du milieu telles que la production accrue d'algues, parfois toxiques, et d'autres plantes aquatiques. Ceci peut entraîner des nuisances pour tous les usagers de

ces milieux. Cette surcharge en nutriments peut induire de faibles concentrations ou l'absence d'oxygène dissous ; des conditions réductrices avec de fortes concentrations en sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) dans les eaux profondes et dans les sédiments ; des modifications dans la biodiversité. Un milieu *eutrophe/oligotrophe* est un milieu riche/pauvre en éléments nutritifs.

**Force ionique** : Un des principaux facteurs influençant l'activité des ions en solution aqueuse, souvent notée I (ou F<sub>I</sub> de manière à la distinguer de l'intensité). Elle s'exprime en mol.L<sup>-1</sup> et est calculée de la manière suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Où C<sub>i</sub> représente la concentration de l'ion i et z<sub>i</sub> son nombre de charge.

La force ionique se manifeste avec l'influence des effets électrostatiques dus au développement d'une charge positive ou négative sur des molécules.

**Humus** : Ensemble des résidus végétaux et animaux plus ou moins décomposés à la surface du sol. L'acide humique et l'acide fulvique sont les fractions les plus importantes de l'humus.

**Hydrologie** : Science ayant pour objet l'étude de la nature, de la formation et des propriétés mécaniques, physiques et chimiques des eaux marines et continentales.

**Labile (composé)** : Composé particulière qui peut facilement passer en solution.

**Liaison chimique** : En chimie, une liaison chimique est un lien entre atomes voisins.

Les principaux types de liaisons chimiques sont : *liaison ionique*, *liaison covalente*, *liaison métallique*, *liaison hydrogène*, *liaison de van der Waals*.

Une *liaison ionique* est une liaison causée par le transfert d'un ou de plusieurs électrons de valence (de la couche électronique externe) entre un atome (donneur) et un autre atome (receveur). La liaison ionique peut se décrire simplement par l'interaction électrostatique (attraction coulombienne de charges électriques opposées) entre des ions.

Une *liaison covalente* est une liaison chimique dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un ou plusieurs électrons de ses couches externes. C'est ce qui produit l'attraction mutuelle entre atomes. La liaison covalente implique, généralement, le partage équitable d'une seule paire d'électrons, chaque atome fournissant un électron ; la paire d'électrons étant délocalisée entre les deux atomes. La liaison covalente donne naissance aux espèces moléculaires.

La liaison covalente, la liaison ionique et la liaison métallique sont des liaisons de fortes énergies (énergie comprise entre  $10^2$  et  $10^3$  kJ/mol), contrairement aux liaisons hydrogène ou de van der Waals qui sont plutôt de faibles énergies (énergie comprise entre 1 et 50 kJ/mol).

On parle de **liaison hydrogène** quand la charge partielle positive d'un atome peut attirer la charge partielle négative d'un autre atome dans une autre molécule. Cette liaison est bien plus faible que les précédentes, mais néanmoins réelle. Cette liaison porte le nom de liaison hydrogène car la charge partielle positive est portée par un atome d'hydrogène. C'est le cas quand l'hydrogène est lié à un atome d'oxygène, d'azote, ou de chlore ou à d'autres atomes électronégatifs. Une **liaison de van der Waals** est une liaison de faible intensité provenant de forces d'attraction dipôle-dipôle entre 2 entités moléculaires (ou entre groupes d'une même entité moléculaire), faibles, et décroît très vite avec la distance. La liaison de Van der Waals est à l'origine de la cohésion dans les cristaux moléculaires et du comportement réel d'un gaz parfait.

**Ligands** : Ion, atome ou groupe fonctionnel qui est lié de façon non covalente sur un ou plusieurs atomes ou ions centraux, un récepteur ou à un site spécifique. Les ligands inorganiques qui complexent les ions métalliques sont les anions les plus courants :  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CN^-$ ... De très nombreux ligands organiques peuvent aussi complexer les ions métalliques : ils ont principalement comme origine les activités biologiques comme les acides aminés, l'acide acétique, le phénol, les protéines, les glucides, les acides humiques et fulviques...(Sigg et al., 2001). Les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont beaucoup moins stables que ceux formés avec les ligands organiques (Blanchard, 2000).

**Limnologie** : Science des eaux intérieures qu'elles soient douces ou saumâtres, stagnantes (lacs, étangs, zones humides, bras morts...), courantes (ruisseaux, rivières...) ou souterraines (nappes, rivières souterraines...) et aux organismes de la flore et de la faune qui y sont liés ; elle examine l'ensemble des interactions entre les caractéristiques des milieux et ces organismes.

**Limons** : Terme désignant une fraction granulométrique dont les dimensions sont intermédiaires entre les sables et les argiles (diamètres compris entre 2 et 50  $\mu m$ ).

**Lixiviation** : Mise en solution d'une substance ou d'un élément causée par l'infiltration et la percolation d'un fluide dans un milieu solide (déchet, résidu, sol, etc.). Le lixiviat est la solution issue de ce processus.

**Matière organique allochtone** : Matière organique issues de la dégradation des végétaux apportés aux milieux aquatiques par les eaux de nappe et les eaux de ruissellement. Cela comprend aussi les apports de MO anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels. La **matière organique autochtone** est la matière organique produite au sein des environnements aquatiques soit du fait du développement et de l'activité des organismes (phytoplancton, macrophytes...), soit du fait de la dégradation de ces mêmes organismes par les organismes brouteurs et les bactéries.

**Métal/élément métallique** : Élément chimique conducteur. Les métaux forment 80% des éléments de la classification périodique. La plupart des éléments de la classification périodique de Mendeleïev sont des métaux (voire des métalloïdes) sauf les gaz rares et H, B, C, N, O, F, P, S, Cl, Br, I et At. Les métalloïdes sont les éléments Si, Ge, As, Se, Sb et Te tandis que les métaux regroupent les éléments du « bloc s » (groupe Ia et IIa, métaux alcalins (cations monovalents) et métaux alcalino-terreux (cations divalents)), ceux du « bloc p » (groupes IIIb à IVb) et les métaux de transition.

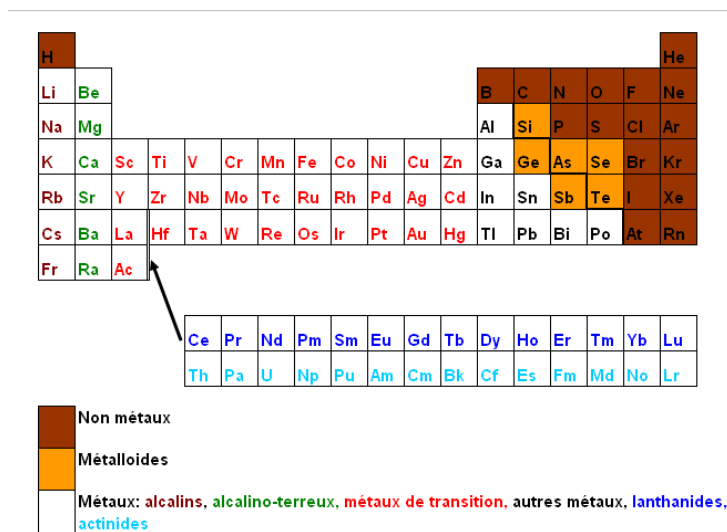


Figure A. 1: Tableau périodique : les métaux et les non-métaux (Atkins 2001)

On parle généralement de « **métaux lourds** » pour les éléments métalliques naturels, caractérisée par une densité supérieure à 5. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes (Chiffolleau et al, 2001). A l'inverse, les « **métaux légers** » sont les éléments métalliques de densité inférieure à 4, ce sont principalement Al, Ba, Be, Ca, Cs, Li, Mg, Rb, Sc, Na, Sr, K (Sigg *et al.* 2001).

Les **métalloïdes** sont des éléments chimiques semi-métalliques, c'est-à-dire dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. La principale différenciation entre métalloïde et métal est que les métalloïdes sont des semi-

conducteurs alors que les métaux sont conducteurs. Quelques exemples de métalloïdes : l'arsenic (As), l'antimoine (Sb), le tellure (Te), le sélénium (Se) et le polonium (Po).

**Métastables** : Phase intermédiaire entre deux phases stables qui se trouve en situation d'équilibre instable pouvant évoluer dans un sens ou dans un autre.

**Pélagique** : Qualifie ce qui se trouve en pleine eau, loin du fond et des rivages. Il s'oppose généralement à benthique.

**pH** : Paramètre mesurant l'acidité ou la basicité d'une solution. Le milieu sera acide si le pH de la phase liquide est  $< 7$  et basique si  $\text{pH} > 7$ . En 1909, S.P.L. Sørensen a défini l'acidité d'une solution comme étant le cologarithme décimal de l'activité en ions hydrogène :  $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$ . Dans cette notation, *p* est l'abréviation du mot allemand « potenz » (potentiel) et H est le symbole de l'hydrogène. A partir de là, Bronsted et Lowry ont donné une définition simple des concepts d'**acide** et de **base** comme étant respectivement un donneur et un accepteur de proton. Une substance **amphotère** est une substance qui possède à la fois les propriétés des acides et des bases.

**pH de charge nulle** ; pH pour lequel la charge de surface du minéral est nulle ( $\Sigma$ des charges positives =  $\Sigma$ des charges négatives). En dessous de ce pH, la charge du minéral est positive, et au-dessus, elle est négative.

**Principe HSAB (« Hard and Soft Acid and Base »)** : Lewis a généralisé le concept de Bronsted, en appelant acide une molécule acceptrice de doublet électronique et base une molécule cédant ses doublets électroniques. Pearson introduit la notion d'acide dur/mou. Un acide dur présente les caractéristiques suivantes : petite taille, forte électronégativité, faible polarisabilité et faible état d'oxydation, alors qu'un acide mou présente une large taille, une faible électronégativité, une forte polarisabilité et un fort état d'oxydation. Pearson établit le principe HSAB suivant : les acides durs préfèrent complexer les bases dures et les acides mous préfèrent les bases molles.

Acide mou + base molle → liaison covalente

Acide dur + Base dure → liaison ionique

**Radioactivité** : Phénomène physique naturel au cours duquel des noyaux atomiques instables à cause d'un excès ou d'un défaut de neutrons se désintègrent en dégageant de l'énergie sous forme de rayonnements divers, pour se transformer en des noyaux atomiques plus stables. Les rayonnements ainsi émis sont appelés des **rayons  $\alpha$** , des **rayons  $\beta$**  ou des **rayons  $\gamma$** . Pour un élément

donné, ce rayonnement est caractérisé par son **activité** qui est le nombre de désintégration par seconde. Avec le temps, le milieu devient de moins en moins actif : on parle de **décroissance radioactive**, caractérisée par le coefficient  $\lambda$  ( $s^{-1}$ ). On définit aussi la **période de demi-vie**  $T_{1/2}$ , temps pour lequel l'activité du noyau est divisée par deux. La décroissance radioactive est alors définie par la relation :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Un **radioélément** est un élément chimique qui a tous ces isotopes radioactifs. Des isotopes radioactifs sont des entités chimiques dont le noyau est instable. Dans le tableau périodique de Mendeleïev, les radioéléments sont tous les éléments situés après le Plomb. Le Plomb est le dernier élément à posséder des isotopes stables. Un **radionucléide** est un élément chimique qui a des isotopes radioactifs. Un **radioisotope** est un isotope radioactif d'un élément.

**Réaction d'oxydoréduction et potentiel redox** : Une réaction d'oxydoréduction (on utilise parfois l'abréviation *redox*) est une transformation de la matière à l'échelle atomique par déplacement d'électrons. C'est une réaction chimique s'accompagnant d'un courant électrique. Dans une oxydoréduction, l'élément qui perd un ou des électron(s) est appelé **réducteur**, et l'élément qui gagne des électron(s) est appelé **oxydant**. Le réducteur s'oxyde (réaction d'**oxydation**), l'oxydant se réduit (réaction de **réduction**). Pour Antoine Lavoisier, les réactions d'oxydation ou de réduction mettent nécessairement en jeu l'oxygène. C'est pourquoi dans certains cas, l'oxygène est considéré pour tenir compte de ces réactions. Ainsi une oxydation est vue comme un gain d'oxygène, une réduction comme une perte d'oxygène.

Le **potentiel d'oxydoréduction**, ou potentiel redox, est le paramètre caractérisant les couples d'oxydoréduction pour prévoir la réactivité des espèces chimiques entre elles. Il exprime l'activité des électrons libres.  $E_h$  correspond à la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode standard à hydrogène ; c'est une grandeur empirique exprimée en millivolt. On parle aussi de pE qui est le cologarithme décimal de  $E_h$  avec  $E_h = 59,2 \cdot pE$  : quand  $pE > 0$ , on est en présence d'espèces oxydées et quand  $pE < 0$  ou faible, on est en présence d'espèces réduites.

L'**équation de Nernst** est souvent utilisée pour calculer le potentiel redox d'une solution par rapport au potentiel standard ( $E^\circ$ ) du couple oxydant/réducteur mis en jeu:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{a_{\text{Oxydant}}}{a_{\text{Réducteur}}}$$

Avec :

$E^\circ$ , le potentiel standard (à 25°C sous 1 atm...) du couple oxydant/réducteur considéré

R, la constante des gaz parfaits égale à  $8,314570 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T, la température (en Kelvin)

F, la constante de Faraday (= 96500 Coulomb)

n, le nombre d'électrons transférés dans la réaction

$a_{\text{Oxydant}}$  et  $a_{\text{Réducteur}}$ , l'activité chimique de l'oxydant et du réducteur.

**Rétention** : Capacité d'un milieu à retenir une molécule et à empêcher son transport à l'intérieur de la matrice solide ou vers l'extérieur (Blanchard, 2000).

**Ruissellement** : Partie des précipitations atmosphériques (pluie, neige) qui s'écoule à la surface du sol et des versants.

**Saumâtres** : Toutes les eaux autres que l'eau douce et l'eau de mer, en général, eau légèrement salée.

**Schéma de résolution par différences finies (DF)** : Méthode de recherche de solution d'une équation aux dérivées partielles. Cette méthode est basée sur la recherche, au centre de chacune des mailles d'une valeur numérique de la variable supposée représenter la valeur « moyenne » de cette variable. Les mailles considérées peuvent être des carrés, des rectangles ou des parallélépipèdes rectangulaires (3D). Un **maillage** est un ensemble de points de domaine de définition sur lesquels on va appliquer la méthode des différences finies. On résout selon un **schéma explicite** (les valeurs à la date  $t+1$  sont données en fonction des valeurs des dates 0 à  $t$ ) ou selon un **schéma implicite** (une équation lie les valeurs passées, présentes et futures sans qu'on n'arrive à exprimer ces dernières seules).

**Sédiments** : Ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses de fragments de roches ou de restes organiques produits par l'érosion, qui sont entraînés vers les hydrosystèmes et déposés au fond de l'eau. Ce sont des compartiments hétérogènes dont les capacités pour fixer et libérer dans l'eau des polluants varient en fonction des caractéristiques hydrodynamiques, physiques et chimiques du milieu. Il existe plusieurs sortes de sédiments : les **sédiments lithogènes**, c'est-à-dire transportés et dispersés dans l'océan comme particules détritiques ; les **sédiments biogènes**, c'est-à-dire produits par les organismes ou formés par accumulation de fragments de squelettes ; les **sédiments hydrogènes**, c'est-à-dire formés quand les particules entrent en contact avec la solution et les **sédiments terrigènes** qui correspondent aux sables, argiles, silt... (Schulz and Zabel, 2000). Dans notre étude, ce sont surtout ces derniers qui nous concernent. Un **sédiment lacustre** est un sédiment reposant sur le fond d'un lac

La **sédimentation** est l'ensemble des processus par lesquels les particules physiques (organiques ou minérales) en suspension et en transit cessent de se déplacer et se déposent, devenant ainsi des sédiments.

