

N° d'ordre 41379

THESE

Présenté à

L'UNIVERSITE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

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

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

Pierre-Jean SUPERVILLE

Suivi en ligne par voltampérométrie de la spéciation des éléments traces métalliques et des espèces soufrées réduites en cours d'eau : de la conception de la station de mesure aux applications environnementales.

Date de soutenance prévue : 06 mars 2014

Cédric GARNIER	Maître de Conférences, Université de Toulon	Rapporteur
Jean-Michel KAUFFMANN	Professeur, Université Libre de Bruxelles (ULB)	Rapporteur
Ivanka PIŽETA	Senior Scientist, Institut Ruđer Bošković	Examineur
Willy BAEYENS	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Examineur
Jean-Paul CORNARD	Professeur, Université Lille 1	Examineur
Jean PRYGIEL	Professeur Associé, Université Lille 1	Examineur
Ludovic LESVEN	Maître de Conférences, Université Lille 1	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université Lille 1	Directeur

Suivi en ligne par voltampérométrie de la spéciation des éléments traces métalliques et des espèces soufrées réduites en cours d'eau : de la conception de la station de mesure aux applications environnementales.

Afin d'affiner la compréhension du devenir et de la spéciation dynamiques des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les milieux aquatiques, un système voltampérométrique automatisé de mesure en ligne (ATMS : Automatic Trace Metal monitoring Station) a été développé au cours de cette thèse. Cet ATMS comprend un potentiostat-galvanostat, un stand avec cellule de mesure, des pompes et des burettes et est piloté par un ensemble de procédures optimisées qui a permis de mesurer toutes les heures les concentrations en métaux électrolabiles et lixiviables à pH acide. Un second ensemble de procédures de suivi des espèces soufrées réduites, pouvant influencer la spéciation des ETM, a également été mis au point. Ces méthodes ont été appliquées sur la Deûle, rivière quotidiennement naviguée, en aval d'un complexe métallurgique, où les sédiments sont fortement contaminés, notamment en Zn et en Pb. Les résultats obtenus montrent pour la première fois dans ce type de systèmes aquatiques que la remise en suspension chronique des sédiments entraîne la désorption des ETM des particules sédimentaires et leur passage dans la colonne d'eau. De plus, l'ensemble des suivis sur l'année 2011 a permis d'observer une évolution de ces mécanismes de sorption. Il semblerait en effet qu'une forte activité bactérienne sédimentaire en été entraîne la création de phases particulières piégeant moins efficacement les ETM. Ces derniers présentent ainsi un comportement plus dynamique en période estivale et des concentrations plus faibles et moins variables en hiver. Ces avancées ouvrent la voie à de nombreuses recherches concernant le comportement des ETM dans les masses d'eau continentales soumises à des événements transitoires ou exceptionnels (crues, eutrophisations, curages...).

Mots clés : suivi en ligne, voltampérométrie, métaux, rivière, sédiment, resuspension, espèces soufrées réduites, cycles nycthémeraux, effets saisonniers.

Voltammetric on line monitoring of trace metals speciation and reduced sulphur species in rivers: from the conception of the monitoring station to environmental applications

In order to better understand the dynamic fate and speciation of trace metals in the aquatic systems, an Automatic Trace metal Monitoring Station (ATMS) based on voltammetric techniques has been developed during this PhD. This ATMS includes a potentiostat-galvanostat, a stand with a measurement cell, pumps and burettes and is handled with optimized procedures to measure hourly the concentrations of électrolabile and acid-leachable trace metals. Another set of procedures was also developed for the measurement of reduced sulphur species which can greatly influence the metal speciation. These methods have been applied to the Deûle River, daily navigated, downstream of a metallurgical complex, where sediments are heavily contaminated, especially with Zn and Pb. The results demonstrate for the first time in this kind of aquatic system that the chronic resuspension of sediment leads to the desorption of trace metals from sedimentary particles and their dilution in the overlying water. Furthermore, the set of data recorded during the year 2011 reveals an evolution of these sorption mechanisms. A strong bacterial activity in the sediment in summer seems indeed to result in the formation of less-efficient-metal-bounding particulate phases. Thus, trace metals exhibit a more dynamic behaviour in summer and lower and less variable concentrations in winter. These advances open clearly the way for new researches on trace metal behaviour in riverine water where transitory or exceptional events occur (floods, eutrophication, dredging...).

Keywords: on line monitoring, voltammetry, metal, river, sediment, resuspension, reduced sulphur species, daily cycles, seasonal effects.

Table des Matières

GLOSSAIRE	7
INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE I : INTRODUCTION A L'ETUDE DES ELEMENTS TRACES METALLIQUES DANS LE MILIEU AQUATIQUE.....	17
1. Spéciation des Eléments Traces Métalliques dans le milieu aquatique	18
1.1. Devenir des ETM dans la colonne d'eau	18
1.1. Rôle du compartiment sédimentaire.....	19
1.2. Remise en suspension des particules sédimentaires.....	22
1.2.1. Généralités.....	22
1.2.2. Méthodologies d'étude.....	24
1.3. Importance du cycle du soufre sur le devenir des ETM dans les systèmes aquatiques.....	28
1.4. Dynamique des ETM dans les systèmes aquatiques	31
2. Evaluation de l'impact des ETM sur le milieu naturel	36
2.1. Impact des ETM sur les organismes	36
2.1.1. Généralités.....	36
2.1.2. Origine et toxicité des ETM étudiés.....	37
2.2. Estimation de la qualité de l'eau par rapport aux ETM.....	38
3. Généralités sur les techniques utilisées pour l'analyse des ETM	41
3.1. Spectroscopie atomique	41
3.1.1. Absorption atomique	41
3.1.2. Emission atomique	42
3.1.3. Générateur d'hydrures.....	43
3.2. Spectroscopie de masse (MS)	44
3.3. Voltampérométrie	46
3.3.1. Généralités sur les techniques électrochimiques	46
3.3.2. Principe de la voltampérométrie.....	49
3.3.3. Electrodes de travail	51
3.3.4. Voltampérométrie par redissolution.....	53
3.3.5. Rampes de potentiel	55
3.3.6. Pseudopolarographie	57
4. Conclusion.....	59
CHAPITRE II : STRATEGIES ET DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES POUR LE SUIVI DES MASSES D'EAU EN CONTINU	63
1. Présentation du site d'étude.....	64
2. Échantillonnages, techniques d'analyse et autres méthodes.....	65
2.1. Colonne d'eau	65
2.2. Particules sédimentaires.....	66
2.3. Appareillage.....	67
2.4. Analyses statistiques et traitement des courbes.....	68
3. Automatisation des mesures par voltampérométrie.....	69
3.1. Présentation de l'ATMS.....	71
3.2. Procédures d'automatisation	72
3.3. Calibration	77
3.4. Traitement des voltampérogrammes	78

3.5.	Température	78
3.6.	Conclusion	79
4.	Spéciation en ligne des espèces soufrées réduites (ESR)	81
4.1.	Détection des ESR par voltampérométrie	82
4.2.	Identification des ESR au laboratoire	83
4.2.1.	ESR volatiles	84
4.2.2.	Pseudopolarographie et ajouts de cuivre	85
4.3.	Suivi automatisé	88
4.3.1.	Principe	88
4.3.2.	Calibrations et corrections	89
4.3.2.1.	GSH et GSSG	89
4.3.2.2.	Soufre élémentaire	90
4.3.2.3.	Thioacétamide	91
4.3.2.4.	Température et pH	92
4.3.3.	Méthode	93
4.3.4.	Spéciation en ligne	94
5.	Conclusion	98

CHAPITRE III : COMPORTEMENT JOURNALIER ET ANNUEL DES ETM DANS UN SYSTEME AQUATIQUE IMPACTE PAR DES REMISES EN SUSPENSION QUOTIDIENNES DU SEDIMENT.....103

1.	Approche mécanistique du devenir des ETM lors des remises en suspension récurrentes des sédiments.....	103
1.1.	Présentation des données du suivi en ligne	103
1.2.	Etude de facteurs impactant les ETM dans la colonne d'eau	108
1.2.1.	Processus non liés à la navigation	108
1.2.1.1.	Apports anthropogéniques quotidiens.....	108
1.2.1.2.	Flux benthiques.....	110
1.2.1.3.	Cycles biologiques journaliers.....	110
1.2.2.	Processus liés à la navigation	111
2.	Variations saisonnières.....	116
2.1.	Paramètres généraux	116
2.2.	Variations des ETM	129
2.2.1.	Métaux lixiviables à pH acide	129
2.2.2.	Métaux électrolabiles	137
Conclusion	142

CONCLUSION GENERALE.....145

PERSPECTIVES DE RECHERCHE148

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES153

ANNEXES167

Glossaire

AEAP	: Agence de l'Eau Artois-Picardie
ASV	: Anodic Stripping Voltammetry
ATMS	: Automatic Trace Metal Monitoring System
COD	: Carbone Organique Dissous
COP	: Carbone Organique Particulaire
CSV	: Cathodic Stripping Voltammetry
DCE	: Directive Cadre sur l'Eau
DET	: Diffusive Equilibrium in Thin-films
DGT	: Diffusive Gradients in Thin-films
DP	: Differential Pulse
EDTA	: Acide éthylène diamine tétraacétique
EI	: Eau Interstitielles
El	: Electrolabile
ESR	: Espèces Soufrées Réduites
ETM	: Eléments Traces Métalliques
FTIR	: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GC-MS	: Gas Chromatography Mass Spectrometry
GSH	: Glutathion réduit
GSSG	: Glutathion oxydé
HMDE	: Hanging Mercury Drop Electrode
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LpA	: Lixivable à pH Acide
MES	: Matière En Suspension
MO	: Matière Organique
MOD	: Matière Organique Dissoute
MOP	: Matière Organique Particulaire
NQE	: Normes de Qualité Environnementales
S(0)	: Soufre élémentaire
SAAET	: Spectroscopie d'Absorption Atomique Electrothermique
SAAF	: Spectroscopie d'Absorption Atomique Flame
SCP	: Stripping ChronoPotentiometry
SW	: Square-Wave
SWCV	: Square-Wave Cathodic Voltammetry
TA	: Thioacétamide
TU	: Thiourée
VNF	: Voies Navigables de France

Introduction Générale

Introduction générale

Dès 40000 avant JC et le début de l'âge du cuivre, les hommes ont travaillé les métaux et les ont disséminés dans des milieux où ils n'étaient que peu présents originellement. Il est encore possible de trouver par exemple des contaminations métalliques dans des sols de sites archéologiques correspondant à des exploitations minières datées du II^{ème} siècle (Baron et al. 2011). Les sources et les quantités de métaux rejetés se sont multipliées à la fin du XIX^{ème} siècle lors de la révolution industrielle et de nombreux milieux naturels (sols, milieux aquatiques, atmosphère) ont été et continuent encore à être contaminés. Cela est particulièrement vrai pour le Nord-Pas-de-Calais qui a été une des régions industrielles les plus dynamiques en Europe pendant cette période. L'activité minière pour l'extraction du charbon ainsi que l'industrie métallurgique et textile ont engendré une contamination historique très forte dans de nombreux sites régionaux, notamment à proximité des grandes voies de transport et en particulier des canaux (Deûle, Escaut, Espierre...).