**Solubilité dans l'eau ou hydrosolubilité** : Concentration d'une substance se dissolvant dans l'eau lorsque l'eau et la substance sont en équilibre. Cette propriété indique la tendance à la mobilisation de la substance.

**Sorption** : Terme général qui est utilisé pour désigner tout processus à l'interface conduisant à un changement de phase (solide-liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement (Sigg et al., 2001). D'une manière générale, la sorption peut être définie comme la réaction faisant intervenir un ion en solution avec un groupe fonctionnel à la surface d'un solide (Audry, 2003). Les phénomènes de sorption-désorption sont essentiels car ils englobent tous les mécanismes d'interaction solide-liquide. Dans le domaine de l'hydrogéologie, le terme sorption est souvent employé comme synonyme de celui d'adsorption. Afin de considérer et de distinguer les différents processus physico-chimiques, le terme général de sorption sera employé ici pour désigner tous les processus à la surface (adsorption, absorption, échange ionique, précipitation de surface, coprécipitation). L'adsorption sera considérée comme un de ces processus de sorption.

**Spéciation** : Distinction entre les différentes formes chimiques possibles (espèces) d'un élément. La spéciation est à la base de la compréhension du devenir des métaux dans les milieux aquatiques (Sigg et al., 2001). C'est la distribution des espèces chimiques d'un élément donné dans un système (Audry, 2003). La spéciation d'un élément dépend de sa concentration et de la chimie de la solution (pH, Eh, complexants, minéraux, etc.). La toxicité d'un polluant vis-à-vis des organismes vivants peut fortement dépendre de sa spéciation.

**Surface spécifique** : Surface réactive du minéral accessible aux solutés pour s'adsorber. Elle est exprimée par unité de masse du solide ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**TALISMEN** (Acronyme de TrAnsfert LIquide/Solide des Métaux dans les Eaux Naturelles) : Dispositif expérimental mis en place au LME en collaboration avec l'IRPHE qui permet de décomposer les particules en suspension en fonction de leur cinétique de dépôt.



**Tassement** : Réarrangement de la structure du milieu poreux qui tend à diminuer la proportion de phase liquide vis-à-vis de la phase solide. Le réarrangement n'a lieu que grâce à l'évacuation de la phase fluide. La phase fluide contient des métaux sous formes dissoutes qui sont relargués dans la colonne d'eau à travers l'interface eau/sédiment (Ternat, 2004).

**Temps de résidence** : Temps moyen passé par une substance donnée dans un réservoir entre le moment où elle y arrive et le moment où elle en repart.

**Turbulence** : Mouvement erratique de l'eau, souvent sous la forme de tourbillons et de remous. Les gaz, comme l'oxygène, et les eaux qui ne se mélangent normalement pas en raison de densités différentes sont mélangés à la suite de la turbulence. La turbulence cause l'opalescence de l'eau, parce que les sédiments du fond de la rivière remontent à la surface.

## ANNEXE 2

### ÉVALUATION D'UNE METHODE DE MESURE

Quel que soit son domaine d'application, une méthode de mesure doit, pour atteindre un objectif bien déterminé, avoir les caractéristiques suivantes:

1) Une spécificité suffisante

Par spécificité, on entend que la méthode utilisée explore un paramètre bien défini et n'est pas perturbée par la variation éventuelle d'un autre paramètre méconnu.

2) Une limite de détection suffisante

Par limite de détection, on désigne la plus faible variation détectable d'un paramètre déterminé. Cette limite dépend beaucoup de l'importance du bruit de fond, c'est-à-dire de la variabilité du signal en absence de la modification recherchée.

3) Reproductibilité suffisante

La reproductibilité désigne la variation des chiffres obtenus lors de la mesure de la même grandeur au cours de plusieurs essais.

4) Justesse suffisante

La justesse d'une méthode désigne l'écart entre la valeur mesurée et la valeur réelle.

Pour satisfaire ces caractéristiques, on détermine différents paramètres :

#### **1) Le Coefficient de Corrélation**

Il indique la dépendance linéaire entre deux variables. Il varie entre -1 et +1 (-100% à +100%). Si tous les points sont localisés sur une ligne droite, le coefficient de corrélation vaut exactement  $\pm 1$  (ou  $\pm 100\%$ ). Si les points sont très dispersés, le coefficient approche la valeur 0. La description mathématique du coefficient de corrélation est la suivante :

$$\text{CoeffCorr} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i * (X_i - \bar{X}) * (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\left( \sum_{i=1}^N W_i * (X_i - \bar{X})^2 * \right) * \left( \sum_{i=1}^N W_i * (Y_i - \bar{Y})^2 * \right)}}$$

Avec :

N, le nombre d'échantillons impliqués dans la calibration,

i, le numéro de l'échantillon,

$W_i$ , l'impact facteur de l'échantillon i,

$X_i$ , la valeur du paramètre X pour l'échantillon i,

$\bar{X}$ , la valeur moyenne de la variable X,

$Y_i$ , la valeur de la variable Y pour l'échantillon i,

$\bar{Y}$ , la valeur moyenne de la variable Y.

## **2) Le Coefficient de Détermination**

Il reflète la déviation des points mesurés par rapport à la courbe de calibration. Le coefficient de détermination est compris entre 0 et 1 (0 et 100%). Un coefficient de 1 indique que tous les points mesurés sont sur la courbe de calibration. Pour calculer le coefficient de détermination, on utilise la formule mathématique suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N W_i * (Y_i - F(X_i))^2}{\sum_{i=1}^N W_i * (Y_i - \bar{Y})^2}$$

Avec :

N, le nombre d'échantillons impliqués dans la calibration,

i, le numéro de l'échantillon,

$W_i$ , l'impact facteur de l'échantillon i,

F(x), la fonction modèle de la calibration

$X_i$ , la valeur du paramètre X pour l'échantillon i,

$Y_i$ , la valeur de la variable Y pour l'échantillon i,

$\bar{Y}$ , la valeur moyenne de la variable Y.

## **3) L'Ecart Type Relatif (Relative Standard Deviation)**

C'est l'écart type par rapport à la taille des valeurs mesurées (moyenne), c'est une valeur normalisée. Contrairement à l'écart type absolue, des écarts types relatifs peuvent être comparés (pour des valeurs autour de 1000, un écart type de 1 est mineure alors que pour des valeurs autour de 10, cela est un écart important. L'écart type relatif est calculé à partir de l'écart type absolu :

$$relStdDev = \frac{StdDev}{\bar{Y}}$$

Avec :

StdDev, l'écart type absolu

$\bar{Y}$ , la valeur moyenne de la variable Y.

## **4) La Limite de Détection (LOD)**

C'est la plus petite concentration qui se distingue de zéro. Une manière de la calculer est de déterminer lorsque le rapport signal/bruit de fond est de 3 ; cela signifie que la hauteur du pic du signal est 3 fois le signal du bruit de fond. Plus le bruit est petit pendant l'analyse et plus petite sera

la limite de détection. Contrairement à la sensibilité, la limite de détection dépend de l'instrument utilisé. Il y a trois différentes limites : la Limite de Détection (LOD), la Limite de Détermination (LODn) et la Limite de Quantification (LOQ). La LODn est atteint lorsque la hauteur du signal est 6 fois le signal du bruit de fond. La LOQ est atteinte lorsque la hauteur du signal est 10 fois le signal du bruit de fond.

## **5) La Variance**

C'est l'écart moyen de toutes les valeurs de F avec la valeur idéale de la calibration. La valeur idéale est la valeur au point d'intersection entre la courbe d'étalonnage calculées et la valeur de la quantité correspondante. La variance est donc un critère de la précision de mesure dans l'étalonnage. Lorsque sa valeur augmente, les points d'étalonnage sont de plus en plus dispersés. La description de la variance est la suivante :

$$Variance = \frac{1}{N - m} \sum_{i=1}^N W_i * (Y_i - F(X_i))^2$$

Avec :

N, le nombre d'échantillons impliqués dans la calibration,

m, le nombre de coefficient à déterminer dépendant du type de calibration

i, le numéro de l'échantillon,

F(x), la fonction modèle de la calibration

X<sub>i</sub>, la valeur du paramètre X pour l'échantillon i,

Y<sub>i</sub>, la valeur de la variable Y pour l'échantillon i,

W<sub>i</sub>, l'impact facteur de l'échantillon i,

Δi, Y<sub>i</sub> - F(X<sub>i</sub>)

# ANNEXE 3

## GRANULOMETRIE : THEORIE DE FRAUNHOFER ET MIE

La granulométrie laser est une technique basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur deux théories :

- La théorie de Fraunhofer
- La théorie de Mie

### 1) La théorie de Fraunhofer

Lorsqu'une particule est éclairée par un faisceau de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres (**Figure A.1**). Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules. L'angle de diffraction, défini par le premier point d'annulation, est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Pour l'application de cette théorie, les hypothèses suivantes sont nécessaires :

Les particules sont opaques et sphériques, et leurs diamètres sont supérieurs à la longueur d'onde utilisée. Les particules diffractent la lumière avec la même efficacité. Lorsque les rayons lasers frappent la particule à analyser, les rayons sont diffractés.

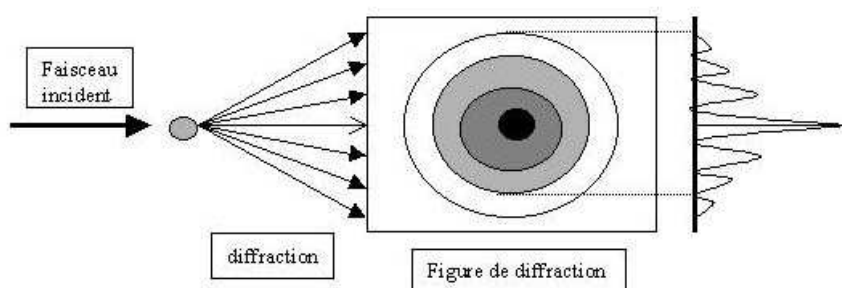


Figure A. 2 : Principe de la théorie de Fraunhofer.

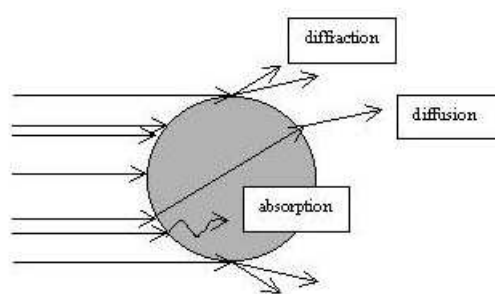
Cette théorie constitue une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30 microns mais devient caduque pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides de plus de 3 microns. Généralement, la limite de validité de cette théorie est atteinte pour des diamètres de particules de l'ordre de la longueur d'onde.

### 2) La théorie de Mie

La théorie de Mie est une extension de la théorie de Fraunhofer. Dès que le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde, la technique de diffraction laser doit céder la place à la spectrométrie par corrélation de photons qui utilise les approximations de Rayleigh.

Pour des particules de taille proche de la longueur d'onde utilisée, la théorie de Mie (1908) apporte une précision indispensable.

En effet, la lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, mais aussi réfléchi et diffusé. Cela signifie que le faisceau laser traversant la cellule d'analyse va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice de la phase continue. Ce changement d'indice va créer une réfraction du faisceau laser. Cette partie réfractée de lumière pénétrant dans la particule va ressortir en étant toujours soumise aux phénomènes de réflexion et réfraction dus à la différence des milieux. Le faisceau lumineux va enfin arriver sur le détecteur en ayant subi plusieurs variations de son axe de propagation (**Figure A.2**).



**Figure A. 3 : Diffraction et diffusion de la lumière par une particule.**

Il est alors bien évident que l'application de la théorie de Mie nécessite la connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion. L'indice de réfraction est un nombre complexe, sa partie réelle représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et la particule, sa partie imaginaire représente l'absorption du matériau.

# ANNEXE 4

## LES MODELES DE SORPTION

Dans la littérature, différents modèles permettent de décrire la répartition solide - liquide des éléments métalliques : ce sont principalement des modèles dits « à l'équilibre » et des modèles « cinétiques ».

### 1) Modèles à l'équilibre

Parmi tous les modèles permettant de reproduire les équilibres de sorption des métaux, le  $K_d$  et les isothermes d'adsorption sont les modèles les plus utilisés pour rendre compte des phénomènes d'échange solide-liquide.

#### 1.1 Coefficient de distribution $K_d$

Pour un élément chimique donné, le coefficient de distribution  $K_d$  permet de quantifier la distribution à l'équilibre entre la phase dissoute et la phase particulaire :

$$K_d = \frac{[\text{Métal fixé}]}{[\text{Métal dissous}]} \text{ (m}^3\text{/kg)}$$

C'est le modèle le plus simple et le plus utilisé pour rendre compte des échanges solide-liquide.

Mais il présente quelques inconvénients :

- Il ne permet pas de différencier les formes particulières métalliques **labiles** participant aux échanges solide-liquide ;
- La valeur du  $K_d$  observée dans un milieu donné n'est pas transposable à des environnements présentant des conditions physico-chimiques différentes, c'est une constante « site-specific ». Il est indispensable de savoir si la valeur de  $K_d$  a été déterminée sur le terrain ou en labo, et si elle est relative aux matières en suspension ou aux sédiments (Fournier-Bidoz & Garnier-Laplace 1994; Garnier-Laplace *et al.* 1997) ;
- Il correspond à une constante calculée à l'équilibre et donc ne tient pas compte de la cinétique de sorption des métaux traces. De plus, les phénomènes d'adsorption et désorption sont supposés totalement réversibles.

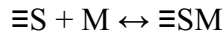
#### 1.2 Isothermes d'adsorption

Plusieurs types d'isotherme sont répertoriés dans la littérature mais ceux développés par Langmuir (1915) et par Freundlich (1906) demeurent les plus utilisés.

### a) Modèle de Langmuir

Cet isotherme de type Langmuir, conçu à l'origine pour les échanges gaz – solide par Langmuir, a été étendu aux échanges liquide - solide (Sigg *et al.* 2001). Dans ce type de modèle, il est considéré qu'aucune interaction n'existe entre les ions s'adsorbant à la surface du solide.

Le modèle de Langmuir traite l'adsorption comme une réaction stœchiométrique dans laquelle une espèce unique M (adsorbat) vient occuper les sites d'adsorption  $\equiv S$  d'un adsorbant unique (Sigg *et al.* 2001) :



L'adsorbant comprend un nombre fini de sites à l'affinité identique vis-à-vis de l'espèce métallique.