Au vu de la persistance de ces éléments, l'étude des contaminations métalliques est de première importance, d'autant plus qu'ils présentent une toxicité potentielle vis-à-vis de nombreux organismes vivants. Dans le cadre des nouvelles directives qui visent à la réhabilitation des milieux naturels contaminés et en particulier de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) de l'Union Européenne, le suivi des concentrations en Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les milieux aquatiques est un élément clef. Aussi, de nombreuses études sont continuellement entreprises à l'échelle mondiale afin de suivre les concentrations en ETM dans les masses d'eau au cours du temps, de comprendre leur distribution dans les eaux de surface et les sédiments et de comprendre comment et à quelles concentrations ces ETM peuvent impacter les organismes aquatiques, voire plus largement l'ensemble de la chaîne trophique.

Le relief du Nord de la France est peu marqué de sorte que les cours d'eau ont tendance à accumuler progressivement les sédiments et donc les contaminants qui sont associés aux particules. Ainsi, comme l'exportation des particules vers l'aval se fait lentement, les cours d'eau doivent être curés régulièrement. Ces interventions sont réalisées par Voies Navigables de France (VNF) sur le réseau magistral (principales voies routières, ferrées, aériennes ou navigables) pour maintenir un bon état de navigation. Dans le réseau secondaire, ces

opérations ne sont pas rentables, surtout lorsque les sédiments sont pollués et les canaux s'ensavent progressivement. Dans tous les cas, les zones contaminées par des pollutions historiques le restent pour de nombreuses années même si dans certains cas, l'apport de particules moins polluées tend progressivement à recouvrir ces pollutions. Dans le cas des rivières et canaux navigués, le batillage engendre des remises en suspension quotidienne de sédiments parfois très pollués dans la colonne d'eau et se pose alors la question de savoir quel impact peuvent avoir ces perturbations sur la qualité du milieu aquatique. Prygiel (2013) s'est très précisément penchée sur cet aspect et a montré que la qualité des masses d'eau n'était pas significativement impactée par la remise en suspension récurrente de particules contaminées. Son approche, à la fois chimique et biologique se basait sur des prélèvements ponctuels dans trois canaux (la Deûle, polluée et naviguée ; la Scarpe, polluée et non naviguée et enfin la Sensée, naviguée et peu polluée) sans prendre directement en compte les aspects de spéciation des ETM [mis à part quelques déploiements de sonde DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) pendant certaines campagnes].

Le développement d'outils de suivi en ligne des ETM dans la colonne d'eau est susceptible d'apporter des informations complémentaires à celles rassemblées avec les techniques actuelles classiques. En effet, la fréquence des mesures est généralement assez faible (de quelques fois par jour à une fois par mois, avec des prélèvements uniquement en journée) et ne permet pas forcément d'avoir une vision très exacte du système considéré. En effet, il a maintenant été montré dans de nombreux milieux aquatiques que les concentrations en ETM peuvent être sujettes à de fortes variations à l'échelle de la journée et qu'une fréquence de mesure de l'ordre de l'heure est nécessaire pour les observer. Ces variations, souvent cycliques et liées à la température, les activités biologiques et humaines..., peuvent avoir un impact assez important sur la toxicité des contaminants.

De plus, comme les mesures réalisées actuellement le sont la plupart du temps en laboratoire après prélèvement, elles sont donc potentiellement sujettes à des artefacts. Ainsi, des contaminations lors du prélèvement ou des prétraitements et des évolutions de l'échantillon dans le temps (adsorption sur le flaconnage, modifications dues à la température et à des cinétiques réactionnelles chimiques et biologiques) peuvent advenir. Ceci est particulièrement sensible lorsque l'étude de la spéciation des ETM est réalisée.

Pour autant, les analyses ponctuelles au laboratoire ont l'avantage de pouvoir être complexes et complètes. En effet, les efforts de développements analytiques pour les études approfondies de la spéciation des ETM sont généralement conduits en laboratoire.

Ainsi, il apparaît intéressant de développer des systèmes permettant la mesure des concentrations en ETM en ligne et avec une haute fréquence de mesure et la possibilité de réaliser des études de spéciation également en ligne. Cet aspect a été défini comme l'objectif technique principal de cette thèse. La voltampérométrie a alors été choisie comme technique pour ce système de mesure puisqu'elle permet de répondre favorablement à l'ensemble des critères que nous nous étions fixés : prix, autonomie, sensibilité, encombrement et versatilité. Le deuxième objectif est davantage environnemental : que peut-apporter la spéciation haute fréquence des ETM pour la compréhension de leur devenir, et ce à deux échelles de temps : journalière et saisonnière ? Ce questionnement a été illustré par l'étude d'une masse d'eau (le canal de la Deûle à Auby) dont les sédiments contaminés, notamment en Pb et Zn, sont quotidiennement remis en suspension par le trafic fluvial.

Ce manuscrit est articulé en trois parties. Au cours du **premier chapitre**, le comportement des ETM dans le milieu aquatique sera présenté. On décrira alors les mécanismes régulant leur spéciation dans la colonne d'eau et le sédiment ainsi que les phénomènes liés à la remobilisation de particules sédimentaire. L'impact de ces contaminants et les normes actuelles seront ensuite abordés. Enfin, les techniques existantes pour leur détection seront passées en revue.

L'objet du **second chapitre** est la présentation du développement de la station de mesure automatique, ainsi que l'ensemble des procédures voltampérométriques optimisées et utilisées pour les suivis en ligne des ETM électrolabiles et labiles à pH acide sur eau brute. Un développement analytique original concerne la spéciation des espèces réduites soufrées en ligne à l'aide d'ajouts de réactifs et de pseudopolarographie. Ces espèces sont en effet susceptibles d'interagir avec les ETM, même à faibles concentrations. Ce développement a ensuite été appliqué à un suivi d'une semaine sur la Deûle pour validation.

Enfin, le **troisième chapitre** est consacré à l'exploitation des résultats obtenus pendant quatre campagnes de suivi de l'année 2011 avec cette station de mesure automatique. Dans une première partie, les principaux mécanismes biogéochimiques susceptibles de contrôler à l'échelle de la journée le comportement des ETM dans la colonne d'eau face à des remobilisations récurrentes de sédiments pollués sont examinés sur la campagne de juillet 2011. Nous avons ensuite dans une seconde partie, élargi la discussion à l'échelle des saisons. Cependant, face à la complexité du système étudié, certaines réflexions restent des pistes de travail à approfondir, avec de nombreuses perspectives de recherche.

Chapitre I : Introduction à l'étude des Eléments Traces Métalliques dans le milieu aquatique

Chapitre I : Introduction à l'étude des Eléments Traces Métalliques dans le milieu aquatique

Les Eléments Traces Métalliques (ETM) sont présents dans le milieu aquatique de manière naturelle, de par la dissolution des roches par exemple, et, principalement depuis la révolution industrielle, de par une contamination anthropogénique. Parmi les sources de cette contamination, on trouve principalement la combustion du charbon et de carburants, les activités minières et métallurgiques, l'utilisation de certains engrais et divers process industriels. L'intérêt de l'étude de ces ETM réside dans leur toxicité vis-à-vis de nombreux organismes aquatiques à des concentrations souvent relativement faibles. Contrairement aux contaminants organiques, les métaux ne seront pas dégradés avec le temps et au mieux, verront leur spéciation évoluer vers une forme moins mobile, à l'intérieur d'une matrice rocheuse par exemple.

La spéciation d'un élément est l'ensemble des espèces contenant cet élément dans un milieu donné. Dans le cas des ETM en milieu aquatique, cette spéciation revêt une importance capitale puisqu'elle implique différents degrés de mobilité et de disponibilité vis-à-vis des organismes aquatiques jouant un rôle déterminant pour leur potentielle toxicité. Il est donc essentiel de connaître, si ce n'est les concentrations de chacune des espèces, les catégories d'espèces présentes (inorganique, organiques, particulaire, ...) et de comprendre les mécanismes qui vont régir les variations de spéciation pour être en mesure d'estimer plus finement la qualité d'un cours d'eau par rapport à l'estimation basée uniquement à partir des données sur les concentrations totales.

Ce premier chapitre s'attache tout d'abord à décrire le comportement et le devenir des contaminants métalliques dans les systèmes aquatiques, en incluant le compartiment sédimentaire qui est souvent considéré comme un puits pour les contaminants mais qui peut également devenir une source dans certains cas particuliers. Une deuxième partie sera consacrée à la présentation des impacts des ETM sur les organismes avec la mise en place de grilles d'évaluation de la qualité de l'eau. Enfin, la troisième partie abordera les principales techniques analytiques permettant de doser les ETM à l'état de traces et de réaliser des études de spéciation.

1. Spéciation des Eléments Traces Métalliques dans le milieu aquatique

1.1. Devenir des ETM dans la colonne d'eau

La colonne d'eau d'un système aquatique est un compartiment ouvert qui interagit avec l'atmosphère, les sédiments de surface, les berges (prairies, bois, routes...) et dans certains cas, l'aquifère sous-jacent.

L'atmosphère (hors aérosols) ne va généralement pas interagir directement avec les ETM présents dans la colonne d'eau mais va pouvoir influencer le milieu par la dissolution ou la vaporisation de certains gaz comme le dioxygène ou encore le gaz carbonique. La mise en équilibre du système est régie par la loi de Henry qui consiste en la proportionnalité entre la concentration en gaz dissous et la pression partielle de ce même gaz dans l'atmosphère. Cependant, sa cinétique étant relativement lente, des variations de concentrations en gaz dissous peuvent être tout de même observées malgré la composition constante de l'atmosphère à l'échelle de temps considérée. Il est également à noter que la température est un paramètre primordial puisqu'elle fait varier fortement le coefficient de Henry.

Dans la phase aqueuse, les ETM peuvent être sous forme de cations métalliques hydratés libres, de complexes inorganiques (formés avec des carbonates, phosphates, sulfates, hydroxydes, sulfures ...), de complexes organiques (avec les acides humiques et fulviques, les carbohydrates, les protéines...), de clusters [association d'un faible nombre d'atomes, par exemple de métaux avec des sulfures sous la forme M_3S_3 , M_4S_6 ou M_2S_4 (Rozan et al. 2000a)]. Ils peuvent également être présents dans les colloïdes et/ou adsorbés à leur surface (Figure 1).

Dans la phase particulaire de la colonne d'eau, les ETM se retrouvent adsorbés et/ou (co)précipités avec les matières en suspension (MES) composées entre autres d'(hydr)oxydes métalliques (Fe, Mn, Al), de carbonates et de matière organique. Les organismes vivants peuvent également jouer un rôle de première importance puisqu'ils peuvent interagir avec les ETM : adsorption sur les parois cellulaires externes, bioabsorption à l'intérieur des cellules, excrétion, mise en place de mécanismes de détoxification... (Worms et al. 2006). Une partie

des ETM est également déposée via les particules ou via des mécanismes d'adsorption à la surface de la colonne sédimentaire où leur devenir est décrit plus loin.

La limite entre les phases dissoute et particulaire a été fixée arbitrairement à 0,45 μm mais dans le milieu naturel, il existe un continuum entre le dissous vrai et le particulaire, passant par les clusters (quelques \AA) et les colloïdes (entre 0,001 et 10 μm). Ainsi, les colloïdes qui présentent de nombreux sites d'adsorption des métaux, sont présents de part et d'autre de cette limite (Stumm et Morgan 1996).

1.1. Rôle du compartiment sédimentaire

Les sédiments sont composés d'eau, d'organismes (bactéries, mollusques, vers, racines...), de particules provenant de l'érosion des roches et du sol et amenées par le vent et/ou les courants, de minéraux précipités (de manière authigène ou exogène) et de matière organique en décomposition. Ils sont le lieu de la diagenèse, phénomène composé de deux processus distincts amenant à la formation des roches : la compaction et la cimentation. La compaction consiste en la compression des sédiments lorsque la couche supérieure augmente et donc en l'élimination de l'eau interstitielle (EI). La cimentation est un phénomène biogéochimique qui implique l'augmentation des concentrations d'espèces dissoutes dans les eaux interstitielles et donc leur précipitation ce qui va souder les particules sédimentaires entre elles.

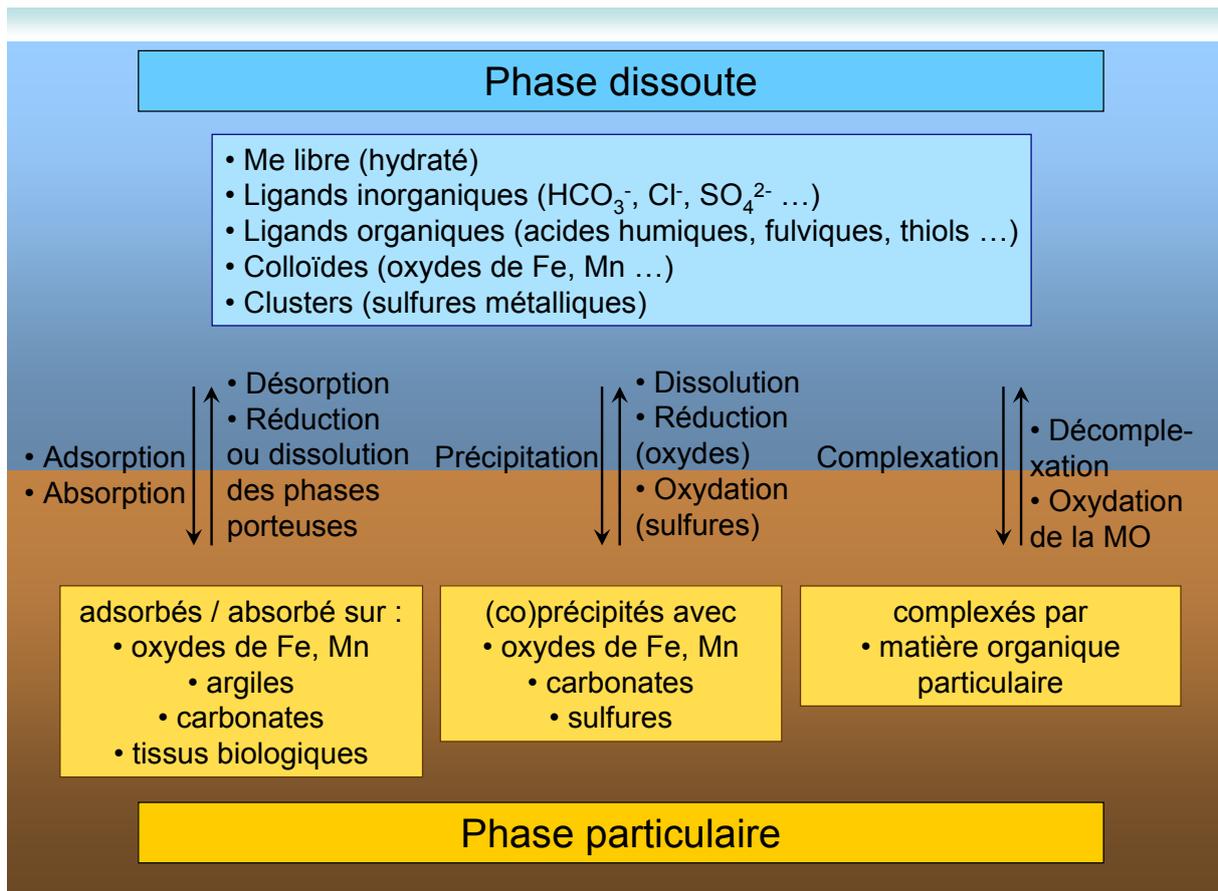


Figure 1 : Schématisation des échanges possibles d'ETM entre la solution et les particules applicable à la colonne d'eau et au sédiment.

Dès le dépôt des particules à la surface de la colonne sédimentaire, ont lieu les toutes premières transformations, regroupées sous le nom de diagenèse précoce. Le principal moteur de ces transformations est la minéralisation microbienne de la matière organique. Cette minéralisation consiste en l'oxydation de la matière organique en dioxyde de carbone (qui est l'étape ultime) par des oxydants qui vont être successivement réduits en fonction de la profondeur (Figure 2).

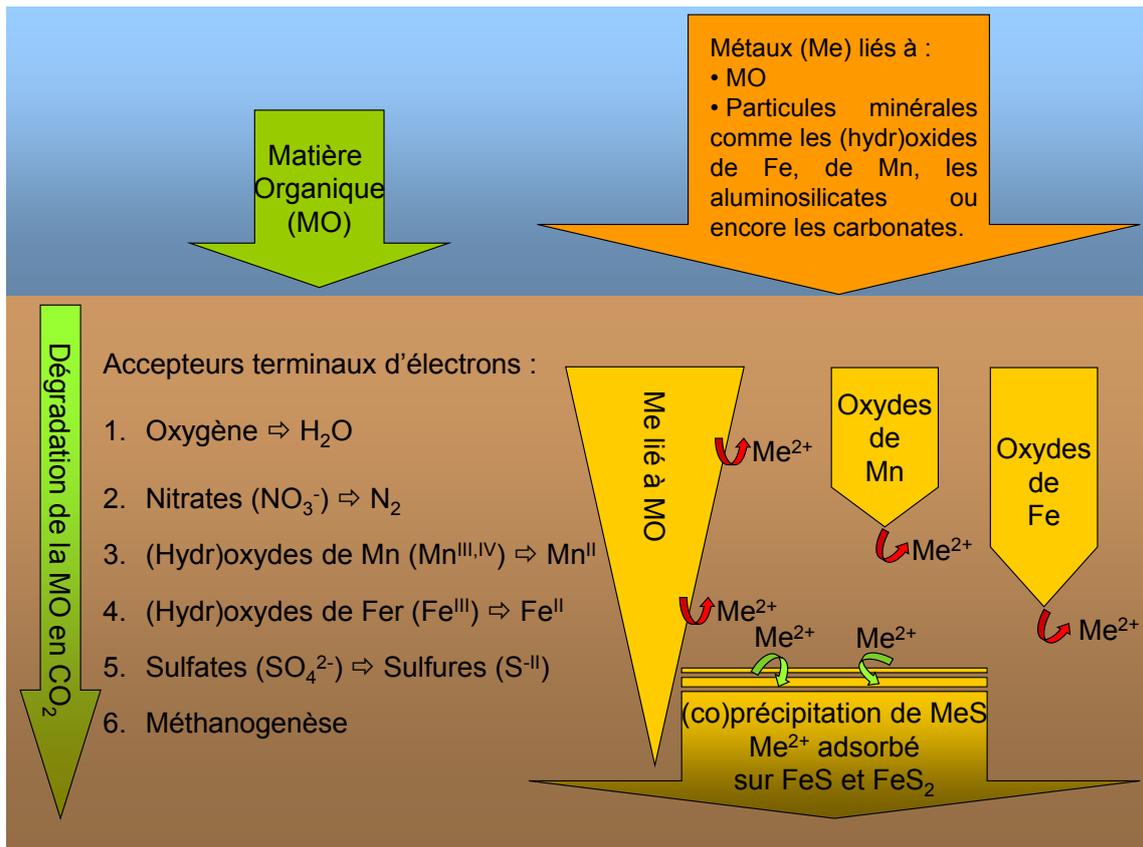
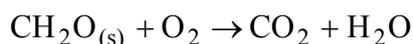


Figure 2 : Principales transformations au cours de la diagenèse précoce et impact sur la spéciation des métaux dans le sédiment.

La première étape est l'oxydation aérobie de la matière organique, présentée équation 1 (où CH₂O représente schématiquement la matière organique) :



Équation 1

Lorsque l'oxygène a été consommé (souvent dès les premiers mm) les nitrates, puis les (hydr)oxydes de manganèse et de fer et enfin les sulfates sont progressivement réduits. Dans les milieux riches en matières organiques biodégradables et pauvres en sulfates, la séquence rédox catalysée par les bactéries se termine par la fermentation de la matière organique (Koyama et al. 1979).

Aux mécanismes de la diagenèse précoce s'ajoute l'activité de la faune et de la flore benthique, responsables du brassage et de la remise en suspension des sédiments (bioturbation), du renouvellement des oxydants en profondeur (bio-irrigation) et de la présence éventuelle d'un biofilm à l'interface eau-sédiment qui peut modifier considérablement la cohésion des sédiments de surface ainsi que les échanges d'ETM dissous à cette interface (Ma et Banfield 2011).

Ainsi, les sédiments de surface peuvent être considérés en premier lieu comme un puits à ETM qui se déposent sous formes particulières avant de s'enfouir progressivement. Néanmoins, les mécanismes de la diagenèse précoce et tout particulièrement l'oxydation de la matière organique, la réduction des oxydes métalliques et la diminution des valeurs du pH généralement observée en fonction de la profondeur tendent à rendre plus mobiles les ETM et à les libérer dans les eaux interstitielles de surface (Lesven 2008). Cet effet peut être rapidement limité en fonction de l'activité des bactéries sulfato-réductrices qui réduisent les sulfates en sulfures. Les ETM ayant une forte affinité avec ceux-ci, ils seront « piégés » sous forme de précipités purs ou associés à des composés pyritiques (Rickard et Morse 2005). La diffusion des ETM des eaux interstitielles vers la colonne d'eau surnageante est, d'une manière générale, difficile à quantifier mais tout à fait susceptible de se produire (Louriño-Cabana et al. 2012). Par ailleurs, plusieurs phénomènes, naturels ou anthropiques, peuvent être à l'origine d'une remobilisation du sédiment et de la remise en solution d'ETM dans la colonne d'eau.

1.2. Remise en suspension des particules sédimentaires

1.2.1. Généralités

De manière récurrente ou exceptionnelle, la couche supérieure des sédiments peut être remise en suspension dans la colonne d'eau et potentiellement conduire à la remise en solution d'ETM. Cette remobilisation peut être d'origine naturelle (marées, vents, orages, crues, courants ou tout simplement bioturbation) ou humaine (curage des sédiments, pêche, trafic fluvial ...) (Eggleton et Thomas 2004).

Plusieurs rivières et canaux du Nord-Pas-de-Calais sont ainsi sujets à une perturbation importante susceptible de faire varier fortement la concentration et la spéciation des ETM : la remise en suspension des sédiments due au passage des bateaux ou péniches. Sur la Deûle, par exemple, cette remise en suspension est rythmée par les horaires d'ouverture des écluses (de 6h30 à 20h30 en semaine et de 9h à 18h le dimanche) et par les jours non travaillés des marinières (généralement le dimanche et les jours fériés). Ainsi, en journée, une partie des sédiments de surface (potentiellement des sédiments anoxiques) est remise en suspension dans la colonne d'eau pouvant ainsi entraîner les principaux phénomènes suivants :

- la dilution des eaux interstitielles dans la colonne d'eau ;
- la réoxydation du fer (II) et du manganèse (II) (initialement présents dans les eaux interstitielles) en oxydes hydratés, très bonnes phases de sorption pour les cations. Une cinétique du premier ordre vis-à-vis du dioxygène et du second ordre vis-à-vis des ions hydroxydes (équation 2) est observée pour la réoxydation du fer (II) pour des valeurs de pH supérieures à 5 (Stumm et Morgan 1996) :

$$-\frac{d([\text{Fe}^{\text{II}}])}{dt} = k [\text{Fe}^{\text{II}}] [\text{OH}^-] P_{\text{O}_2} \quad \text{Équation 2}$$

avec $k = 8,0 \cdot 10^{13} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2$ à 20 °C, constante de vitesse de la réaction et P_{O_2} : pression partielle en dioxygène. Ainsi, dans le cas d'un système en équilibre avec l'atmosphère et à $\text{pH} \approx 8$, le temps de demi-vie du fer (II) est très court, de l'ordre de la minute.