La constante d'équilibre d'adsorption s'écrit :

$$K_{ads} = \frac{[\equiv SM]}{[\equiv S] \cdot [M]} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{R.T}\right)$$

Avec :

$K_{ads}$  : Constante d'équilibre d'adsorption (-)

$\Delta G_{ads}$  : Energie de la réaction d'adsorption (kJ/mol)

R : Constante des gaz parfait (8,31 J/mol/K)

T : Température (K)

Si on considère le nombre total de sites de surface,  $S_T$  :  $[S_T] = [\equiv S] + [\equiv SM]$

On obtient l'expression suivante :

$$[\equiv SM] = [S_T] \cdot \frac{K_{ads} \cdot [M]}{1 + K_{ads} \cdot [M]}$$

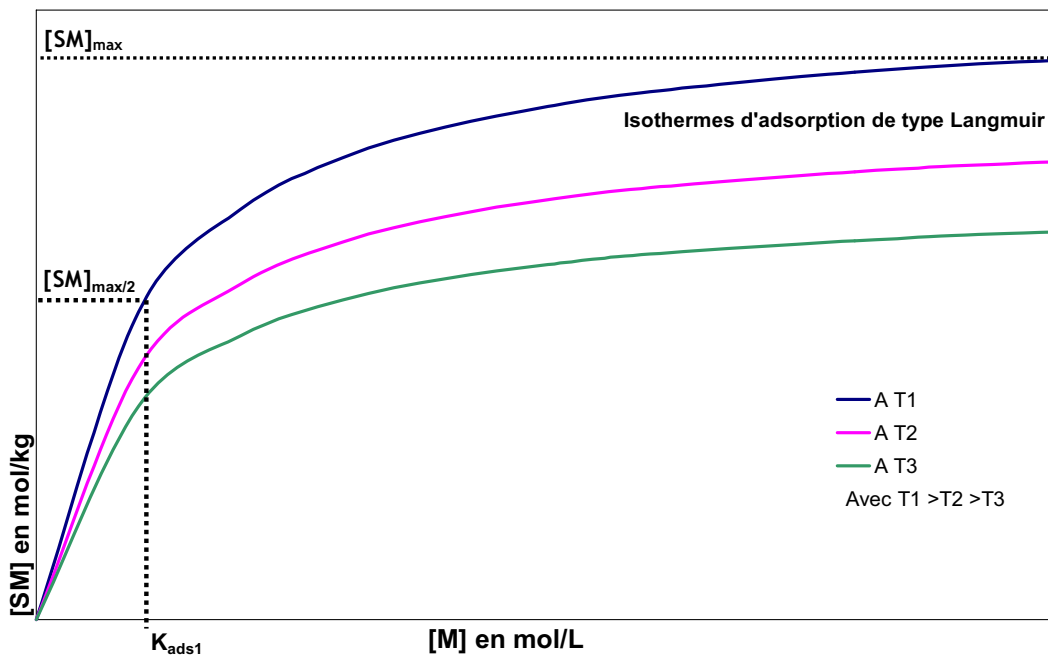


Figure A. 4 : Isothermes d'adsorption de type Langmuir pour différentes températures  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ .



L'isotherme de type Langmuir peut être généralisé :

Dans le cas de deux adsorbats, A et B, et un site de surface, la relation précédente devient :

$$[S_A] = [S_T] \cdot \frac{K_A \cdot [A]}{1 + K_A \cdot [A] + K_B \cdot [B]}$$

Avec :

$K_A$  et  $K_B$  : Constantes d'adsorption de A et B.

Dans ce cas, A et B n'interagissent pas entre eux à la surface.

Dans le cas de deux adsorbants et de deux sites de surface,  $S_1$  et  $S_2$ , la relation devient :

$$[SM] = \frac{[S_1] \cdot K_1 \cdot [M]}{1 + K_1 \cdot [M]} + \frac{[S_2] \cdot K_2 \cdot [M]}{1 + K_2 \cdot [M]}$$

Avec :

$K_1$  et  $K_2$  : Constantes d'adsorption de M sur les sites 1 et 2 (Sigg *et al.* 2001).

### ***b) Modèle de Freundlich***

Le modèle de type Freundlich est souvent utilisé pour restituer graphiquement les données d'adsorption empiriques dans une représentation graphique  $\log[SM]$  en fonction de  $\log[M]$ . Il considère le solide comme une surface hétérogène dont les sites présentent un continuum d'énergie d'adsorption défini par une distribution exponentielle :

$$[SM] = m \cdot [M]^n$$

Où :

m : Constante de type Freundlich

n : Degré de non-linéarité dans la relation entre  $\Gamma$  et  $[M]$ , grandeur positive variant avec le degré d'hétérogénéité de la surface. Pour  $n=1$ , l'équation est similaire au modèle de Langmuir. Pour  $n < 1$ , il s'agit d'un système qui comporte plusieurs types de site.

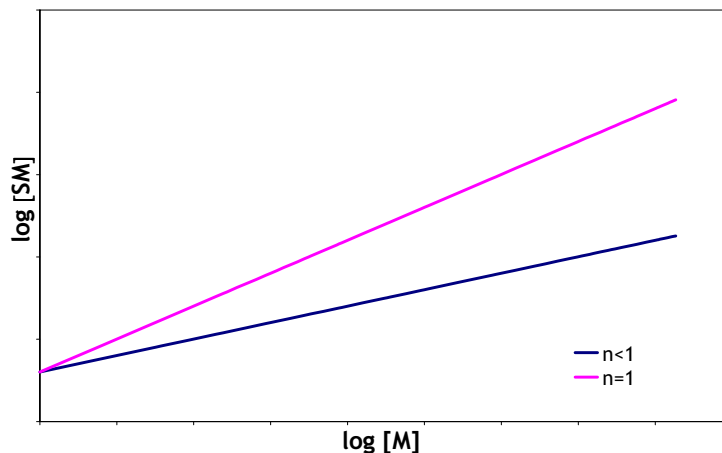


Figure A. 5 : Forme des courbes d'adsorption suivant la relation de type Freundlich (Sigg *et al.* 2001)

Ce type de modèle a été largement employé pour modéliser l'adsorption des cations métalliques à la surface d'oxydes de fer et d'argiles en fonction du pH (Dzombak and Morel 1990; Pretorius and Linder 2001; Sposito 1989; Tessier *et al.* 1996; Tonkin *et al.* 2004).

### **1.3 Conclusion sur les modèles à l'équilibre**

Le modèle du Kd et les isothermes d'adsorption ont souvent été utilisés pour tenter de décrire les équilibres des réactions solide-liquide car ils présentent de nombreux avantages, qui dans certains cas, suffisent pour modéliser les phénomènes de sorption. Ils permettent :

- de donner une bonne évaluation de la distribution entre espèces fixées et espèces dissoutes d'un élément métallique,
- de considérer plusieurs des sites de complexation de surface des particules,
- de prendre en compte l'effet des anions et cations compétiteurs présents dans le milieu,
- d'évaluer les constantes d'adsorption thermodynamiques.

De tels modèles reposent sur deux hypothèses principales :

- 1) les équilibres d'adsorption sont quasi instantanés ;
- 2) les réactions de sorption sont totalement réversibles.

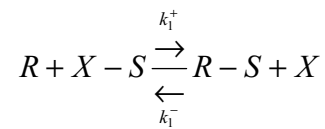
Pourtant, dans les milieux aquatiques, ces hypothèses ne seront pas toujours vérifiées. Les réactions d'échange gouvernant la distribution des métaux ne sont pas toujours à l'équilibre étant donné les forts gradients physico-chimiques dans les milieux aquatiques, et elles ne sont pas toujours réversibles selon le type de particules et le type de métal étudié... De plus, ils ne permettent pas de décrire les différentes étapes de fixation des éléments traces dans ces systèmes. C'est pourquoi ils ne sont pas jugés les mieux adaptés pour étudier et décrire les échanges solide-liquide dans les milieux aquatiques.

### **2) Modèles cinétiques**

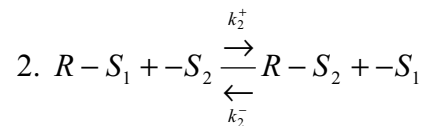
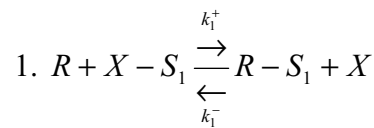
Pour toutes ces raisons, il est préférable d'envisager un modèle cinétique pour mieux comprendre et décrire les processus de fixation des éléments traces. Par le terme « cinétique », nous considérons un processus dépendant du temps et n'étant pas à l'équilibre.

Plusieurs approches cinétiques ont été proposées au cours des dernières années. Les modèles cinétiques et diffusifs ont été ainsi utilisés pour simuler l'adsorption du césium dans les sols et les sédiments (Smith & Comans 1996). Benes et Cernik puis Ciffroy *et al.* (Benes & Cernik 1992; Benes *et al.* 1992; Ciffroy *et al.* 2003; Ciffroy *et al.* 2001) ont utilisé deux modèles cinétiques pour transcrire les résultats des expériences de sorption et de désorption qu'ils ont menées et simuler le comportement des métaux traces en milieu fluvial :

- un modèle « one-step reversible » fondé sur l'hypothèse que les transferts sont gouvernés par une réaction réversible :



- un modèle « two-successive-step reversible » qui suppose deux types distincts de site ou de réaction sur la phase solide. Dans ce dernier modèle, la première réaction décrit un processus réversible ou un échange ionique entre les ions dissous et les sites non spécifiques présents  $S_1$  sur la particule, et la deuxième réaction représente une sorption réversible sur des sites plus spécifique  $S_2$  du solide en suspension :



Ces deux approches permettent de distinguer les différents processus mis en jeu lors de la sorption de ces métaux et de déterminer les constantes de vitesse des réactions associées. L'utilisation du modèle en plusieurs étapes permet de donner une meilleure estimation de la rétention des métaux, résultat qui confirme l'existence de plusieurs processus dans l'échange entre l'eau et les solides en suspension.

# ANNEXE 5

## LES ETM (Co, Cu, Ni, Pb, Zn) DANS L'ENVIRONNEMENT

Les ETM étudiés au cours de ce travail sont présents naturellement dans l'environnement et notamment dans la croûte terrestre, comme le montre le tableau suivant (**Tableau A.1**).

ETM	Présence dans l'environnement
<b>Cobalt (Co)</b>	Elément peu répandu dans la croûte terrestre (0,0037%)
<b>Cuivre (Cu)</b>	Présent dans la croûte terrestre : 45 - 70mg/kg.
<b>Nickel (Ni)</b>	Présent dans les roches sédimentaires : 20 - 40 mg/kg et dans les roches volcaniques : > 100mg/kg
<b>Plomb (Pb)</b>	Présent dans la croûte terrestre : 13 - 16 mg/kg
<b>Zinc (Zn)</b>	Présent dans la croûte terrestre : 70 - 132mg/kg

**Tableau A. 1 : Présence des ETM étudiés dans l'environnement et notamment la croûte terrestre (d'après Blanquet et al., 2004)**

D'un point de vue pollution environnementale, les éléments métalliques peuvent être classés suivant trois critères : 1) non critique, 2) toxique mais très rare ou très soluble et 3) très toxique et relativement accessible. Une telle classification est présentée dans le tableau suivant (**Tableau A.2**) (Forstner & Wittmann, 1981)

Non critique		Toxique mais très soluble ou très rare		Très toxique et relativement accessible		
Na	Li	Ba	Ga	Be	As	Au
K	Rb	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Sr	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	Al	W	Rh	Cu	Pd	Pb
Fe	Si	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
		Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
		Re			Pt	

**Tableau A. 2 : Classification de quelques métaux selon leur toxicité et disponibilité (Forstner & Wittmann 1981)**

Certains éléments métalliques, comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn, sont essentiels pour les organismes : ce sont les oligo-éléments. (La liste des oligo-éléments a été établie par l'OMS (WHO 2003), soit 21 éléments dont 14 métaux). Indispensables en quantités minimes, l'augmentation de leur concentration dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité (**Tableau A.3** et **Tableau A.4**).

D'autres éléments ne sont pas nécessaires pour les organismes mais présentent des effets toxiques et leur présence est d'autant plus aggravée par l'activité humaine : ce sont principalement le plomb, le mercure et le cadmium (Sigg *et al.* 2001).

<b>ETM</b>	<b>Principaux effets</b>	<b>Recommandation OMS</b>
<b>Cu</b>	Peu toxique envers les animaux mais toxiques envers les plantes et les algues à des niveaux modérés	2 mg/l
<b>Ni</b>	Allergies de peaux, maladies respiratoires, possible cancérigènes	20 µg/l
<b>Pb</b>	Toxique	10 µg/l
<b>Zn</b>	Toxique pour les végétaux à des fortes teneurs	Non précisé

**Tableau A. 3 : Principaux effets associés aux ETM étudiés et les recommandation de l'OMS (d'après Blanquet et al., 2004)**

<b>Métal</b>	<b>Propriétés connues pour les organismes vivants</b>
<b>Cobalt (Co)</b>	Présent dans la vitamine B12 intervenant dans la formation de l'hémoglobine
<b>Cuivre (Cu)</b>	Présent dans les cytochrome et l'hémocyanine, molécules impliquées dans la respiration cellulaire
<b>Nickel (Ni)</b>	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle de CO <sub>2</sub>
<b>Plomb (Pb)</b>	Non essentiel pour les organismes vivants
<b>Zinc (Zn)</b>	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase et autres...

**Tableau A. 4 : Propriétés connues des ETM étudiés pour les organismes vivants (d'après Blanquet et al., 2004)**

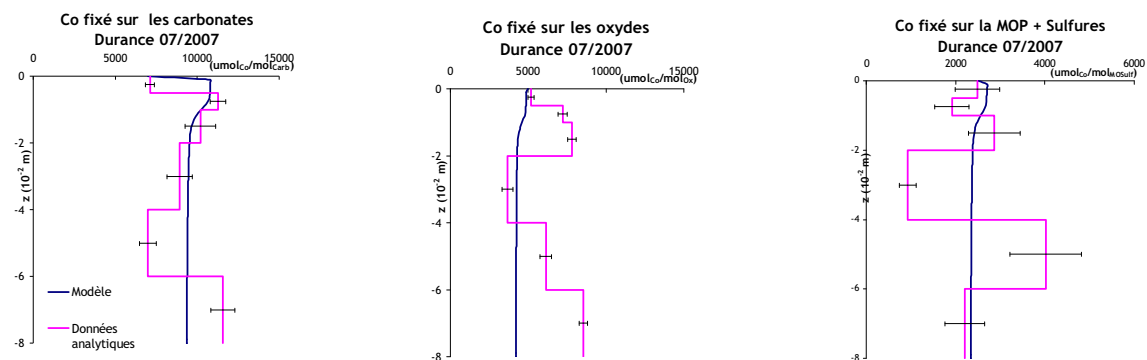
De tous les ETM étudiés, seul le Plomb n'est pas essentiel pour les organismes vivants.

# ANNEXE 6

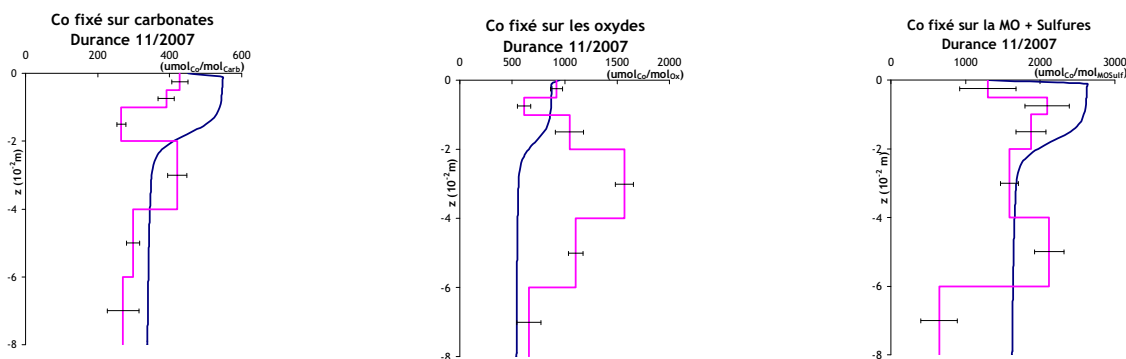
## PROFILS DES ETM PARTICULAIRES

### I. Le cobalt particulaire

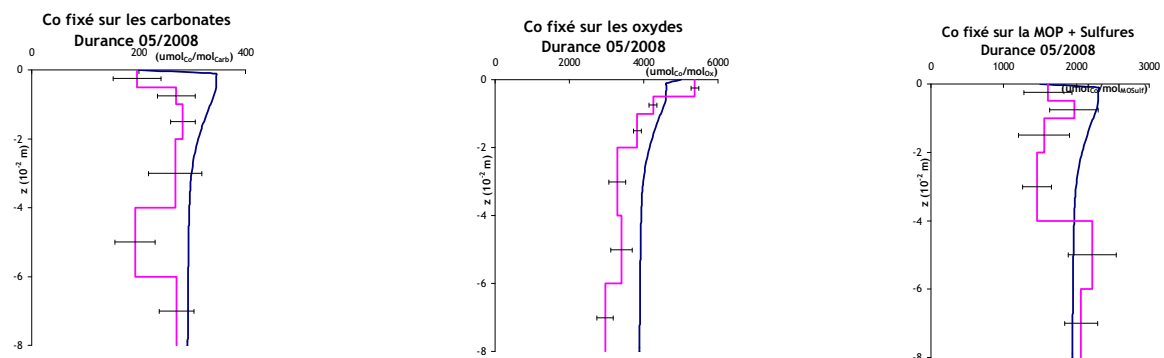
a) Juillet 2007



b) Novembre 2007

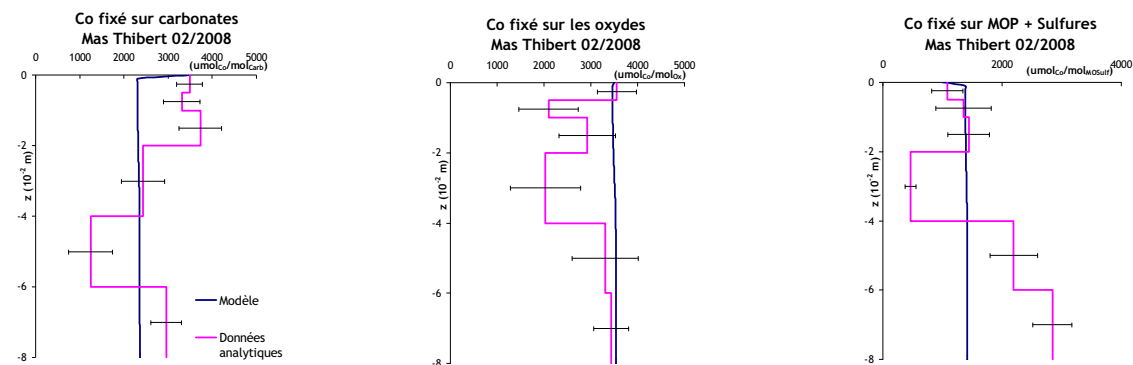


c) Mai 2008



**Figure A. 6 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008**

a) Février 2008



b) Mai 2008

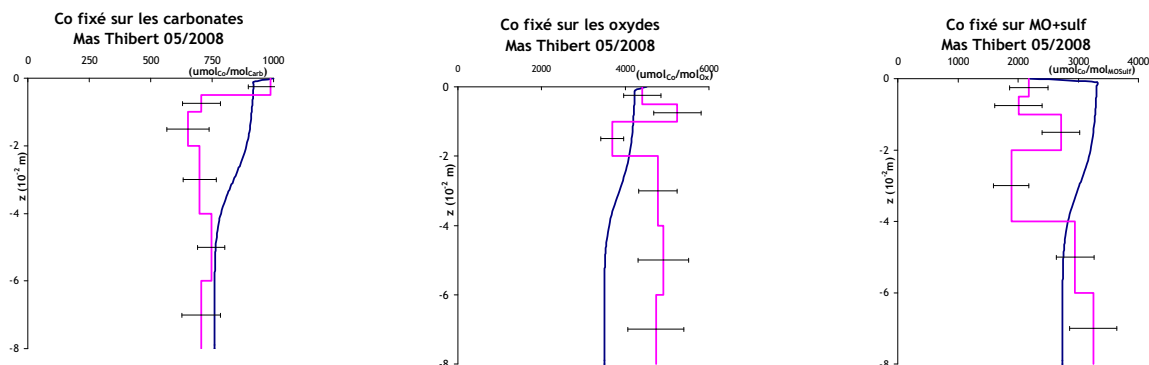
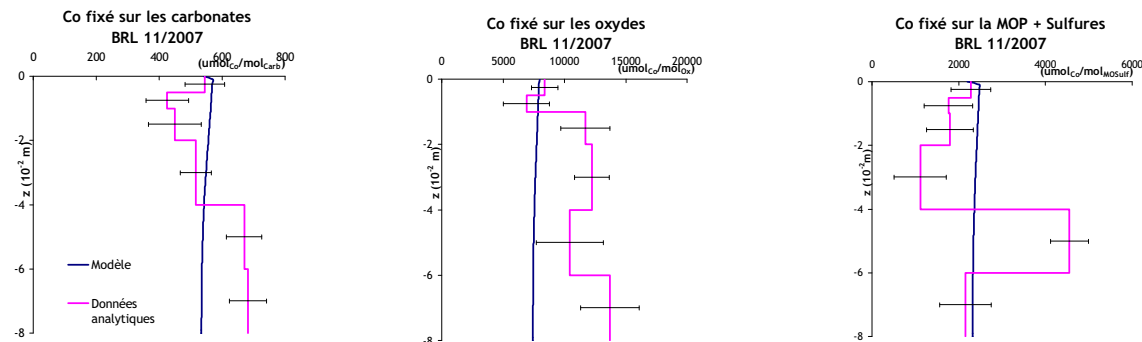


Figure A. 7 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

a) Novembre 2007



b) Mai 2008

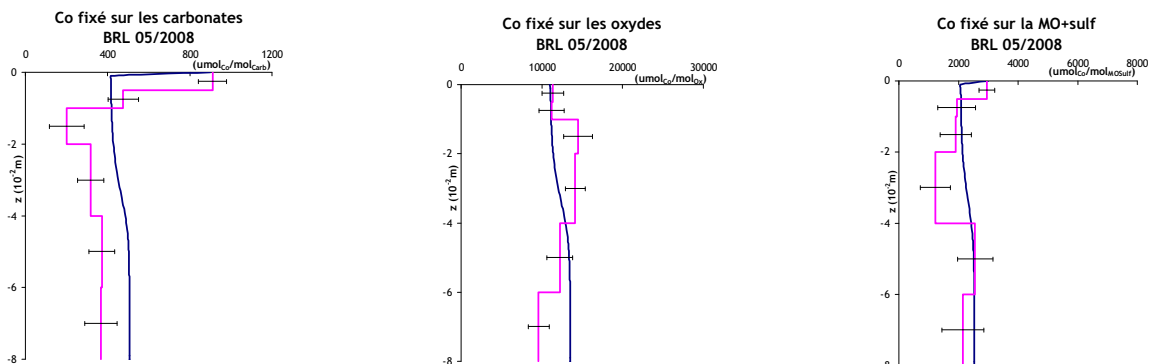


Figure A. 8 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

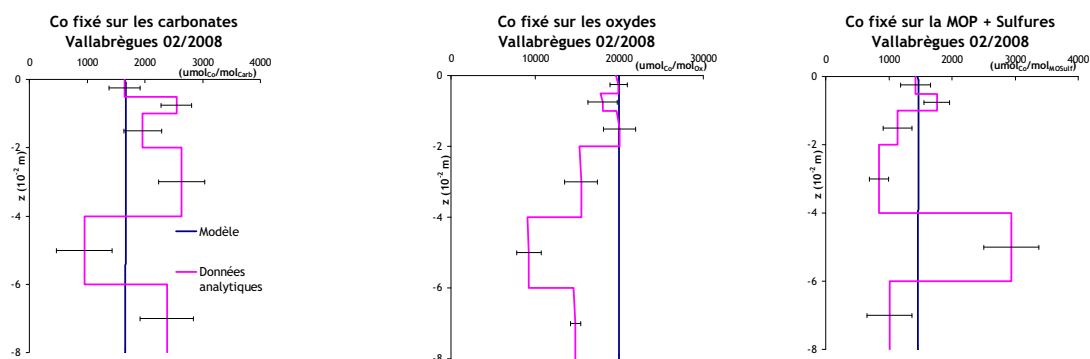
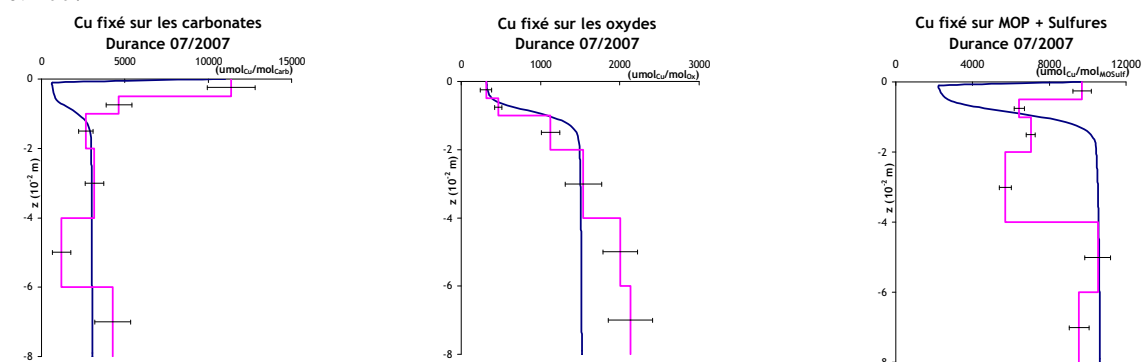


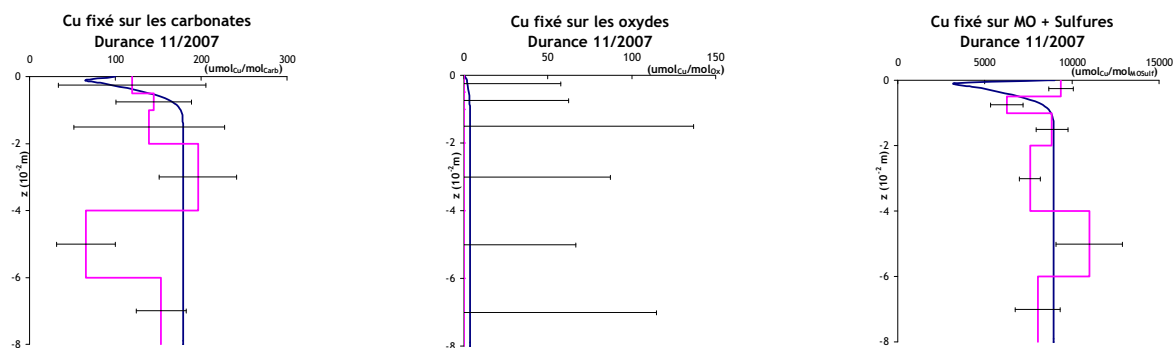
Figure A. 9 : Profils du cobalt particulaire dans les sédiments Vallabrègues

## II. Le cuivre particulaire

a) Juillet 2007



b) Novembre 2007



c) Mai 2008

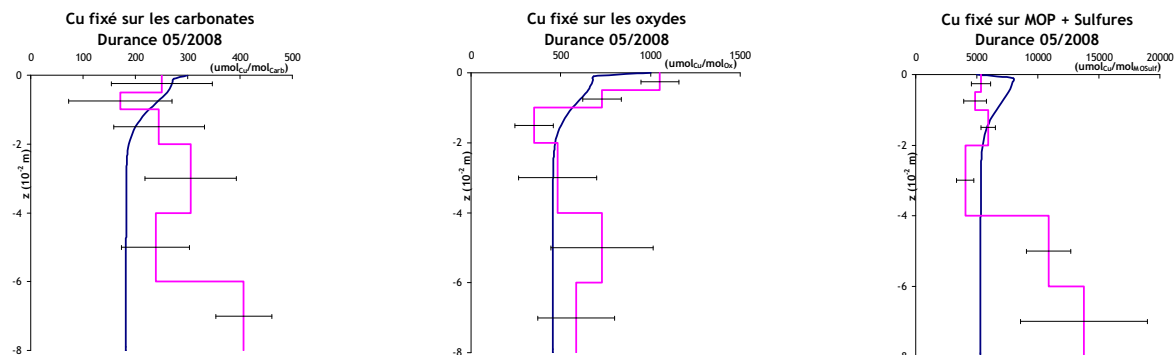
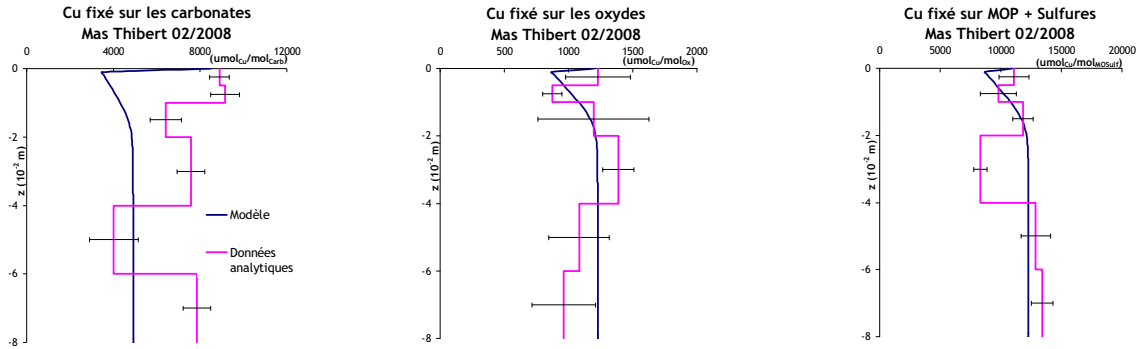


Figure A. 10 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008



a) Février 2008



b) Mai 2008

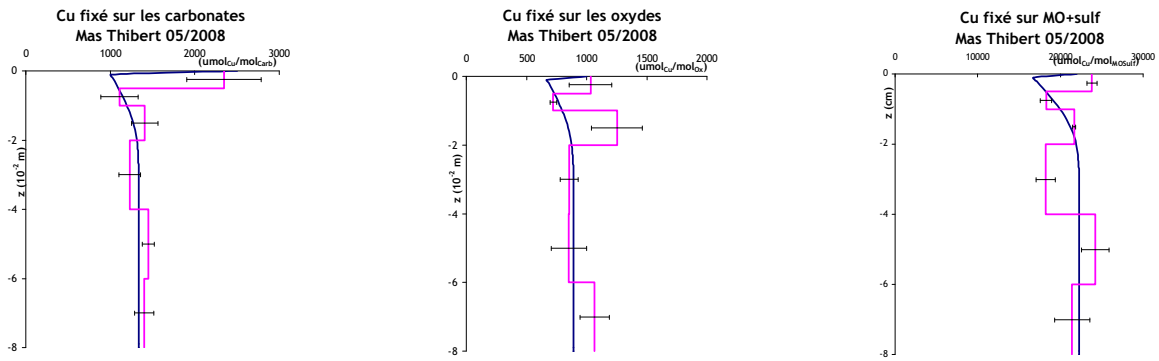
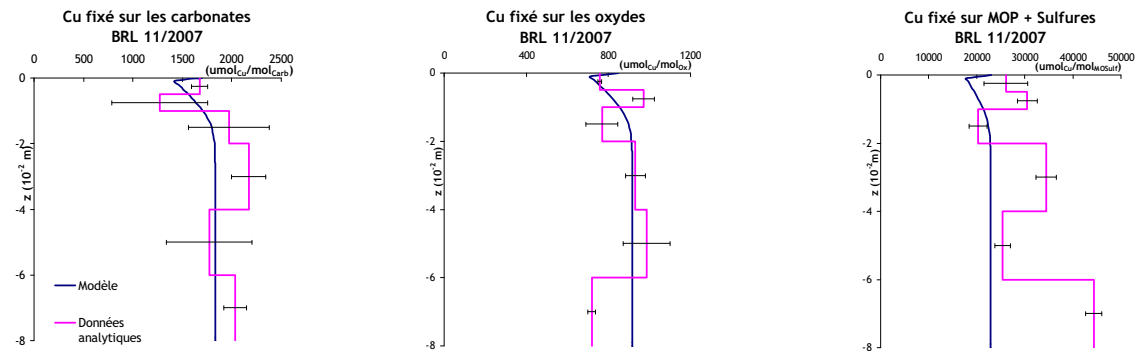