La réoxydation du manganèse (II) est plus complexe. La réaction globale consiste à passer de Mn (II) à Mn (IV) mais le mécanisme détaillé met en jeu plusieurs espèces à des degrés d'oxydation intermédiaires [en particulier le Mn (III) (Madison et al. 2013)]. La réaction est autocatalysée puisqu'une fois les oxydes formés, Mn (II) va s'adsorber et réagir à leur surface. En milieu abiotique, la réaction pour des pH inférieurs à 8 s'avère très lente (Diem et Stumm 1984), rendant Mn (II) métastable malgré une bonne oxygénation du milieu. Par contre, l'introduction de bactéries peut accélérer fortement le processus pour atteindre des temps de demi-vie de l'ordre de quelques heures (Stumm et Morgan 1996 ; Morgan 2005) ;

- des mécanismes de sorption des ETM à la surface des particules selon les différences de composition entre les eaux interstitielles et les eaux surnageantes ;
- la réoxydation des sulfures métalliques (Zhuang et al. 1994 ; Saulnier et Mucci 2000). Cette réoxydation est cependant différente selon les métaux associés : Simpson et al. (1998) ont montré que si FeS et MnS se réoxydent extrêmement rapidement (plus vite même que HS^-), CdS, PbS et ZnS étaient relativement stables et pouvaient subsister dans une eau oxique pendant plusieurs heures. Les mêmes auteurs ont montré un peu plus tard (Simpson et al. 2000) qu'en présence de Cd, Pb et Zn, la remise en suspension de sédiments anoxiques dans de l'eau de mer oxique pendant 24 h entraînait la réoxydation de seulement 5 % des sulfures métalliques associés à ces métaux.

L'ensemble de ces mécanismes pourra ainsi favoriser la remise en solution des ETM contenus dans le compartiment sédimentaire, ou au contraire, entraîner la fixation des ETM de la colonne d'eau sur les particules en suspension.

1.2.2. Méthodologies d'étude

D'un point de vue technique, l'impact de la remobilisation de sédiment contaminé dans la colonne d'eau a précédemment été étudié de différentes manières.

La plus simple consiste à travailler en laboratoire sur des mélanges eau-sédiment plus ou moins perturbés. Simpson et al. (2000) suivent par exemple l'évolution des sulfures métalliques pendant 24 h dans un réacteur où est agité un mélange eau-sédiment. Metzger et al. (2007) ont, après prélèvement de carottes sédimentaires, utilisé des sondes DGT pour comprendre l'influence de la diagenèse précoce sur les flux benthiques de Cd dans l'étang de Thau. Pradit et al. (2013) se sont servis de sondes DET (Diffusive Equilibration in Thin films) et de DGT (Diffusive Gradients in Thin films) pour mesurer les flux benthiques de Fe, As, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd et Pb. Cobelo-Garcia et Prego (2004) ont, après agitation d'un mélange eau-sédiment en réacteur, déterminé la spéciation des ETM dans l'eau par voltampérométrie avec une électrode à goutte de mercure et ont montré que la matière organique sédimentaire pouvait, comme les ETM, être remobilisée vers la colonne d'eau. Lesven (2008) présente dans sa thèse des expériences d'incubation qui consistent à mettre en contact une carotte sédimentaire non perturbée avec de l'eau surnageante et à suivre l'évolution des concentrations en ETM dans cette eau au cours du temps pour évaluer des flux benthiques. Kaljenais et al. (2010), quant à eux, décrivent les résultats obtenus avec une chambre d'érosion, similaire à une chambre d'incubation mais où l'agitation est plus forte pour modéliser une remobilisation du sédiment.

Une méthode plus sophistiquée consiste à construire des mésocosmes ou recréer le système aquatique avec le sédiment et l'eau surnageante dans de petits biefs creusés en parallèle de la rivière étudiée. Couceiro et al. (2009), par exemple, ont pu étudier ainsi la mobilité des ETM dans un sédiment contaminé en observant un bief où le sédiment en amont était artificiellement enrichi en nickel. Avec ce type de méthode, il est plus ou moins possible de contrôler certains paramètres pour simplifier le comportement du système et rendre les résultats plus répétables. Pour autant, les résultats obtenus avec ces deux approches ne sont

pas toujours aisément transposables pour interpréter les observations de terrain (Banks et al. 2012).

Une troisième approche consiste à travailler *in situ*, à l'aide de cloches d'incubations, de microélectrodes (Luther III et al. 1999a), de micro-capteurs optiques et/ou de capteurs passifs. Les cloches d'incubations sont déposées sur le sédiment et, par prélèvement régulier ou grâce à des sondes, permettent principalement la mesure des flux benthiques. Les comportements de l'oxygène, du pH, des nutriments (Jahnke 1990), des sulfures (Stueben et al. 1998) et des contaminants métalliques (Leather et al. 1995) ont ainsi pu être étudiés à l'interface eau-sédiment. Cette méthode repose toutefois sur l'hypothèse de la non modification du milieu lors de la pose de la cloche. Si de nombreux systèmes ont été développés sur ce principe afin de minimiser principalement les différences de température et de pression, le régime hydrodynamique n'est pas conservé puisque le système est fermé. L'utilisation de telles cloches semble donc peu appropriée pour l'étude de l'impact de la resuspension des sédiments due à la navigation.

Il existe un nombre important d'électrodes développées ou en développement pour la mesure *in situ* de paramètres géochimiques. Des exemples d'électrodes et de méthodes seront présentés plus en détails dans la partie II.3.3.3. Ici, seuls quelques paramètres pertinents mesurables *in situ* dans les sédiments de surface par méthodes électrochimiques et optiques sont synthétiquement présentés :

- Par ampérométrie : l'oxygène dissous (par réduction de l'oxygène sur électrode d'or ou platine couverte d'une membrane en téflon), l'oxyde nitreux [par réduction de N_2O sur une cathode d'argent après passage à travers une membrane de silicone (Revsbech et al. 1988)], et les sulfures [par réduction des ferricyanures produits par l'oxydation du ferrocyanure en présence de sulfures (Kühl et al. 1998)] ; ou encore, les nitrates [réduction des nitrates en oxyde nitreux par des bactéries et dosage de l'oxyde nitreux comme précédemment décrit (Larsen et al. 1997)] et le méthane [des bactéries oxydent le méthane en utilisant l'oxygène d'un réservoir interne, consommation qui est ensuite dosée avec une électrode d'or (Damgaard et Revsbech 1997)] à l'aide de biocapteurs.
- Par potentiométrie : le pH, les chlorures, les fluorures, les nitrates (électrodes à membranes), ou, avec des électrodes à ions spécifiques, le CO_2 [par mesure d'un pH dans une solution de $NaHCO_3$ (Cai et Reimers 1993)], les nitrites, l'ammonium, Ca^{2+} et les carbonates (De Beer et al. 1997 ; Müller et al. 1998).

- Par voltampérométrie : l'oxygène dissous, les espèces soufrées réduites, le thiosulfate, le fer (II), le manganèses (II), les iodures (Viollier et al. 2003), les ETM (Buffle et Horvai 2000)...

Ces méthodes ne sont pour autant pas toujours opérationnelles pour des mesures *in situ* en routine. Il subsiste encore des problèmes d'effet de matrice, de spécificité de certaines électrodes, de biofouling, d'abrasion, de corrosion, et de dérive de l'électrode.

Les capteurs optiques, ou optodes, utilisés depuis longtemps dans le domaine biomédical, ont été introduits dans les années 1990 pour l'analyse du milieu naturel. Ils ont permis la détection de plusieurs paramètres comme l'oxygène dissous, la température, le pH, les nitrates, le CO₂, la salinité, les chlorures, la position exacte de l'interface eau-sédiment et l'irradiance (Viollier et al. 2003). Ces sondes présentent l'avantage de ne pas consommer d'analyte et d'avoir une bonne résolution temporelle et spatiale. Cela a également permis de développer des sondes 2D pour obtenir des profils très précis dans le sédiment et à l'interface eau-sédiment (Glud et al. 2001). Cependant, il faut tout de même noter que ces capteurs sont généralement difficilement manipulables de par leur taille importante.

Dans le cas où les mesures *in situ* ne peuvent pas être réalisées, il est encore possible pour certains éléments, et notamment les ETM, d'utiliser des échantillonneurs passifs. Les deux techniques fréquemment utilisées sont les DET (Diffusive Equilibration in Thin-films) et les DGT (Diffusive Gradients in Thin-films). Les DET ont été développées par Davison et al. (1991). Cette technique consiste à mettre à l'équilibre la solution à analyser (colonne d'eau ou eau interstitielle) avec un hydrogel généralement en polyacrylamide ou en agarose, d'une épaisseur d'environ 1 mm et protégé par une membrane. Une fois l'équilibre atteint, c'est-à-dire lorsque les concentrations dans l'échantillon et le gel sont égales, le DET est retiré et traité avant analyse. Les DGT (Davison et Zhang 1994) sont constitués de trois couches : une membrane de protection, un hydrogel (même matériau que pour les DET) et une résine contenant un adsorbant. Pour le prélèvement d'ETM par exemple, cette résine constituée de Chelex 100, va permettre l'accumulation progressive de certains cations métalliques. L'hydrogel sert, pour cette méthode, à fixer une épaisseur de couche de diffusion. Cette épaisseur sera en effet, avec la durée d'exposition de la sonde DGT et la température, nécessaire pour calculer la concentration dans le milieu après analyse de la résine.

Cette technique est de plus en plus utilisée pour l'échantillonnage passif des ETM avec une bonne sensibilité tout en éliminant les effets de matrice. De plus elle permet de mettre en

place des études de spéciation car seule la fraction du métal relativement labile (ou relargable dans le cas du sédiment) peut être chélatée par la résine. Le déploiement d'une telle sonde DGT est de l'ordre de la journée à quelques jours. Cela permet ainsi d'accéder à des concentrations très faibles mais également d'intégrer les variations de concentrations dans la colonne d'eau pour obtenir une meilleure représentativité par comparaison avec un échantillonnage ponctuel.

Ces approches, si elles sont intéressantes, nécessitent un déploiement laborieux voire, ce qui est le cas sur la Deûle, impossible à cause de la navigation intense et de la profondeur peu importante de la rivière (3-4 mètres au maximum sur la Deûle). De plus, les variations de concentration à l'échelle de l'heure ou de la journée, même si elles sont prises en compte, ne sont pas réellement observables avec cette méthode.