Figure A. 11 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

a) Novembre 2007



b) Mai 2008

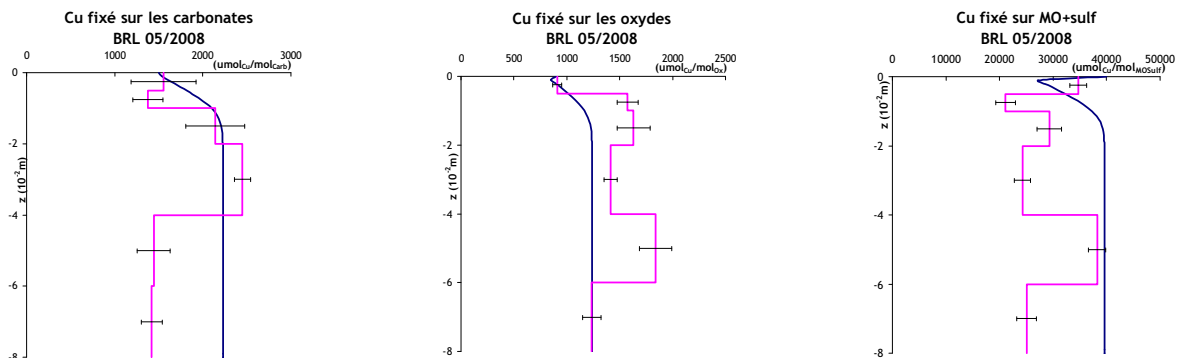


Figure A. 12 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

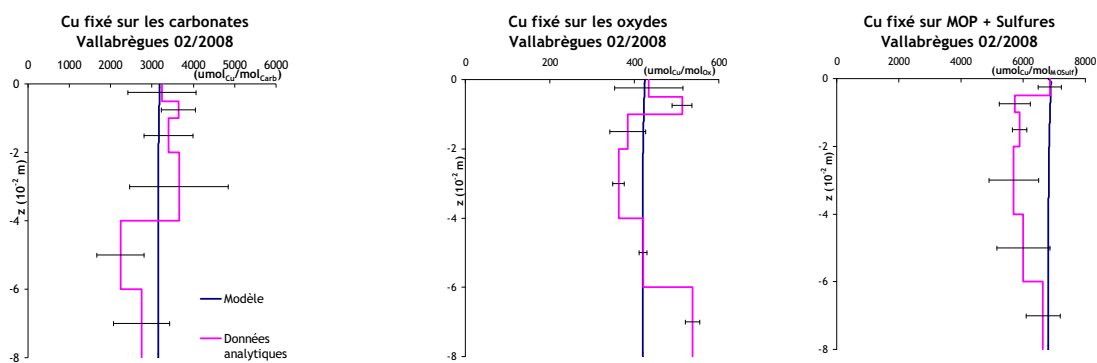
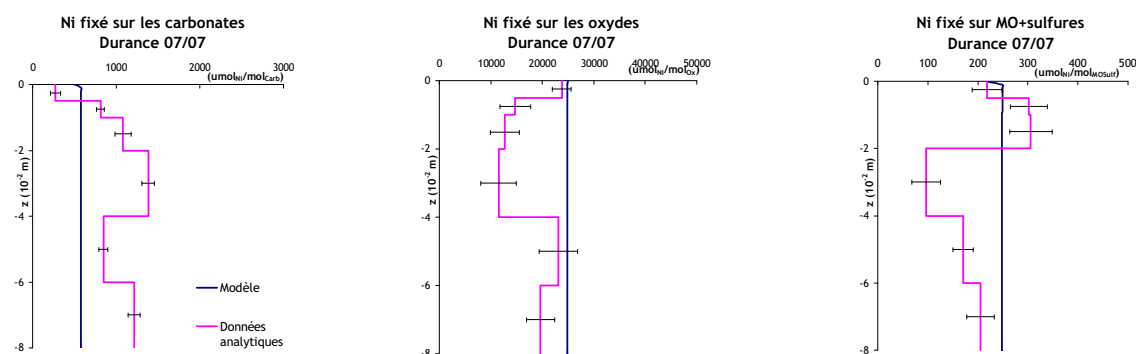


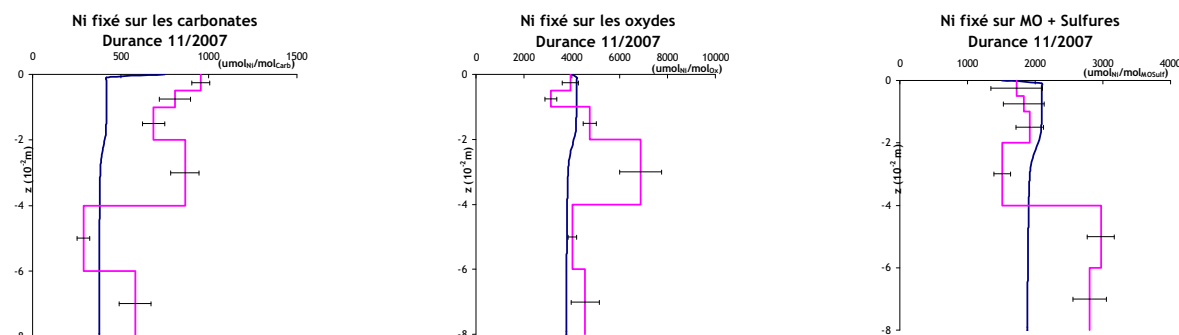
Figure A. 13 : Profils du cuivre particulaire dans les sédiments Vallabrègues

### III. Le nickel particulaire

a) Juillet 2007



b) Novembre 2007



c) Mai 2008

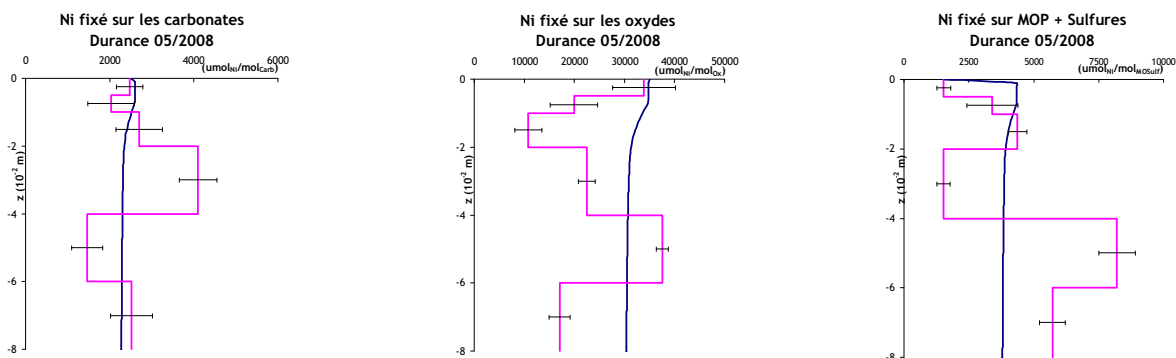
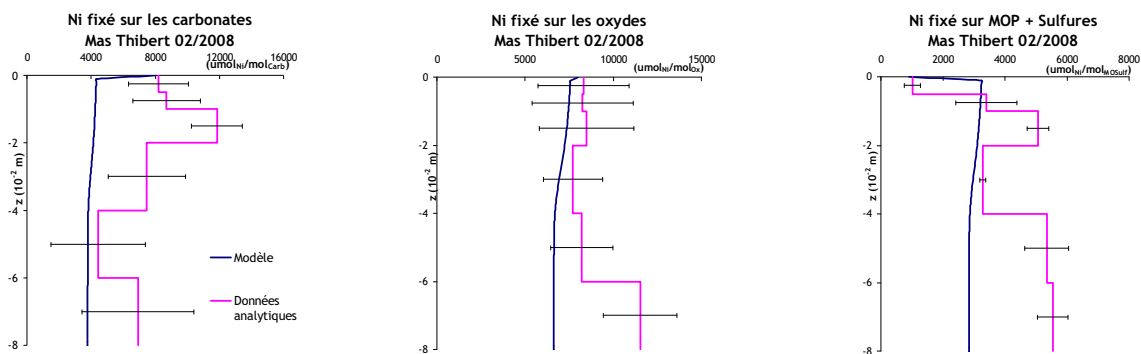


Figure A. 14 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008

a) Février 2008



b) Mai 2008

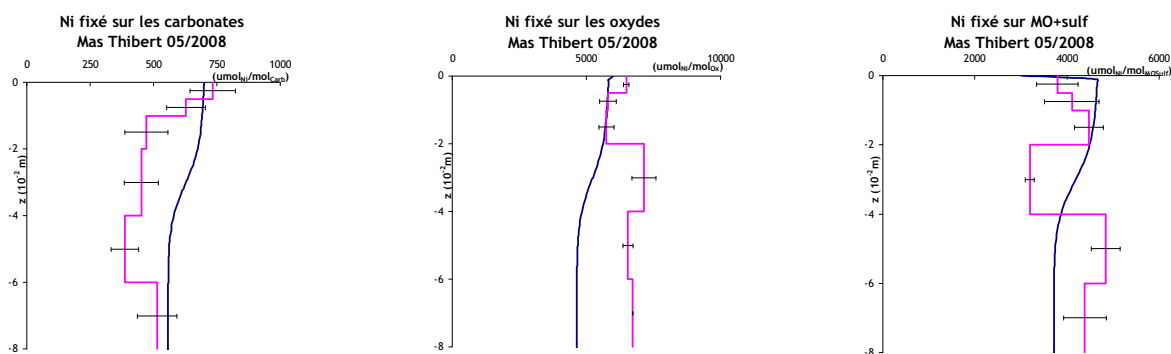
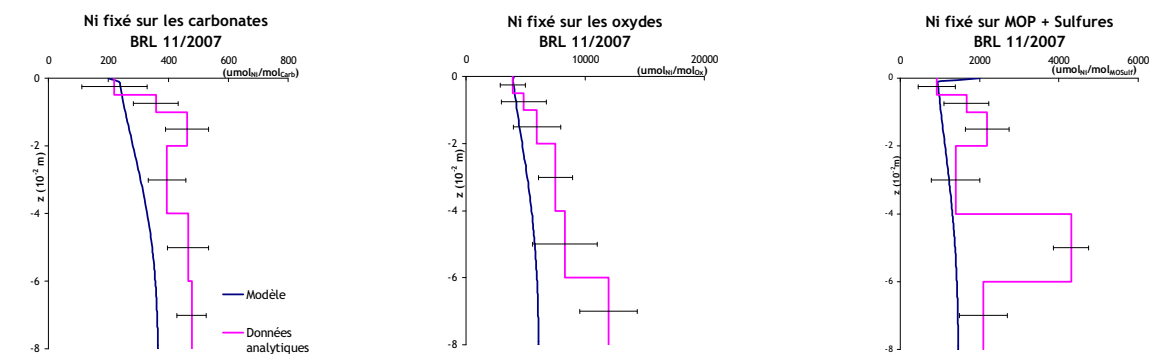


Figure A. 15 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

a) Novembre 2007



b) Mai 2008

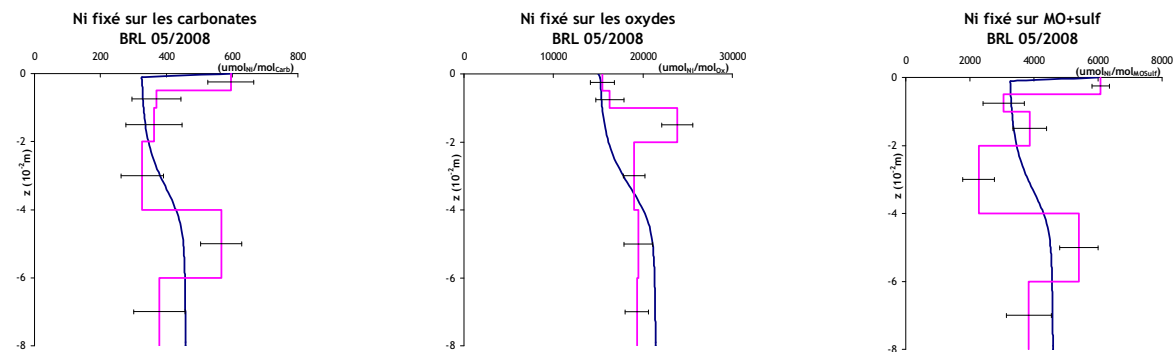


Figure A. 16 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

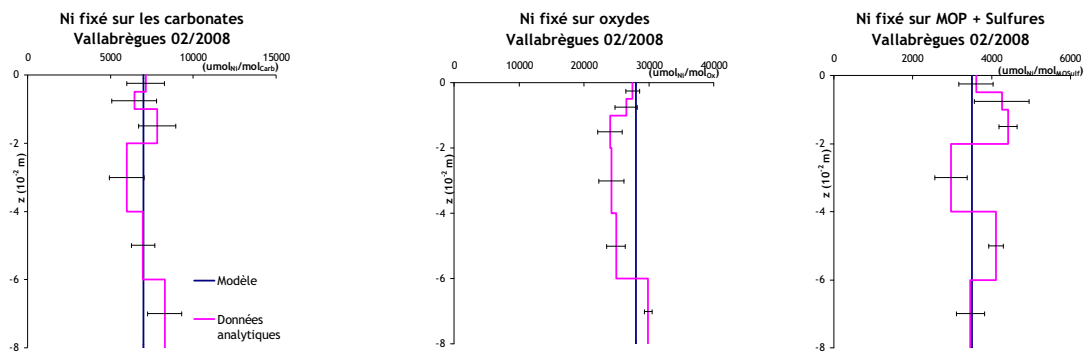
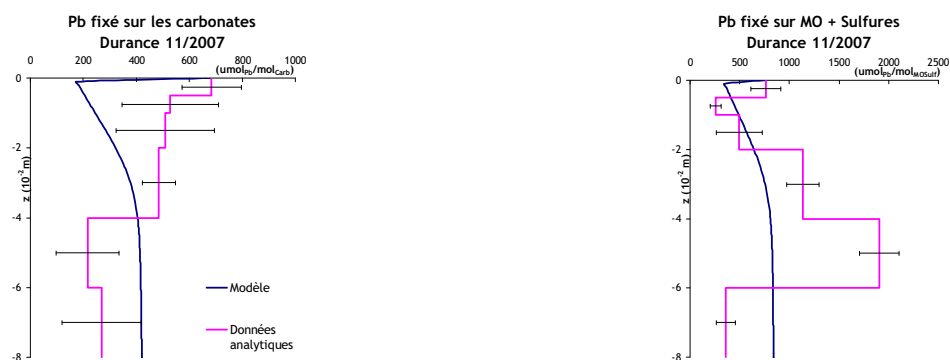