La dernière approche envisagée pour suivre les remises en suspension de particules sédimentaires consiste à réaliser des mesures directement dans la colonne d'eau. Dans ce cas, la fréquence d'analyse doit être suffisamment élevée afin d'enregistrer les phénomènes transitoires qui peuvent y survenir (Kirchner et al. 2004). La Figure 3 présente le suivi de la turbidité dans la Deûle du 7 au 16 juillet 2011 avec différentes fréquences de mesures. Les variations observées sont fortement dépendantes de cette fréquence d'analyse. Ainsi, pour les fréquences de 1 et 2 mesures par jour, les variations dans la journée ne sont pas explicites. Pour 4 mesures par jour, la tendance générale est observée, même si des fortes augmentations très brèves (comme celle enregistrée le 11/07 à 12 :00) ne sont pas représentées. De plus, la moyenne des valeurs peut également évoluer puisque pour $f = 1 \text{ jour}^{-1}$, elle est de 22,8 FNU et de 20,1 FNU pour $f = 48 \text{ jour}^{-1}$.

La mise en place en bord de canal de stations de mesures automatiques à haute fréquence d'analyse pour la quantification en ligne des teneurs en ETM dans une masse d'eau est donc une approche prometteuse et constitue l'objectif de cette thèse. Ce genre de station a d'ailleurs largement fait ses preuves dans l'évaluation de la qualité de l'eau en suivant des paramètres plus « classiques » tels que l'oxygène dissous, le pH, la température, la conductivité, la luminosité, la turbidité, les concentrations en nitrates, phosphates et carbone organique total... (Billon et al. 2010).

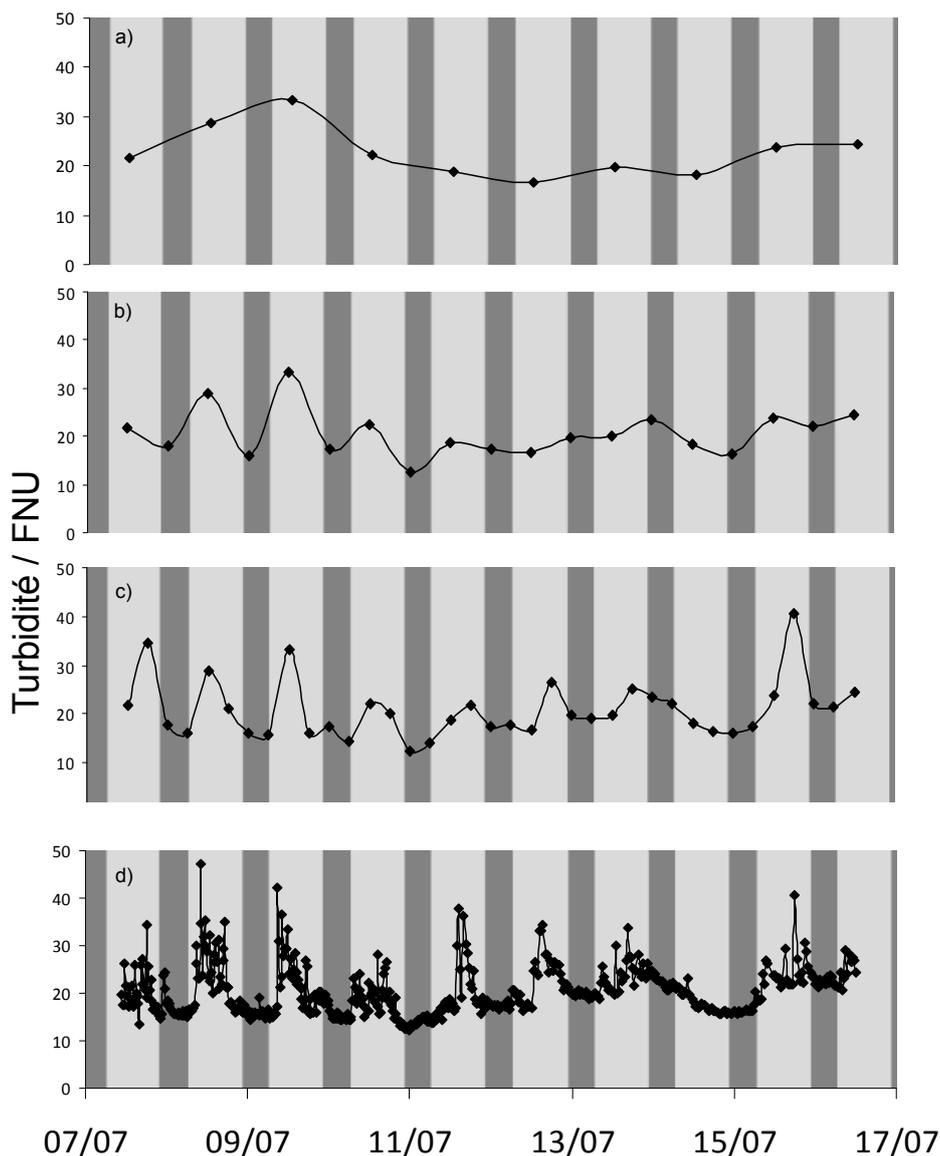


Figure 3: Intérêt de l'utilisation de la mesure haute fréquence lors d'un suivi de la colonne d'eau ; exemple du paramètre turbidité. Campagne du 07 au 16 juillet 2011 dans la Deûle avec une fréquence de mesure de a) 1, b) 2, c) 4 et d) 48 jour⁻¹.

1.3. Importance du cycle du soufre sur le devenir des ETM dans les systèmes aquatiques

Dans les systèmes aquatiques, le cycle du soufre joue un rôle clé sur le devenir des ETM (Howarth et al. 1992 ; Stumm et Morgan 1996 ; Charriau et al. 2011 ; Simpson et al. 2012). En milieu anoxique, par exemple dans les sédiments, les sulfates provenant de la colonne d'eau sont réduits par les bactéries sulfato-réductrices. En effet, lorsque l'oxygène, les nitrates et les (hydr)oxydes de Mn et Fe ont été consommés, ces bactéries vont utiliser les sulfates comme éléments oxydants pour leur respiration anaérobie. A l'inverse de la réduction des

sulfates, il est possible d'observer l'oxydation des sulfures en soufre élémentaire puis en sulfates, même en milieu anoxique, par les bactéries chimiolithotrophes (Tolli et King 2005). Celles-ci utilisent en effet les réducteurs présents dans le milieu comme source d'énergie pour la synthèse et la maintenance cellulaires (notamment pour la réduction du nicotinamide adénine dinucléotide, enzyme permettant le transport de charges rédox à travers l'organisme). Des passages entre des formes sulfurées organiques à celles inorganiques sont également possibles, dans un sens (minéralisation du soufre organique en sulfures) comme dans l'autre (immobilisation microbienne des sulfures). La Figure 4, tirée de Luther III et Church (1992), décrit schématiquement l'interconnexion des espèces sulfurées. Si certains mécanismes pour le passage d'une espèce à l'autre ont été déterminés, de nombreux restent encore hypothétiques ou même inconnus.

Les sulfures, polysulfures et autres Espèces Sulfurées Réduites (ESR) formés complexent et/ou précipitent alors très efficacement de nombreux ETM dissous (e.g. Cd, Cu, Pb, Zn, ...) et réduisent ainsi leur toxicité vis-à-vis des organismes benthiques (Di Toro et al. 1992 ; USEPA 2005 ; Simpson et Spadaro 2011). A l'inverse, en condition hypoxique ou oxygène, les sulfures peuvent s'oxyder (avec des cinétiques plus ou moins rapides), favorisant ainsi l'augmentation de la potentielle biodisponibilité des ETM (Morse 1993 ; Burton et al. 2006a ; Shipley et al. 2011 ; Simpson et al. 2012).

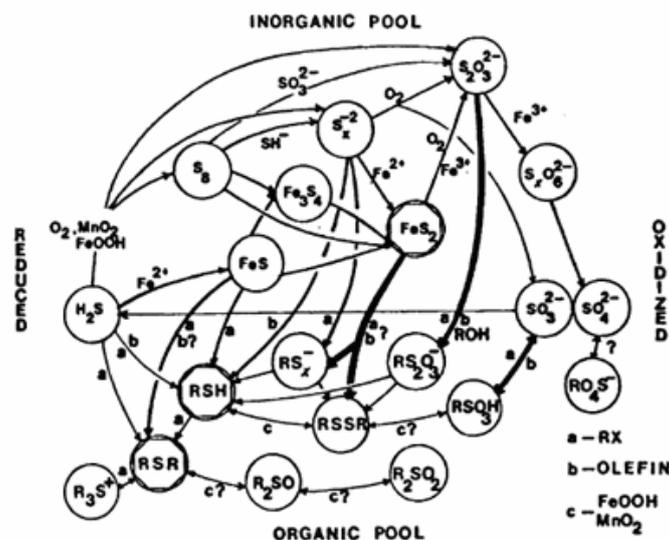


Figure 4 : Espèces sulfurées et transformations dans le milieu aquatique (d'après Luther III et Church 1992).

Thermodynamiquement, seulement trois espèces soufrées inorganiques sont stables pour l'ensemble des gammes de potentiel redox et de pH couramment rencontrées : les sulfures, le soufre élémentaire et les sulfates (Stumm et Morgan 1996). Mais d'autres espèces peuvent se dismuter suffisamment lentement pour pouvoir être observées, par exemple les thiosulfates ou les sulfites (Luther III et al. 1986 ; Umiker et al. 2002). De plus, plusieurs études (Adams et Kramer 1999 ; Rozan et al. 1999 ; Rozan et al. 2000a) ont montré que certains sulfures métalliques dissous s'avèrent relativement stables cinétiquement et thermodynamiquement en milieu oxique. Par exemple, l'ordre de grandeur du temps de demi vie pour ZnS et CdS est environ 30 et 50 jours, respectivement (Sukola et al. 2005). La composition et la structure des sulfures métalliques dissous restent mal définies. Certaines études semblent pencher pour une existence sous la forme de clusters (Rozan et al. 2000a ; Luther III et Rickard 2005), sortes de complexes polynucléaires, c'est-à-dire non centrés sur un atome en particulier (Cotton et al. 1999). D'autres affirment la non-existence des clusters et la présence d'un mélange de complexes dissous et de colloïdes de sulfures métalliques (Sukola et al. 2005). Dans les études les plus récentes (Rickard et Luther III 2006), la coexistence des différentes espèces est avancée avec un continuum passant des complexes aux précipités en passant par les clusters. Dans tous les cas, pour chaque métal associé aux sulfures, de nombreuses espèces semblent pouvoir se former (Rickard et Luther III 2006). Et pour un bon nombre de ces espèces, les constantes thermodynamiques ne sont pas encore connues.

Le soufre peut également être présent dans de nombreux composés organiques, sous différents degrés d'oxydation. Allant de molécules d'une dizaine d'atomes jusqu'aux acides humiques et fulviques (Peuravuori et Pihlaja 1999), il est difficile de faire une liste exhaustive de ces composés. Cependant, il est tout de même possible de les classer par fonctions (Figure 5) : thiols (RSH), thioether ou sulfures organiques (RSR), disulfures organiques (RSSR), polysulfures organiques (RS_x^-) sulfonium (R_3S^+), dioxyde de soufre (R_2SO), trioxyde de soufre (R_2SO_2), thiosulfates organiques ($RS_2O_3^-$), acides sulfoniques (RSO_2OH), organosulfates (RO_4S^-), thioamides [$(R_1)(R_2R_3N)C=S$], thiourées [$(R_1R_2N)(R_3R_4N)C=S$] ...

De nombreuses études ont été consacrées à la détection des ESR traces dans le milieu aquatique en utilisant plusieurs méthodes : la spectrophotométrie (Cline et Richards 1969), la chromatographie ionique (O'Reilly et al. 2001), la voltampérométrie (Luther III et al. 1985 ; Le Gall et van den Berg 1993 ; Al-Farawati et Van den Berg 1997 ; Rozan et al. 1999 ; Luther III et al. 2001 ; Laglera et Tovar-Sanchez) et plus spécifiquement pour les composés

organiques, après une première étape d'extraction, la GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) (Cozic et al. 2008), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Mullens et al. 1993), la RMN du ^{13}C (Barbarella et al. 1976) ou encore la spectrométrie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) (Huffman et al. 1995).

Quelle que soit la méthode d'analyse utilisée, l'instabilité de ces ESR nécessite un temps d'échantillonnage, de stockage et de prétraitement réduit au maximum afin de limiter toutes réactions d'oxydo-réduction. De plus, plusieurs des techniques susnommées ne sont pas suffisamment discriminatoires pour distinguer les différentes espèces soufrées présentes en milieu naturel. Le développement d'une technique en ligne de détermination de la spéciation du soufre réduit dans les eaux de surface semble alors pertinent. Dans la colonne d'eau où la concentration en oxygène dissous peut être importante, les concentrations en ESR sont généralement faibles, de l'ordre de la centaine de nM (Luther III et Tsamakis 1989 ; Le Gall et van den Berg 1993 ; Ciglonecki et Cosovic 1996 ; Al-Farawati et Van den Berg 1997). Etant la plus sensible des méthodes facilement déployables sur le terrain, la voltampérométrie semble donc être appropriée pour le suivi en ligne de ces espèces (*cf* II.4).

1.4. Dynamique des ETM dans les systèmes aquatiques

Le fonctionnement biogéochimique d'un système aquatique et particulièrement celui d'une rivière peut être fortement influencé par les cycles nyctéméraux, c'est-à-dire l'alternance jour/nuit (Figure 5). Premièrement, ces cycles journaliers sont quasi-systématiquement observés pour la température de l'eau, influencée par les radiations solaires, les échanges de chaleur avec l'atmosphère et les interactions avec la zone hyporhéique (zone sédimentaire saturée en eau en dessous et à côté du fond d'une rivière). Si ces dernières auront tendance à tamponner la température du milieu, les deux premières vont induire des cycles qui peuvent s'avérer relativement importants, particulièrement en été et pour des cours d'eau de faible profondeur. Ces cycles auront alors un impact sur, entre autres, le débit du cours d'eau par effet d'évaporation (Lundquist et Cayan 2002) et donc sur la conductivité du milieu (Constantz et al. 1994), la solubilité des précipitées et des gaz (Drysdale et al. 2003 ; de Montety et al. 2011), la sorption des métaux et métalloïdes (Fuller et Davis 1989 ; Shope et al. 2006), la toxicité des contaminants (Nimick et al. 2007) et la production primaire (Volkmar et al. 2011).

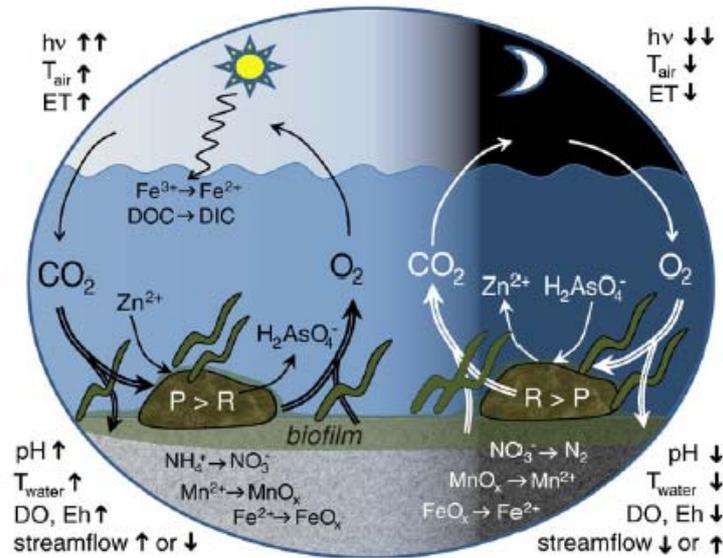
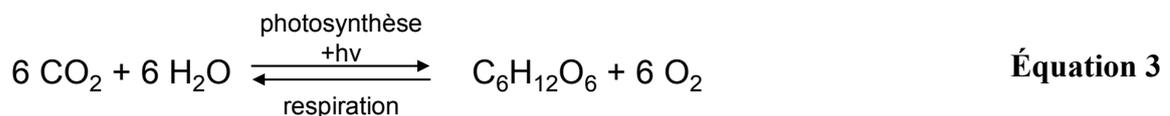


Figure 5 : Schéma des principaux phénomènes journaliers dans le milieu aquatique (Nimick et al. 2011). DIC : carbone inorganique dissous ; DOC : carbone organique dissous ; DO : O₂ dissous ; Eh : potentiel d'oxydo-réduction ; ET : évapo-transpiration ; hv : énergie lumineuse ; P : photosynthèse ; R : respiration ; H₂AsO₄⁻ : modèle d'oxoanion basé sur l'arsenic ; Zn²⁺ : modèle de cation métallique basé sur le zinc.

Les variations liées à la production primaire sont dues à l'alternance entre photosynthèse et respiration des macrophytes et du phytoplancton, modélisée dans l'équation 3 (Forget et al. 2009) :



On peut ainsi enregistrer des cycles journaliers du carbone organique dissous (Parker et al. 2010), du dioxygène dissous (Nimick et al. 2011) ainsi que du dioxyde de carbone dissous (Tobias et Böhlke 2011). Celui-ci, lors de sa solubilisation, va faire baisser le pH selon l'équation 4 :



Des cycles journaliers pour le pH peuvent alors être mis en évidence, avec des amplitudes plus ou moins grandes selon le pH initial et d'éventuelles espèces tampons. La Figure 6, tirée de Nimick et al. (2011), présente plusieurs suivis de valeurs du pH dans différentes rivières où des cycles journaliers sont observables ou non selon les conditions physico-chimiques. Ces cycles ont une amplitude pouvant aller jusqu'à environ 1 unité de pH dans le cas d'eaux peu tamponnées.

Le système tamponné par le carbonate de calcium et le gaz carbonique donne à l'équilibre un pH de 8,3. Cet équilibre se faisant entre une espèce solide et une espèce gazeuse, la cinétique peut être lente, expliquant ainsi les fortes variations de pH enregistrées. Dans les canaux du nord de la France, et notamment ceux étudiés dans le cadre de cette thèse, les valeurs de pH sont généralement comprises entre 8 et 9. C'est donc le système carbonate de calcium / acide carbonique qui contrôle l'acidité du milieu. On peut donc s'attendre à mesurer des cycles nycthémeraux avec des amplitudes de pH significatives.

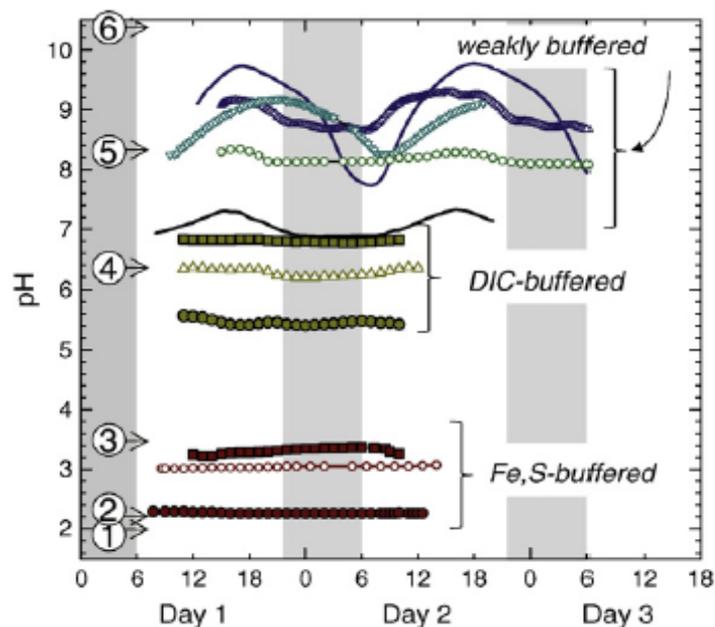


Figure 6 : Cycles journaliers du pH dans 11 rivières de caractéristiques différentes (d'après Nimick et al. 2011). Les différents systèmes tampons numérotés correspondent aux couples suivants : (1) $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$; (2) $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; (3) $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} / \text{Fe}(\text{OH})_2^+$; (4) $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$; (5) $\text{CaCO}_3(\text{s}) / \text{CO}_2(\text{g})$ en système ouvert (c'est-à-dire quand la pression partielle en gaz carbonique est considérée comme constante) ; (6) $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$.

L'observation de cycles journaliers pour les ETM a été également faite à de nombreuses reprises (Fuller et Davis 1989 ; Bourg et Bertin 1996 ; Brick et Moore 1996 ; Nimick et al. 2003 ; Jones et al. 2004 ; Gammons et al. 2005 ; Nimick et al. 2005 ; Parker et al. 2007). Cependant, leur interprétation est parfois complexe car plusieurs mécanismes synergiques et/ou antagonistes sont mis en jeu :

- des cycles de débit dus à la fonte des neiges ou à l'évapotranspiration pendant la journée entraînant la dilution ou la concentration cyclique des ETM (Brick et Moore 1996 ; Sullivan et al. 1998) ;

- l'alternance de l'oxydation-précipitation du manganèse favorisée dans la journée par le pH élevé et les radiations solaires et de la réduction-dissolution de ses oxydes favorisée la nuit lorsque l'oxygène dissous commence à manquer en raison de la respiration des organismes (particulièrement au voisinage du périphyton). Les ETM coprécipitent et/ou s'adsorbent alors facilement avec ces oxydes de manganèse la journée et sont libérés partiellement durant la nuit (Brick et Moore 1996 ; Scott et al. 2002) ;
- La photoréduction en journée des oxydes ferriques dans les cours d'eau relativement acides, produisant alors Fe(II) soluble et libérant les ETM initialement adsorbés ou coprécipités (McKnight et al. 1988 ; Sullivan et al. 1998). Ces réactions sont en opposition de phase avec ceux décrits précédemment et il n'est donc pas toujours évident de dresser sans ambiguïté le schéma réactionnel conduisant à ces variations journalières ;
- L'absorption métabolique des ETM en tant qu'oligoéléments par les macrophytes, le phytoplancton et les biofilms du lit de la rivière pendant la journée (Sloof et al. 1995). Pendant la nuit, la production primaire est stoppée, la dégradation de la matière organique est alors prédominante et va avoir tendance à libérer les ETM dans la colonne d'eau ;
- Des cycles de précipitation / dissolution de la calcite (qui coprécipite les ETM) favorisés par les changements de pH et de température (particulièrement au voisinage du périphyton) (Cicerone et al. 1999) ;
- Des cycles d'adsorption-désorption des ETM sur les particules en suspension et le lit de la rivière contrôlés par les cycles de température et/ou de pH. Cette hypothèse permet d'expliquer le comportement en opposition de phase des oxoanions (les espèces d'arsenic par exemple) et des cations métalliques. En effet, l'adsorption des cations sur les hydroxydes de fer est endothermique et est ainsi favorisée par l'augmentation de la température alors que celle des anions est exothermique et est donc préférentielle à basse température (Barrow 1992). De plus l'augmentation du pH entraîne une déprotonation de la surface adsorbante et donc le passage de la charge de surface vers des valeurs plus négatives. Cela favorise ainsi l'adsorption des cations métalliques et le relargage des anions précédemment adsorbés. Inversement, la diminution du pH entraîne l'adsorption des anions et le relargage des cations (Dzombak et Morel 1990).