Figure A. 17 : Profils du nickel particulaire dans les sédiments Vallabrègues

## IV. Le plomb particulaire

a) Novembre 2007



b) Mai 2008



Figure A. 18 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

a) Février 2008



b) Mai 2008

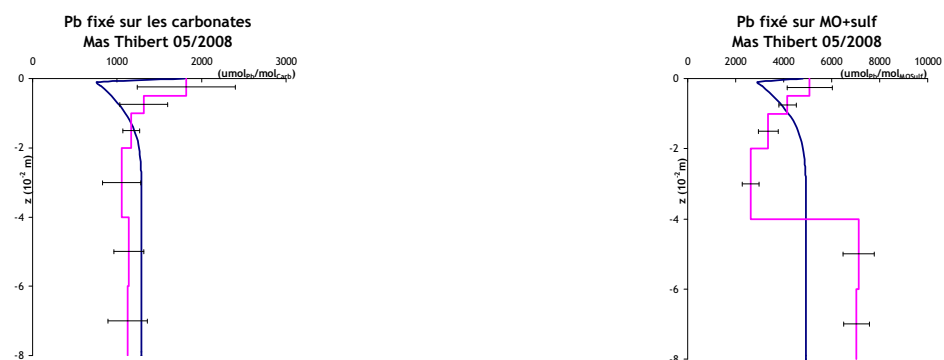


Figure A. 19 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

a) Novembre 2007



b) Mai 2008

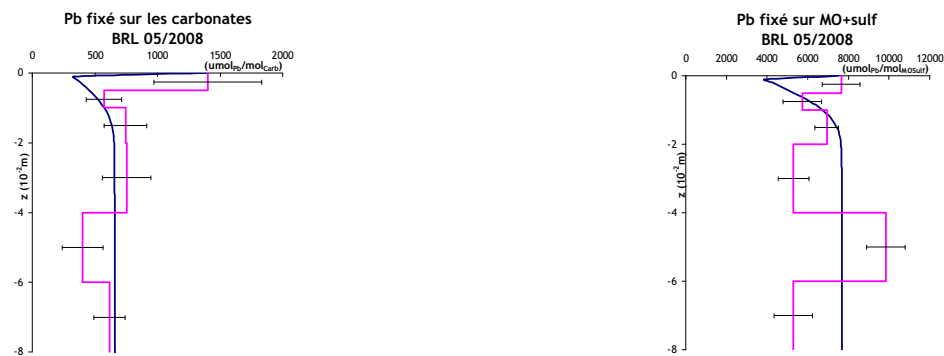


Figure A. 20 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

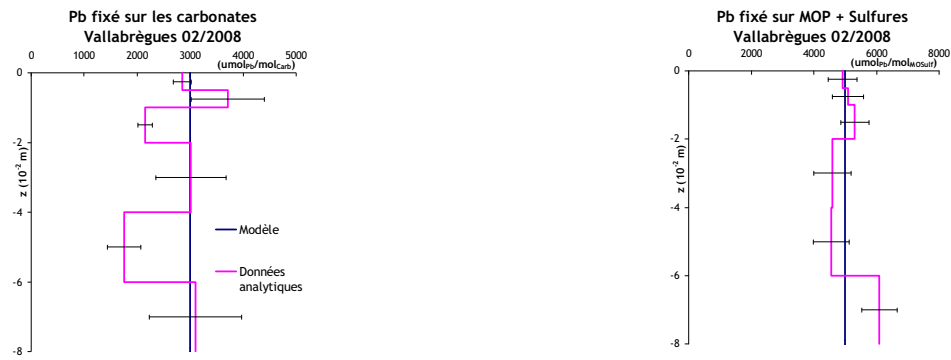
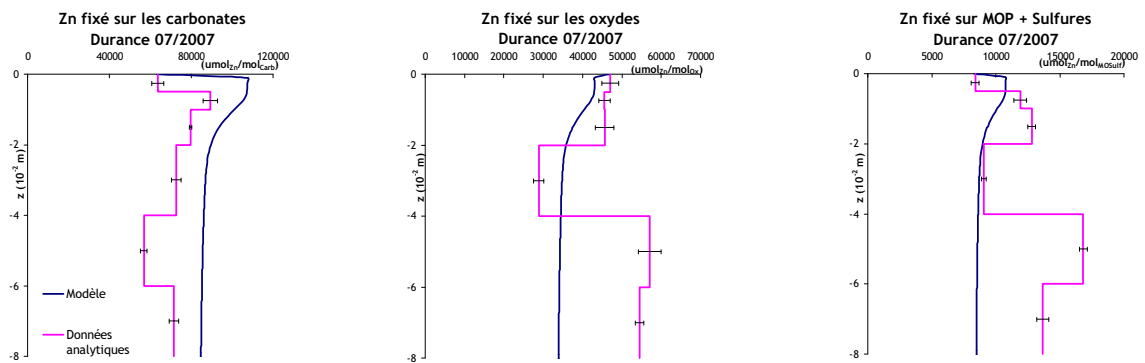


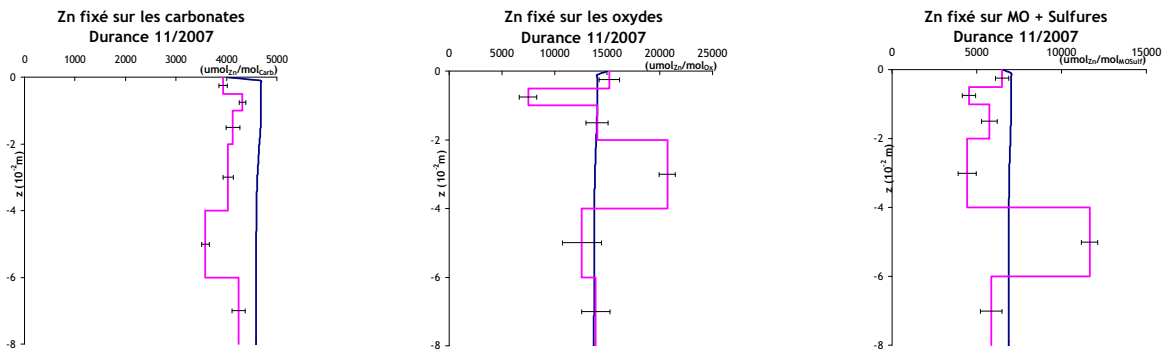
Figure A. 21 : Profils du plomb particulaire dans les sédiments Vallabrègues

## V. Le zinc particulaire

a) Juillet 2007



b) Novembre 2007



c) Mai 2008

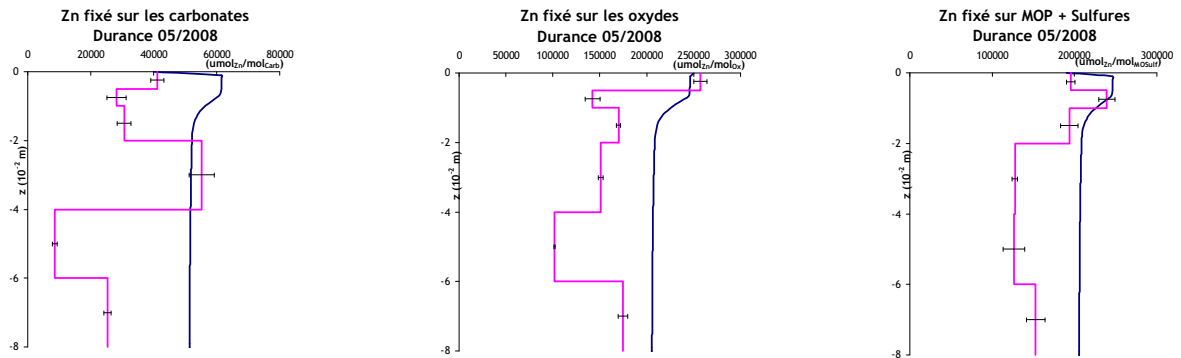
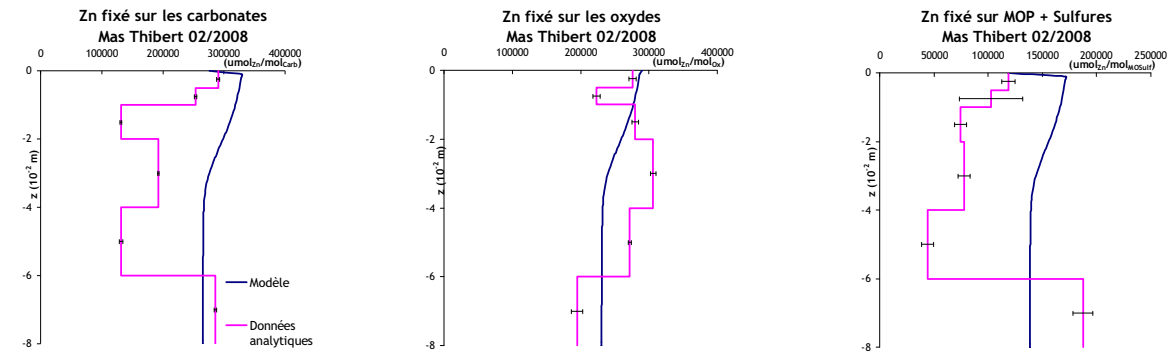


Figure A. 22 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de Beaumont de Pertuis a) en juillet 2007, b) en novembre 2007 et c) en mai 2008

a) Février 2008



b) Mai 2008

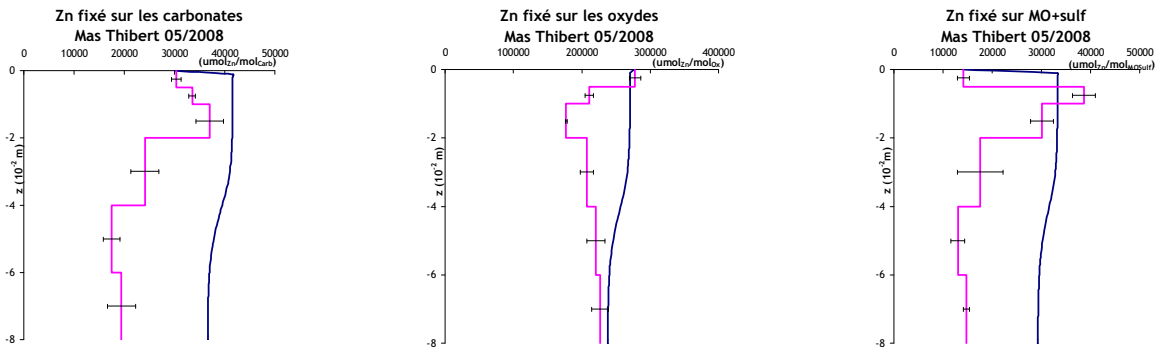
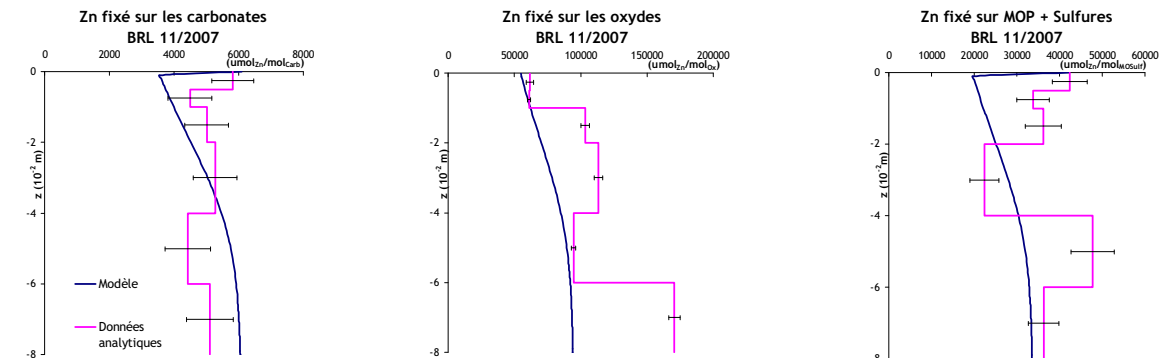


Figure A. 23 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de Mas Thibert a) en février 2008 et b) en mai 2008

a) Novembre 2007



b) Mai 2008

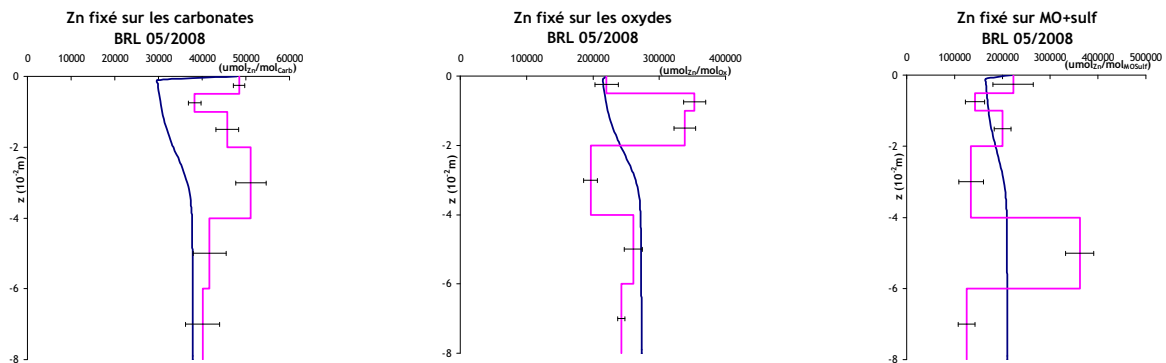


Figure A. 24 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments de BRL a) en novembre 2007 et b) en mai 2008

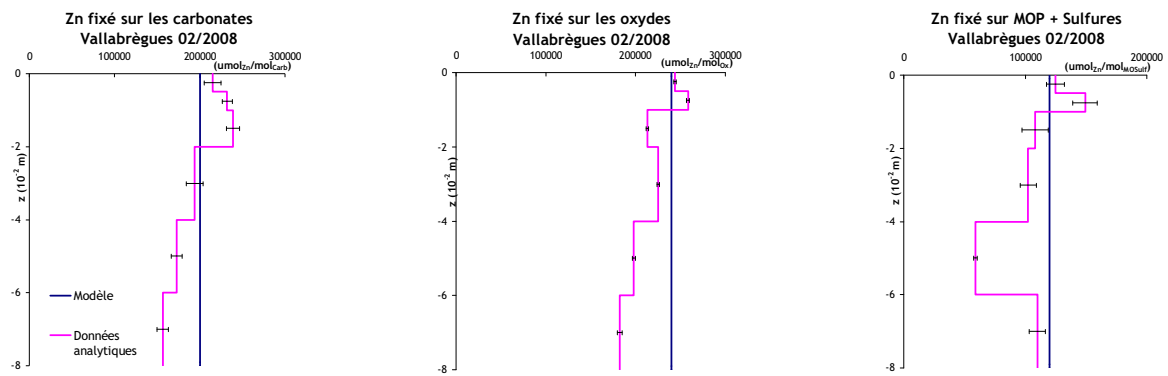


Figure A. 25 : Profils du zinc particulaire dans les sédiments Vallabrègues



---

# BIBLIOGRAPHIE

---

## A

- Abril, J. M.** 1998a. Basic Microscopic Theory of the Distribution, Transfer and Uptake Kinetics of Dissolved Radionuclides by Suspended Particulate Matter: Part I: Theory Development. *Journal of Environmental Radioactivity* **41**: 307-324.
- Abril J. M.** 1998b. Basic Microscopic Theory of the Distribution, Transfer and Uptake Kinetics of Dissolved Radionuclides by Suspended Particulate Matter: Part II: Applications. *Journal of Environmental Radioactivity* **41**: 325-342.
- Abril J. M. and Fraga E.** 1995. Some physical and chemical features of variability of Kd distribution coefficients for radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity* **30**: 253-270.
- Adler, M., Hensen, C., Wenzhofer, F., Pfeifer, K. and Schulz, H.D.** 2001. Modeling of calcite dissolution by oxic respiration in suprasoelinal deep-sea sediments. *Marine Geology*, **177**: 167-189.
- AFNOR NFX31-151** 1993. *Qualité des sols, sédiments, boues de station d'épuration - Mise en solution d'éléments métalliques en traces (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) par attaques acides.*
- Alagarsamy, R., Wolff, G.A. and Chester, R.** 2005. Partitioning and speciation of trace metal diagenesis in differing depositional environments in the sediments of the Oman Margin. *Aquatic Geochemistry*, **11**: 195-213.
- Alcayde, G., Boudenne, J.-L., Carré, J., Chambon, P., Crampon, N., Duhamel, J.-F., Dubrou, S., Leroy, P., Montiel, A., Mudry, J.-N., Munoz, J.-F., and Sauvart-Rochat, M.-P.** 2008. *Lignes directrices pour l'évaluation des eaux minérales naturelles au regard de la sécurité sanitaire*, Edition Afssa. (<http://www.afssa.fr/Documents/EAUX-Ra-EauxMinerales.pdf>)
- Alloway, B.J.** 1995. *Heavy metals in soils*. second edition, London, 368 pp.
- Audry, S.** 2003. *Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde*, Université de Bordeaux I, 415 pp.
- Atkins, P. W.** 2001. Les métaux. In: *Chimie inorganique* (ed. D. Boeck) pp. 283-329. De Boeck.