Ainsi, de nombreux paramètres et schémas réactionnels peuvent contrôler la dynamique des ETM dissous dans les écosystèmes aquatiques. La proportion de leurs influences dépendra des spécificités du site étudié. La Figure 7 présente par exemple les variations de la spéciation du zinc et du plomb calculées à l'aide du logiciel Visual Minteq en fonction du pH. En plus des ions inorganiques présents naturellement dans les échantillons de la Deûle, 3 mg L⁻¹ de carbone organique dissous (en utilisant le modèle Nica-Donnan et en considérant que seuls des acides humiques sont présents dans la solution) et 1 mg L⁻¹ d'hydroxydes de fer (modèle HFO Dzombak et Morel) ont été ajoutés comme données d'entrée. Les résultats montrent clairement que pour certaines gammes de pH, des variations de 0.2 upH (comme celles observées lors de nos suivis) peuvent être en mesure de faire varier la fraction électrolabile des ETM. Ces cycles, souvent mal connus et parfois difficiles à interpréter, peuvent avoir des conséquences importantes dans l'étude de la géochimie des cours d'eau. Si ignorés, ils peuvent entraîner la modélisation inexacte de variations saisonnières, la mauvaise interprétation de tests d'exposition biologique ou des décisions peu efficaces dans la gestion du cours d'eau. Par exemple, Nimick et al. (2007) ont montré que la toxicité de métaux vis-à-vis de truites n'est pas fonction seulement de la concentration moyenne des métaux dissous mais aussi de ces cycles puisque ceux-ci peuvent, selon le système, atténuer ou augmenter l'assimilation des ETM par l'organisme. En effet, le faible pH nocturne conduit à de fortes concentrations en métaux libres mais, pourrait également empêcher l'adsorption de ces métaux au niveau des tissus branchiaux par effet de compétition.

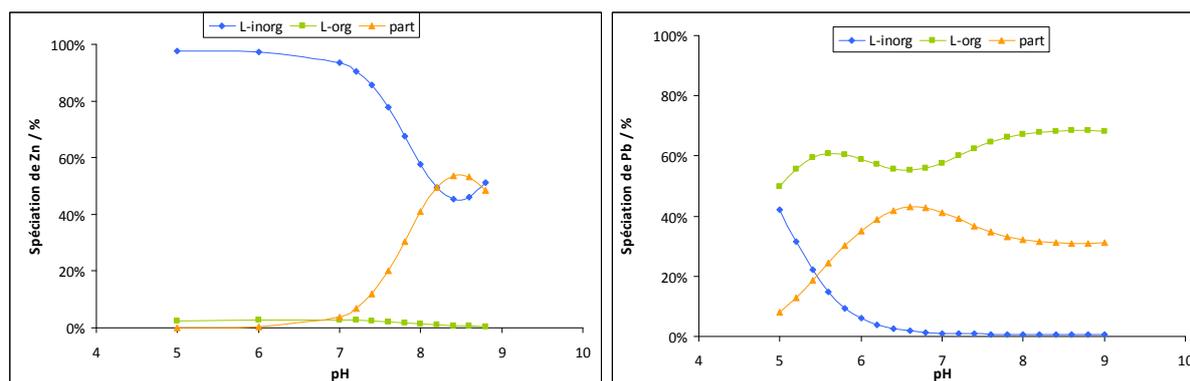


Figure 7 : pourcentages des différents types d'espèces de Zn et de Pb calculés à l'aide du logiciel Visual Minteq en fonction du pH. Abréviations : L-inorg : métal libre ou complexé avec des ligands inorganiques ; L-org : métal complexé par de la matière organique dissoute (modèle Nica-Donnan) ; part : métal adsorbé à la surface d'hydroxydes de fer (modèle HFO Dzombak et Morel).

2. Evaluation de l'impact des ETM sur le milieu naturel

2.1. Impact des ETM sur les organismes

2.1.1. Généralités

Une partie des métaux présents dans le milieu peut être absorbée et bioaccumulée par les organismes aquatiques conduisant à des effets toxiques chroniques ou aigus. Selon que l'élément considéré soit essentiel ou non, deux types de relations vont exister entre sa concentration et son effet sur la physiologie (Figure 8). Pour les oligo-éléments comme le zinc ou le cuivre, une concentration non nulle mais relativement faible est optimale pour le développement d'un organisme ; au-delà d'une certaine concentration il devient toxique. Pour les éléments non essentiels comme le plomb ou le cadmium, les effets sont néfastes quelle que soit la concentration.

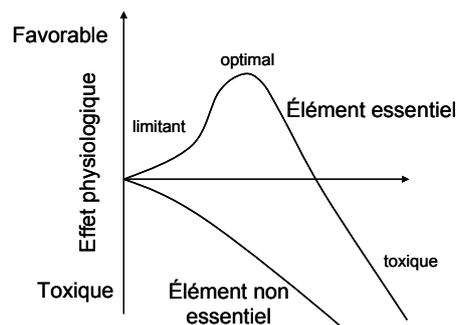


Figure 8 : Relation entre la concentration d'un élément et son effet physiologique (d'après Stumm et Morgan 1996).

Il est cependant important de distinguer deux types de métaux accumulés (donc non excrétés) par l'organisme : les métaux détoxifiés et stockés, et les métaux métaboliquement disponibles qui peuvent avoir un effet, bénéfique ou néfaste, sur l'organisme. Par exemple, pour le groupe des cirripedia, l'ensemble du zinc passant par l'organisme va être accumulé, et si 0,1 % va être biodisponible, les 99,9 % restant vont être stockés sous la forme détoxifiée du pyrophosphate de zinc (Rainbow 2002). La toxicité d'un métal pour un organisme ne va donc pas dépendre de la concentration totale en métal accumulé mais de la différence entre la vitesse d'accumulation du métal et la vitesse de détoxification et/ou d'excrétion (Rainbow 2007). Cette vitesse d'accumulation est très variable et dépend : (i) de l'organisme considéré et de son stade de développement, (ii) du métal considéré, (iii) de sa concentration dans le milieu et (iv) de sa spéciation (Worms et al. 2006).

De nombreux effets peuvent être observés après ou pendant une exposition aigüe ou chronique. Si certains sont évidents (morts des organismes, apparitions de malformations ou de tumeurs), d'autres nécessitent plus de temps pour être perceptibles : difficulté de reproduction, disparition d'espèces peu visibles... Ces effets peuvent être décelés au niveau génomique et protéomique, cellulaire (dégénérescence de membrane...), sur l'ensemble de l'organisme (difficultés à se mouvoir...), sur l'espèce (diminution du nombre d'individus...) ou sur l'écosystème (disparition de prédateurs et déséquilibre des groupes vivants) (Roubaty et Boeglin 2007).

2.1.2. Origine et toxicité des ETM étudiés

Dans le cadre de cette thèse, trois ETM ont particulièrement été étudiés. Il s'agit du cadmium, du plomb et du zinc. Avant de revenir plus en détails sur ces ETM et l'intérêt qu'ils présentent dans cette étude (*cf.* II.1), les sources, les origines ainsi que la toxicité de ces trois métaux sont présentées ci-après.

Plomb - Le plomb est présent naturellement dans l'environnement aquatique en raison de sa présence plus ou moins abondante dans les sols et roches mères non contaminés (fond géochimique). Les éruptions volcaniques ou feux de forêt peuvent également en être une source naturelle. Celles-ci sont tout de même relativement faibles en comparaison avec les apports anthropogéniques, principalement liés à la combustion historique des carburants (Véron et al. 1998), à l'industrie métallurgique et aux exploitations minières. Dans ce dernier cas, le plomb est principalement sous forme de minerais phosphatés [par exemple $Pb_5(PO_4)_3Cl$] et sulfurés (PbS), associé à la blende ZnS et à la pyrite FeS_2 . Il est également utilisé pour la fabrication de batteries plomb-acide et rentre dans la composition de certains verres, céramiques, plastiques, alliages et pigments.

Sa toxicité est due à sa facilité à se substituer à certains oligo-éléments, par exemple le calcium, le fer ou encore le zinc, dans la production de certaines enzymes (Kelada et al. 2001). Il peut ainsi bloquer la production de l'hème, principal transporteur du dioxygène dans l'organisme (Company et al. 2008).

Zinc – Le zinc n'est pas un élément rare dans l'environnement. Il est, après le fer, l'ETM le plus abondant chez les vertébrés et est le cofacteur (« molécule d'assistance ») de 10 % des protéines (Wood et al. 2012). Il est également introduit anthropogéniquement par les

exploitations minières et la combustion du charbon, est utilisé en tant que métal pour la galvanisation du fer et la production d'alliages et rentre dans la composition du caoutchouc, de peintures, de produits destinés à l'agriculture et autres produits chimiques.

Bien qu'étant un oligo-élément indispensable au développement cellulaire (il sert par exemple d'ion structurant des facteurs de transcription qui initient ou régule la transcription), le zinc peut rapidement devenir toxique. On observe par exemple pour l'espèce *Daphnia magna* une forte augmentation de la mortalité pour une concentration en Zn^{2+} de 340 ppb (Muysen et al. 2006). La compétition entre l'absorption de Ca^{2+} et Zn^{2+} entraînerait une forte carence en Ca^{2+} qui causerait, pour cette espèce, une inhibition de l'alimentation.

Cadmium - Le cadmium est un élément relativement rare dans l'environnement. Il y est principalement introduit, de manière anthropogénique, par les exploitations minières et l'industrie métallurgique puisqu'il est généralement associé aux minerais de Zn et de Pb. Mais l'agriculture au travers de la fabrication et l'utilisation d'engrais phosphatés peut également en être une source importante (Pan et al. 2010). Les batteries Ni/Cd, la combustion du charbon, certains pigments, alliages, plastiques et revêtements anti-corrosion sont également des sources possibles d'enrichissement du milieu naturel en cadmium et comme le plomb, il n'est pas reconnu comme un oligo-élément pour les organismes.

Comme les métaux précédents, sa toxicité dépend fortement de sa spéciation. La substitution de Ca^{2+} par Cd^{2+} dans les organismes rend la forme libre extrêmement toxique à de très faibles concentrations. Verboost et al. (1988) ont ainsi montré pour des truites arc-en-ciel *Salmo gairdneri* que le Cd inhibe le transport de l'ATPase, habituellement réalisé grâce au calcium. Cette classe d'enzymes permet l'hydrolyse ou la synthèse de l'adénosine-triphosphate (ATP), molécule utilisée par l'ensemble des organismes pour le stockage et le transport d'énergie.

2.2. Estimation de la qualité de l'eau par rapport aux ETM

Plusieurs normes ont été mises en place ces dernières décennies pour l'évaluation de la qualité de l'eau en fonction de paramètres physico-chimiques. La loi sur l'eau et des milieux aquatiques du 3 janvier 1992 a ainsi construit le Système d'Estimation de la Qualité des eaux (SEQ-Eau) divisible en trois volets pour l'appréciation de la qualité physico-chimique,

biologique et chimique. L'évaluation physico-chimique regroupe plus de 150 paramètres mesurables. Seize indicateurs appelés altérations sont alors définis, regroupant plusieurs paramètres ayant le même effet sur le milieu aquatique. On peut citer par exemple les matières organiques et oxydables (MOOX), les matières azotées hors nitrates (AZOT) et les nitrates (NITR), les matières phosphorées (PHOS), les particules en suspension (PAES), les micro-organismes (BACT), les pesticides (PEST), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) ou encore les micropolluants minéraux (MPMI). Les MPMI qui nous intéressent ici concernent les concentrations en antimoine, arsenic, baryum, bore, cadmium, chrome total, cuivre, cyanures libres, étain, mercure, nickel, plomb, sélénium et zinc. Pour chaque altération et selon l'usage de l'eau envisagée (aptitude à la biologie ou aptitude aux usages : eau potable, loisirs et sports aquatiques, irrigation, abreuvement ou aquaculture) une classe qualitative est déterminée par le paramètre le plus déclassant de l'altération. Le tableau 1 regroupe les limites de classes d'aptitudes à la biologie pour les trois métaux d'intérêt. Si l'impact de ces métaux est relativisé selon la dureté de l'eau (par compétition avec les ions Ca^{2+} ou Mg^{2+}), ces analyses restent réalisées sur des eaux brutes et ne prennent pas réellement en compte la spéciation de ces métaux.