**Audry, S., Blanc, G. and Schafer, J.** 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment*, **363**: 216-236.

## **B**

**Bear, J.** 1972. *Dynamics of fluid in porous media*. American Elsevier Publishing Company, New York, 784 pp.

**Berg, P., Rysgaard, S. and Thamdrup, B.** 2003. Dynamic modeling of early diagenesis and nutrient cycling. A case study in an arctic marine sediment. *American Journal of Science*, **303**: 905-955.

**Berner, R.A.** (Ed), 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*, Mc Graw-Hill Book Company edn, 230 pp.

**Berner, R.A.** 1980. *Early diagenesis - A Theoretical Approach*. Princeton University Press Princeton, N.J., 241 pp.

**Benes, P. and Cernik, M.** 1992. Kinetics of radionuclide interaction with suspended solid in modeling the migration of radionuclides in rivers: II. Effect of concentration of the solids and temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **159**: 187-200.

**Benes P., Picat, P., Cernik, M. and Quinault J. M.** 1992. Kinetics of radionuclide interaction with suspended solid in modeling the migration of radionuclides in rivers: I. Parameters for two-step kinetics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **159**: 175-186.

**Benoit, G. and Rozan, T.F.** 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica*, **63**: 113-127.

**Bianchi, A., Tholosan, O., Garcin, J., Polychronaki, T., Tselepides, A., Buscail, R. and Duineveld, G.** 2003. Microbial activities at the benthic boundary layer in the Aegean Sea. *Progress in Oceanography*, **57**: 219-236.

**Blanchard, C.** 2000. *Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 241 pp.

**Blanquet, J.P., Bonnomet, V., Coquery, M., Gaudillot, A., Gondelle, F., Houeix N., Le Goff, F., Magaud, H., Meunier, L. and Sanchez, W.** 2004 Devenir et comportement des métaux dans l'eau : biodisponibilité et modèles BLM, Rapport Techniques INERIS DRC-03-46822-FLg/JL-03.0693

- Boetius, A., Ferdelman, T. and Lochte, K.** 2000. Bacterial activity in sediments of the deep Arabian Sea in relation to vertical flux. *Deep-Sea Research II*, **47**: 2835-2875.
- Bonneville, S.** 2005. *Kinetics of microbial Fe(III) oxyhydroxide reduction: The role of mineral properties*, Universiteit Utrecht, 128 pp.
- Bonneville, S., VanCappellen, P. and Behrends, T.** 2004. Microbial reduction of iron(III) oxyhydroxides: effects of mineral solubility and availability. *Chemical Geology*, **212**: 255-268.
- Boudreau, B.P.** 1997. *Diagenetic Models and Their Implementation - Modelling Transport and Reactions in Aquatic Sediments -*, Verlag Berlin Heidelberg New York, 414 pp.
- Boudreau, B.P.** 1999. Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology*, **22**: 227-251.
- Boust, D., Fischer, J.C., Ouddane, B., Petit, F. and Wartel, M.** 1999. *Fer et manganèse: réactivités et recyclages*. Rapport Seine Aval. Ifremer, 40 pp.
- Brach-Papa C.** 2003. TALISMEN - (TrAnsfer de Liquide/Solide des Métaux dans les Eaux Naturelles) - Méthodologie d'identification des groupes de particules d'une suspension naturelle selon leur cinétique de dépôt. Rapport IRSN/DEI/SECRE 03-07.
- Brach-Papa, C., Boyer, P., Ternat, F., Amielh, M. and Anselmet, F.** 2006. Settling classes of fine suspended particles. *C.R. Académie des Sciences, Paris*.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E.** 1995a. Comparaison of pore water sampling technique for trace metals. *Water Research*, **29**: 2051-2054.
- Bufflap, S.E. and Allen, H.E.** 1995b. Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review. *Water research*, **29**: 165-177.
- Buffle, J. and vanLeuween, H.J.** 1992. *Environmental Particles (Environmental Analytical and Physical Chemistry Series) (Hardcover)*. Lewis Publisher, CRC, 572 pp.

## C

- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M. and Pietroletti, M.** 2001. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution*, **113**: 331-339.
- Canavan, R.W.** 2006. *Biogeochemical cycling of nutrients and trace metals in the sediments of Haringvliet Lake: response to salinization*, Universiteit Utrecht, 159 pp.
- Carignan, R.** 1984. Interstitial waters sampling by dialysis: methodological notes. *Limnology and oceanography*, **29**: 667-670.

**Chabroulet, C.** 2007. *Etude de la remobilisation d'éléments traces à partir d'un sol de surface contaminé: Influence du vieillissement des composés organiques du sol sur la remobilisation du sélénium*. Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, 252 pp.

**Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schafer, J. and Blanc, G.** 2002. The distribution of Mo, U and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry*, **80**: 41-59.

**Ciffroy, P., Garnier, J.-M. and Benyahya, L.** 2003. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Marine Pollution Bulletin* **46**: 626-641.

**Ciffroy, P., Garnier, J.-M. and Pham, M. K.** 2001. Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and modelling approaches. *Journal of environmental radioactivity* **55**: 71-91.

**Citeau, L.** 2004. *Etude des colloïdes naturels dans les eaux gravitaires de sols contaminés: relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu)*, Université de Paris VI, INRA Versailles, 251 pp.

**Colliex, C.** 1998. *La Microscopie électronique*. Collection Que sais-je? Presse Universitaire.

**Costet, J. and Sanglerat, G.** 1981. *Cours pratique de mécanique des sols*. Dunot.

## D

**Dai, M., Martin, J.M. and Cauwet, G.** 1995. The significant role of colloids in the transports and transformation of organic carbon and associated trace metal (Cd, Cu and Ni) in the Rhône delta (France). *Marine Chemistry*, **51**: 159-175.

**Dange, C.** 2002. *Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimental et modélisation- Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde et Rhône)*, Université de Reims Champagne-Ardenne, 502 pp.

**de Marsily, G.** 1981. *Hydrogéologie Quantitative*. Masson, Paris.

**Devallois V., Boyer P., Boudenne J.-L. and Coulomb B.** 2008. Contribution for modelling vertical evolution of O<sub>2</sub>, nutrients and pH in saturated bottom sediments. *International Journal of Limnology* **44** (4): 275-288

**De Windt, L., Van der Lee, J. and Schmitt, J.-M.** 2005. Modélisation en géochimie des eaux - Concepts et applications en environnement. *Techniques de l'Ingénieur*, [AF 6 530]: 1-18.

**Dionex** *Système de Chromatographie Ionique ICS-3000, manuel d'utilisation*. Version 1.0.

**Dong, D., Hua, X., Li, Y., Zhang, J. and Yan, D.** 2003. Cd adsorption properties of components in different freshwater surface coatings: the important role of ferromanganese oxides. *Environmental Science & Technology*, **37**: 4106-4112.

**Dong, D., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C.** 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, **34**: 427-436.

**Duc, M.** 2002. *Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes*, Ecole centrale des arts et manufactures et Ecole Centrale Paris, pp. 379.

**Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M.** 1990. *Surface Complexation Modeling - Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons (A Wiley-Interscience Publication), 393 pp.

## E, F

**El Ganaoui, O.** 2002. *Modélisation de la dynamique sédimentaire pour les transferts des radionucléides dans les cours d'eau*. Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, Ecole Supérieure de Mécanique de Marseille, 201 pp.

**Fanning, K.A. and Pilson, M.E.Q.** 1971. Interstitial silica and pH in marine sediments: Some effects of sampling procedures. *Science N.Y.*, **173**: 1228-1228.

**Ferro, I.** 2003. *Cycling of iron and manganese in freshwater estuarine and deep sea sediments*, Netherlands Institute of Ecology (University Groningen), Centre for Estuarine and Coastal Ecology, 156 pp.

**Forstner, U. and Wittmann, G.T.W.** 1981. *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 486 pp.

**Foulquier, L.** 2000a. *Radioécologie – Origine des radioéléments*, Techniques de l'Ingénieur [BN 3 908]

**Foulquier, L.** 2000b. *Radioécologie – Transferts des radioéléments*, Techniques de l'Ingénieur [BN 3 909]

**Foulquier, L.** 2000c. *Radioécologie – Etude de sites*, Techniques de l'Ingénieur [BN 3 910]

**Fournier-Bidoz, V. and Garnier-Laplace, J.** 1994. Etude bibliographique sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés par les centrales nucléaires, Rapport IRSN SERE 94/073 (P).

**Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, B. and Maynard, V.** 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**: 1075-1090.

**Funk, W., Dammann, V. and Donnevert, G.** 1995. *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. VCH, Weinheim.

## G

**Garcia, H.E. and Gordon, L.I.** 1992. Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. *Limnology Oceanography*, **37**: 1307-1312.

**Garnier-Laplace, J., Fournier-Bidoz, V. and Baudin, J.P.** 1997. Etat des connaissances sur les échanges entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments des principaux radionucléides rejetés en eau douce par les centrales nucléaires. *Radioprotection*, **32**: 49-71.

**Gill, R.** 1996. *Chemical Fundamentals of Geology*. Chapman & Hall.

**Gleyzes, C., Tellier, S. and Astruc, M.** 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry*, **21**: 451-467.

**Gouzy, A.** 2004. *Etude du comportement du plutonium au cours de la diagénèse précoce des sédiments marins: application à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés*. Doctorat, Université de Caen/Basse Normandie, IRSN, 302 pp.

**Gutjahr, A., Dabringhaus, H. and Lacmann, R.** 1996a. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates. *Journal of Crystal Growth*, **158**: 310-315.

**Gutjahr, A., Dabrinhaus, H. and Lacman, R.** 1996b. Studies of the growth and dissolution of CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water. *Journal of Crystal Growth*, **158**: 293-309.

## H

- Hales, B. and Emerson, S.** 1997. Calcite dissolution in sediments of the Ceara Rise: In situ measurements of porewater O<sub>2</sub>, pH, and CO<sub>2(aq)</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 501-514.
- Hartog, N.** 2003. *Reactivity of organic matter and other reductants in aquifer sediments*, Universiteit Utrecht, 179 pp.
- Hébert, S. and Légaré, S.** 2000. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, n° ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, Québec.
- Holtz, R.D. and Kovacs, W.D.** 1981. *An Introduction to Geotechnical Engineering*, Ecole polytechnique de Montréal.
- Honeyman, A.J. and Santschi, P.H.** 1988. Metals in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, **22**: 862-871.
- Huber, K. and Denaix, L.** 2000. Génèse et modalités de transfert de colloïdes dans des eaux gravitaires d'un podzol alpin. *Académie des Sciences Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Géosciences de surface*, **330**: 251-258.
- 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.
- Hyacinthe, C., Anschutz, P., Carbonel, P., Jouanneau, J.-M. and Jorissen, F.J.** 2001. Early diagenetic processes in the muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Geology*, **177**: 111-128.
- Hyacinthe, C., Bonneville, S. and VanCappellen, P.** 2006. Reactive iron(III) in sediments: Chemicals versus microbial extractions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 4166-4180.

## I, J

- IFEN** 2004. L'état des eaux souterraines en France – Aspects quantitatifs et qualitatifs Ifen, Rapport Etudes et travaux n°43.
- IFEN** 2006. L'eau. In: *L'environnement en France*, pp. 193-234. Editions 2006 Ifen, Orléans.
- Jacobs, L. and Emerson, S.** 1982. Trace metal solubility in an anoxic fjord. *Earth and Planetary Science Letters*, **60**: 237-252.
- Jahnke, R.A., Craven, D.B., McCorkle, D.C. and Reimers, C.E.** 1997. CaCO<sub>3</sub> dissolution in California continental margin sediments: the influence of organic matter remineralisation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 3587-3604.

**Jensen, D.L., Boddum, J.K., Tjell, J.C. and Christensen, T.H.** 2002. The solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, **17**: 503-511.

**Jobin-Yvon** 2000. *Manuel Utilisateur, Spectromètre ICP Version 3.0*. Jobin Yvon Emission HORIBA Groupe.

**Jourabchi, P., Van Cappellen, P. and Regnier, P.** 2005. Quantitative interpretation of pH distributions in aquatic sediments: a reaction-transport modeling approach. *American Journal of Science*, **305**: 919-956.

## K

**Kalbitz, K., Slinger, S., Park, J.H., Michakzik, B. and Matzner, E.** 2000. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science* **165**: 277-304.

**Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H. and Rowland, A.P.** 1997. Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake. *The Analyst*, **122**: 89R-100R.

**Krauskopf, K.B. and Bird, D.K.** 1995. Surface chemistry: the solution-mineral interface. In: *Introduction to geochemistry* (Ed M.G.-H.I. Editions) Mc Graw-Hill International Editions edn, *Earth Sciences and Geology Series*, **ch.6**, pp. 135-163.

## L

**Laverman, A.M., Van Cappellen, P., van Rotterdam-Los, D., Pallud, C. and Abell, J.** 2006. Potential rates and pathways of microbial nitrate reduction in coastal sediments. *FEMS Microbiology Ecology*, **58** (2): 179-192.

**Lee, G., J.M. Bigham and Faure, G.** 2002. Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, **17**: 569-581.

**Le Gressus, C.** 1995. Microscope électronique à balayage. In: *Analyse et Caractérisation*. Techniques de l'Ingénieur.

**Levinson, R.** 2001. *More modern chemical techniques*. Royal Society of chemistry, 183 pp.

**Li, Y.H. and Gregory, S.** 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**: 703-714.



**Lions, J.** 2004. *Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, étude in situ et modélisations* Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 260 pp.

**Lucey, J.A., Vintro, L.L., Boust, D., Mirchell, P.I., Gouzy, A. and Bowden, L.** 2007. A novel approach to the sequential extraction of plutonium from oxic and anoxic sediment using sodium citrate to inhibit post-extraction desorption. *Journal of Environmental Radioactivity* 1-11.

**Luther III, G.W., Sunby, B., Lewis, B.L., Brendel, P.J. and Silverberg, N.** 1997. Interactions of manganese with nitrogen cycle: Alternative pathways to dinitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 4043-4052.

**Lutzenkirchen, J.** 1997. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **195**: 149-155.

#### M, N

**Mahé, R. and Fraissard, J.** 1989. *Equilibres chimiques en solution aqueuse*. Masson, Paris, 301 p.

**Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B. and Spadini, L.** 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn Oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, **7**: 201-223.

**Mangelsdorf, P.C.J., Wilson, T.R.S. and Daniell, E.** 1969. Potassium enrichment in interstitial waters of recent marine sediments. *Science N.Y.*, **163**: 171-174.

**Meyer-Reil, L.-A. and Koster, M.** 2000. Eutrophication of Marine Waters: Effects on Benthic Microbial Communities. *Marine Pollution Bulletin*, **41**: 255-263.

**Miller, W.P., Martens, D.C. and Zelazny, L.W.** 1986. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils. *Soil Science Society of America*, **50**: 598-601.

**Monbet, P. and Coquery, M.** 2003. Approches analytiques pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux dans les milieux aquatiques. Rapport Technique INERIS DRC-CHEN 2003-46822/03.0672.

**Myers, C.R. and Nealson, K.H.** 1988. Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulphur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**: 2727-2732.

#### O, P

**O'Connor, D.J. and Connolly, G.A.** 1980. The effect of concentration and adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, **14**: 1517-1523.

- Olive, P.** 1996. *Introduction à la géochimie des eaux continentales*, 127 pp.
- Parlanti, E., Morin, B. and L.Vacher** 2002. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterisation of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry*, **33**: 221-236.
- Parmentier, M.** 2006. *Développement d'un module microbiologique dédié à la modélisation hydrobiogéochimique et applications à la mobilité de l'arsenic*, Ecole des Mines de Paris, 182 pp.
- Paszruta, M.** 2005. *Phénomènes de transport couplés dans les argiles du Callovo-Oxfordien*, Institut de physique du globe de Paris, pp. 136.
- Petitjean, P., Henin, O. and Gruau, G.** 2004. *Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles - Intérêt, Principe, Mise en Oeuvre et Précautions Opératoires*. Cahiers techniques de Géosciences Rennes n°3.
- Planquart, P.** 2000. *Etude des mécanismes de transferts des métaux en trace dans le système boue compostée - sol - plante et recherche de perturbations induites"*, Université d'Aix-Marseille 1.
- Post, J.E.** 1999. Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. *Proc.National Academy of Sciences.*, **96**: 3447-3454.
- Pretorius, P.J. and Linder, P.W.** 2001. The adsorption characteristics of d-manganese dioxide: a collection of diffuse double layer constants for the adsorption of H<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Applied Geochemistry*, **16**: 1067-1082.

## Q

- Quantin, C., Becquer, T. and Berthelin, J.** 2002. Mn-oxyde: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferrasols. *Surface Geosciences*, **334**: 273-278.
- Quevauviller, P.** 1998a. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis II. Certified reference materials. *Trends in analytical chemistry*, **17**: 632-642.
- Quevauviller, P.** 1998b. Operationally defined extraction procedures for soils and sediment analysis I. Standardization. *Trends in analytical chemistry*, **17**: 289-298.
- Quevauviller, P.** 2002. Operationally defined extraction procedure for soil and sediment analysis. Part3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in analytical chemistry*, **21**: 774-785.

## R

- Ram, A., Rokade, M.A., Borole, D.V. and Zingde, M.D.** 2003. Mercury in sediments of Ulhas estuary. *Marine Pollution Bulletin*, **46**: 846-857.
- Ran, Y., Fu, J., Rate, A.W. and Gilkes, R.J.** 2002. Adsorption of Au(I,II) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid. *Chemical geology*, **185**: 33-49.
- Rauret, G.** 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, **46**: 449-455.
- Redfield, A.C., B.H., K. and Richards, F.A.** 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The Sea 2* (Ed M.N. Hill), pp. 26-77. Wiley Interscience.
- Rickard, D.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**.
- Rickard, D.** 2006. The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**: 5779-5789.
- Rickard, D. and Luther III, G.W.** 1997. Kinetics of pyrite formation by the HS oxidation of iron(III) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 135-147.

## S

- Schemel, L.E., Kimball, B.A. and Bencala, K.E.** 2000. Colloid formation and metal transport through two mixing zones affected by acid mine drainage near Silverton, Colorado. *Applied Geochemistry*, **15**: 1003-1018.
- Schneider, R.R., Schulz, H.D. and Hensen, C.** 2000. Marine Carbonates: Their Formation and Destruction. In: *Marine Geochemistry* (Eds H.D. Schulz, M. Zabel and Editors), pp. 283-308. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- Schulz, H.D. and Zabel, M.** 2000. *Marine geochemistry*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 455 pp.
- Sens-Zanetto** 1998. *Etude des risques associés à la valorisation des déchets urbains: cas des métaux traces*. thèse de doctorat, Université Aix-Marseille 1, 203 pp.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. and Matejka, G.** 1994. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des Sciences de l'eau*, **7**: 343-365.

- Serve, L., Gadel, F., Liberia, J.-L. and Blazi, J.-L.** 1999. Caractères biogéochimiques de la matière organique dans la colonne d'eau et les sédiments d'un écosystème saumâtre: l'étang de Thau-Variations saisonnières. *Revue des Sciences de l'eau*, **12**: 619-642.
- Shen, Y.H.** 1999. Sorption of humic acid to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphère*, **38**: 2489-2499.
- Sigg, L., Behra, P. and Stumm, W.** 2001. *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod, Paris, 567 pp.
- Simons, C.S.** 1963. Hydrogen sulfide as a hydrometallurgical reagent. *Unit processes in hydrometallurgy*, **24**: 592-616.
- Smith, J. T. and Comans, R. N. J.** 1996. Modelling the diffusive transport and remobilisation of <sup>137</sup>Cs in sediments: The effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**: 995-1004.
- Soetaert, K., Herman, P.M.J. and Middelburg, J.J.** 1996. A model of early diagenetic processes from the shelf to abyssal depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 1019-1040.
- Soetaert, K., Hofmann, A.F., Middelburg, J.J., Meysman, F.J.R. and Greenwood, J.** 2007. The effect of biogeochemical processes on pH. *Marine chemistry*, **105**: 30-51.
- Solovitch-Vella, N. and Garnier, J.-M.** 2005. Comparative kinetic of <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr and <sup>134</sup>Cs from a contaminated natural silica sand column: Influence of varying physicochemical conditions and dissolved organic matter. *Environmental Pollution* **1-9**.
- Sparks, D.L.** 1999. Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: *Soil physical chemistry* (Ed n.e. D.L. Sparks editor), pp. 135-191. CRC Press, Boca Raton.
- Sparks, D.L., Scheidegger, A.M., Strawm, D.G. and K.G.Scheckel** 1999. Kinetics and mechanisms of metal sorption at the mineral-water interface. In: *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms* (Ed A.C. Society) American Chemical Society Washington D.C. edn, pp. 108-135. ACS Symposium Series 715, Washington D.C.
- Sposito, G.** 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- Stumm, W. and Morgan, J.J.** 1996. *Aquatic chemistry*. John Wiley and sons, Inc., New York, 1022 pp.

## T

**Ternat, F.** 2004. Prise en compte de la diagénèse sédimentaire dans les modèles de transferts de radionucléides dans les cours d'eau: étude bibliographique sur la diagénèse précoce, Rapport IRSN DEI/SECRE n°2004-047.

**Ternat, F.** 2007. *Erosion des sédiments cohésifs en consolidation*. Doctorat, Université de la Méditerranée Aix-Marseille 3, 281 pp.

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

**Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., R.R.DeVitre and G.G.Leppard** 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica*, **60**: 387-404.

**Tipping, E.** 1994. WHAM: a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/ electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences*, **20**: 9730-1023.

**Tonkin, J.W., Balistreri, L.S. and Murray, J.W.** 2004. Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, **19**: 29-53.

**Tromp, T.K., Van Cappellen, P. and Key, R.M.** 1995. A global model for the early diagenesis of organic carbon and organic phosphorus in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1259-1284.

**Turner, D.R., Withfield, M. and Dickson, A.G.** 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica*, **45**: 855-881.

## U, V, W

**Ure, A., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B.** 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**: 135-151.

**Van Cappellen, P. and Wang, Y.** 1997. Reactive transport modeling of redox chemistry in aquatic sediments: implications for trace metal distributions. *ACS Division of Environmental Chemistry*, **37**: 134-136.

- Van den Berg G.A. , Loch, J.P.G., 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 Soil Pollution*, **166**: 567-586.
- Van der Lee, J.** 1998. Thermodynamic and mathematical concepts of CHES, Technical Report LHM/RD/98/39.
- Van der Lee, J. and De Windt, L.** 2002. CHES Tutorial and Cookbook- Updated for version 3.0, Report Nr. LHM/RD/02/13.
- Vignati, D.** 2004. Trace Metal Partitioning in Freshwater as a Function of Environmental Variables and its Implications for Metal Bioavailability, Université de Genève, Genève, 272 pp.
- Wang, Y. and Van Cappellen, P.** 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**: 2993-3014.
- Wang, W.Z., Brusseau, M.L. and Artiola, J.F.** 1997. The use of calcium to facilitate desorption and removal of cadmium and nickel in subsurface soils. *Journal Contaminant Hydrology*, **25**: 325-336.
- Wen, L.S., Santschi, P.H. and Tang, D.** 1997. Interactions between radioactively labeled colloids and natural particles: Evidence for colloidal pumping. *Geochimica et Cosmochimica*, **61**: 2867-2878.
- Whiteley, J.D. and Pearce, N.J.G.** 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Applied Geochemistry*, **18**: 901-913.
- Wijsman, J.W.M.** 2001. *Early diagenetic processes in northwestern Black Sea sediments*, Netherlands Institute of Ecology (University Groningen), Centre for Estuarine and Coastal Ecology, 121 pp.
- Wijsman, J.W.M., Herman, P.M.J., Middelburg, J.J. and Soetaert, K.** 2002. A Model for Early Diagenetic Processes in Sediments of Continental Shelf of Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **54**: 403-421.

## X, Y, Z

- Young, L.B. and Harvey, H.H.** 1992. The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**: 1175-1186.

*« La main a tourné la dernière page du livre.  
Les yeux interrompent leur course de gauche à droite et leurs  
paupières un court instant.  
Les yeux digèrent puis se rouvrent.  
Peu à peu, les mots redeviennent une suite de petits dessins.  
Au fond du crane, l'écran géant panoramique du cerveau  
s'éteint. C'est la fin.  
Pourtant, ce n'est peut-être juste qu'un  
DEBUT. »*

B. WERBER, La Révolution des fourmis

## TRANSFERTS ET MOBILITE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LA COLONNE SEDIMENTAIRE DES HYDROSYSTEMES CONTINENTAUX

Dans les cours d'eau, les éléments traces métalliques (ETM) sont transférés sous formes dissoutes et/ou fixées aux particules. Sous cette dernière forme, ils peuvent s'accumuler dans les zones sédimentaires et constituer des stocks de polluants. A terme, ces stocks peuvent poser un risque pour la qualité des hydrosystèmes si des changements environnementaux conduisent à accroître leur mobilité qui dépend essentiellement des processus d'érosion, de diffusion interstitielle des phases mobiles et de bioturbation. Dans ce contexte, ces travaux ont concerné la mobilité par diffusion interstitielle. Pour cela, il est important de connaître comment les ETM se répartissent entre leurs formes mobiles (dissoutes et colloïdales) et non mobiles (particulaires). Ce fractionnement dissous – particulaire des ETM est régi par les réactions de sorption à la surface des particules. Ces réactions dépendent des conditions physico-chimiques du milieu (pH, force ionique, redox) et sont fortement influencées par les processus biogéochimiques de la diagénèse précoce dont le principal est la minéralisation de la matière organique par l'activité bactérienne qui entraîne des évolutions de ces conditions physico-chimiques le long de la colonne sédimentaire. Afin d'appréhender ces processus, ce travail s'appuie sur une approche mixte qui associe terrain, analyse et modélisation. La partie terrain a impliqué 9 campagnes de prélèvements de carottes de sédiment réparties sur 4 sites différents (1 site en Durance et 3 sites sur le Rhône). Ces échantillons ont été analysés selon un protocole qui permet d'obtenir les distributions verticales des paramètres physico-chimiques (pH, Redox, distribution granulométrique, porosité), des nutriments et des formes solide - liquide des ETM ciblés (cobalt, cuivre, nickel, plomb, zinc). L'analyse et l'interprétation de ces résultats expérimentaux s'appuient sur un modèle qui a été développé au cours de cette étude et qui intègre : 1) un modèle de diffusion interstitielle (Boudreau, 1997), 2) un modèle biogéochimique (Wang et Van Cappellen, 1996), 3) un modèle de calcul du pH (Devallois et al., 2008) et 4) un modèle d'échanges solide – liquide qui, pour chaque ETM, applique des  $K_d$  ( $L \cdot mol^{-1}$ ) spécifiques aux principales phases porteuses biogéochimiques.

Les résultats mettent en évidence que la disponibilité des ETM considérés est fortement liée au comportement des phases porteuses biogéochimiques et que la mobilité par diffusion interstitielle dépend essentiellement des caractéristiques granulométriques qui conditionnent à la fois la diffusion et la distribution des phases porteuses biogéochimiques (matière organique, oxydes métalliques, carbonates, sulfures).

**Mots clé :** ETM, diffusion interstitielle, sédiments, sorption/désorption, diagénèse précoce

---

### ABSTRACT

In freshwater systems, trace metal pollutants are transferred into water and sedimentary columns under dissolved forms and/or fixed onto solid particles. Accumulated in the sedimentary areas, these latter ones can constitute important stocks of materials and associated pollutants and may impair water quality when environmental changes lead to increase their mobility. The mobility of the stocks of pollutants is mainly depending on the erosion, on the interstitial diffusion of the mobile phases (dissolved and colloidal) and on the bioturbation. In this context, this study involves the analysis of the mobility by interstitial diffusion. This topic consists in studying trace metal fractionation between their mobile (dissolved and colloidal) and non mobile (fixed onto the particles) forms. This point is governed by sorption/desorption processes at the particle surfaces. These processes are regulated by physico-chemical parameters (pH, redox potential, ionic strength...) and are influenced by biogeochemical reactions resulting from the oxidation of the organic matter by the microbial activity. These reactions generate vertical profiles of nutrients and metal concentrations along the sedimentary column. To understand these processes, this work is based on a mixed approach that combines in situ, analysis and modelling. In situ experimental part consists in sampling natural sediments cores collected at 4 different sites (1 site in Durance and 3 sites on the Rhone). These samples are analyzed according to an analytical protocol that provides the vertical distribution of physicochemical parameters (pH, redox potential, size distribution, porosity), nutrients and solid - liquid forms of trace metals (cobalt, copper, nickel, lead, zinc). The analysis and interpretation of these experimental results are based on a model that was developed during this study and that includes: 1) model of interstitial diffusion (Boudreau, 1997), 2) biogeochemical model (Wang and Van Cappellen, 1996), 3) model for calculating pH (Devallois et al., 2008) and 4) model of solid-liquid exchange with  $K_d$  specific to the main biogeochemical phases ( $L \cdot mol^{-1}$ ), for each trace metal.

The results highlight that the availability of trace metals is closely linked to the behaviour of main biogeochemical phases and that the interstitial diffusion mobility depends mainly on grain-size characteristics that determine both diffusion and distribution of biogeochemical phases (organic matter, metal oxides, carbonates, sulphides).

**Key words:** trace metals, interstitial diffusion, sediments, sorption/desorption, early diagenesis