Tableau 1 : Système d'Estimation de la Qualité des eaux (SEQ-Eau) : limites basses des classes d'aptitudes à la biologie pour Cd, Pb et Zn selon la dureté de l'eau (d, en degré français). Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour Cd, Pb et Zn : normes de bon état chimique (Cd et Pb) ou écologique (Zn) pour les eaux de surface intérieures.

	SEQ-Eau ($\mu\text{g/L}$)					NQE ($\mu\text{g/L}$)		
		Très bonne	Bonne	Moyenne	Médiocre		Moyenne Annuelle	Concentration Maximale Admissible
Cd	$d < 4$					$d < 4$	$\leq 0,08$	$\leq 0,45$
	$d < 5$	0,001	0,01	0,1	0,37	$4 < d < 5$	0,08	0,45
	$5 < d < 20$	0,004	0,04	0,37	1,3	$5 < d < 10$	0,09	0,6
	$d > 20$	0,009	0,09	0,85	3	$10 < d < 20$	0,15	0,9
						$d > 20$	0,25	1,5
Pb	$d < 5$	0,21	2,1	21	100		7,2	sans objet
	$5 < d < 20$	0,52	5,2	52	250			
	$d > 20$	1	10	100	500			
Zn	$d < 5$	0,23	2,3	23	52		7,8 + bruit de fond (estimé à 3)	sans objet
	$5 < d < 20$	0,43	4,3	43	98			
	$d > 20$	1,4	14	140	330			

Plus récemment, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 (directive 2000/60) a décrit la politique de gestion de l'eau de l'Union Européenne. Elle se fixe comme objectif la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles et souterraines en atteignant en 2015 le bon état des masses d'eau. Le bon état est atteint lorsque l'état chimique et l'état écologique sont bons.

L'état écologique est déterminé par la comparaison d'une masse d'eau avec un cours d'eau de référence selon des paramètres de qualité biologiques (présence de certains taxons indicateurs), des éléments de qualité physico-chimiques soutenant la biologie (température, transparence, oxygène dissous, nutriments) et des éléments de qualité hydromorphologiques. Le bon état chimique est obtenu par le respect de normes sur les concentrations de substances classées prioritaires. La directive du 16 décembre 2008 (directive 2008/105) fixe les Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour l'ensemble de ces substances prioritaires. Il faut noter que contrairement aux SEQ, ces normes sont définies à la fois sur la colonne d'eau et sur le compartiment sédimentaire. En ce qui concerne les métaux d'intérêt, seuls le cadmium et le plomb font partie des substances prioritaires et les NQE les concernant sont rassemblés dans le tableau 1. Le zinc fait seulement partie des substances spécifiques (indice de l'état écologique), dont la NQE n'est qu'à demi définie. En effet, une moyenne annuelle maximum de 7,8 ppb au dessus du bruit de fond a été fixée mais le bruit de fond est difficile à définir. Dans le bassin Artois Picardie, une estimation de 3 ppb a été donnée par Prygiel (2013) en se basant sur les données des campagnes de l'AEAP (Agence de l'Eau Artois-Picardie). Pour ces 3 métaux, l'atteinte du bon état correspond au niveau moyen défini par les SEQ. Les marges de sécurité (vis-à-vis d'une toxicité potentielle) pour les NQE sont en effet beaucoup plus réduites que pour les SEQ.

Dans le bassin versant Artois Picardie, la Figure 9 présente l'état physico-chimique des eaux de surface du réseau de surveillance. 17 % des eaux surveillées sont de mauvaise qualité et correspondent pour la plupart aux canaux et rivières du bassin industriel du Nord.

Pour les masses d'eau fortement modifiées (MEFM) comme ces canaux, le bon état écologique est très difficilement estimé. En effet, la comparaison avec une masse d'eau de référence tout aussi modifiée mais non contaminée n'est pas possible puisqu'une telle masse d'eau n'existe pas. De plus, les cours d'eau canalisés seront systématiquement déclassés au niveau des éléments de qualité hydromorphologiques de par leur structure. Des dérogations sont alors accordées pour ces MEFM, repoussant à 2027 l'atteinte du bon potentiel (et non pas du bon état) qui reste encore à définir.

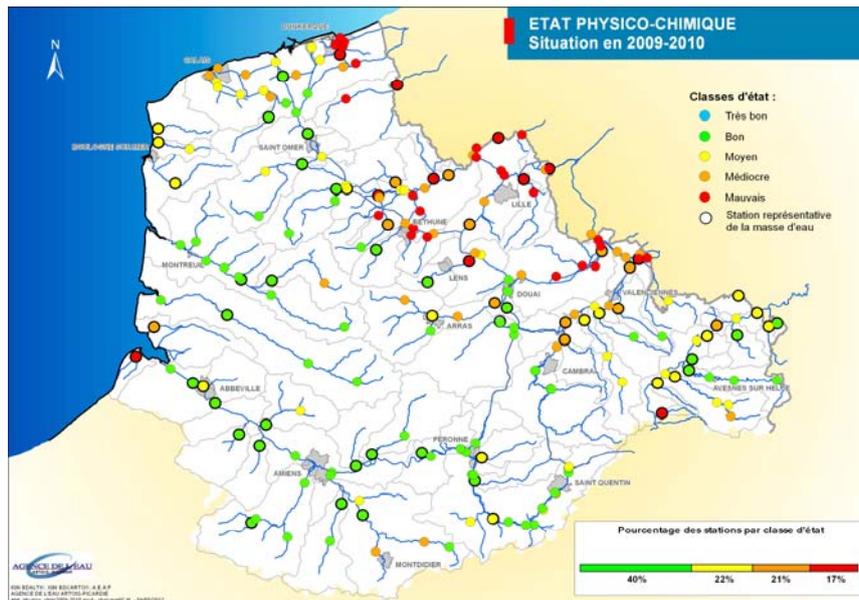


Figure 9 : Etat physico-chimique des eaux de surface du réseau de surveillance du bassin Artois Picardie en 2009-2010 (Agence de l'Eau Artois-Picardie 2012).

3. Généralités sur les techniques utilisées pour l'analyse des ETM

3.1. Spectroscopie atomique

L'analyse quantitative des ETM par spectroscopie atomique utilise les propriétés d'absorption et/ou d'émission de photons liées à l'état énergétique des électrons externes des atomes en phase gazeuse.

3.1.1. Absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur l'excitation des atomes par un rayonnement lumineux de longueur d'onde spécifique à l'analyte (Figure 10). Ce rayonnement peut être produit à l'aide d'une lampe à cathode creuse contenant l'élément à analyser. Comme une seule longueur d'onde sert à l'analyse, le détecteur est souvent constitué d'un photomultiplicateur qui se trouve en aval d'un spectromètre qui permet de sélectionner la longueur d'onde spécifique. Plus récemment, des spectromètres d'absorption atomiques ont été développés afin d'obtenir de véritables spectres d'absorption avec dans ce cas une source lumineuse constituée d'une lampe à arc au xénon comme source lumineuse (gamme de longueur d'onde : 190–900 nm) et d'un détecteur CCD (Coupled Charge Device).

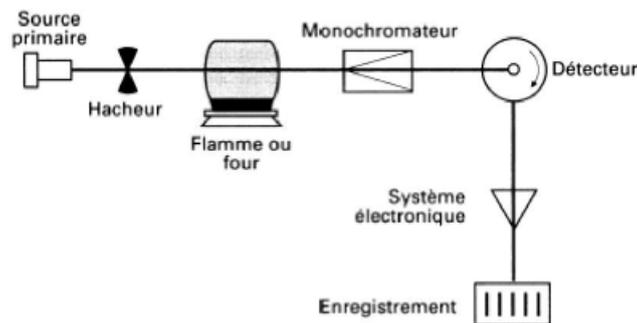


Figure 10 : Spectroscopie d'absorption atomique schématisée

Les techniques d'atomisation de l'échantillon sont la flamme (SAAF) ou le four (SAAET). Dans le premier cas, l'échantillon est tout d'abord nébulisé (création d'un aérosol) puis envoyé dans un brûleur avec un mélange de comburant et de combustible (typiquement air + acétylène pour une température de flamme d'environ 2400 °C). Dans le deuxième cas, quelques dizaines de μL d'échantillon sont placés dans un four graphite. Un programme électrothermique optimisé permet de s'affranchir au maximum de la matrice avant l'atomisation rapide de l'analyte vers 2000–3000 °C.

Si ces techniques sont parfois très performantes, elles sont néanmoins dans la très grande majorité des cas mono-élémentaires et soumises à de très nombreuses interférences spectrales et chimiques nécessitant des optimisations délicates. Il est ainsi nécessaire dans certains cas d'ajouter des tampons spectraux et/ou modificateurs ainsi que d'intégrer dans l'appareillage un module de correction des interférences spectrales, les deux les plus souvent utilisés étant la correction par la lampe au Deutérium et la correction par effet Zeeman (uniquement pour la SAAET).

3.1.2. Emission atomique

La spectroscopie d'émission atomique exploite le retour à un état de moindre énergie des électrons externes des atomes après une période d'excitation d'origine thermique. La quantité des radiations émises par cette désexcitation est alors proportionnelle à la concentration de l'analyte dans l'échantillon pour une certaine gamme de concentrations.

L'atomisation et l'excitation des électrons peuvent se faire dans une flamme comme précédemment mais la température est généralement trop basse pour l'analyse d'éléments autres que les alcalins et alcalino-terreux. Ainsi la flamme est remplacée par un plasma à couplage inductif (ICP), ou éventuellement un plasma généré par micro-onde (MIP), qui permet d'atteindre des températures de l'ordre de 8000 °C et donc d'augmenter très

significativement la densité d'atomes excités. L'évolution du nombre d'atomes excités en fonction de la température est en effet exponentielle. L'échantillon, préalablement nébulisé, est envoyé par un courant d'argon dans une torche où il est atomisé dans un plasma d'argon généré par une spire de cuivre qui induit un champ électromagnétique. L'échantillonnage des photons émis se fait soit radialement, soit axialement par rapport à la torche. Un spectromètre de haute résolution (réseau + prisme) permet de disperser l'ensemble du spectre émis et un détecteur CCD est souvent utilisé pour obtenir simultanément l'intensité des longueurs d'ondes sélectionnées.

La technique d'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy) est donc multi-élémentaire et nettement moins soumise à des interférences chimiques en raison des hautes températures dans le plasma. Les limites de détection sont toutefois généralement moins bonnes qu'en SAAET (voir Figure 11).

3.1.3. Générateur d'hydrures

Pour certains métaux et métalloïdes, il est possible de générer des hydrures métalliques, composés hautement volatiles, grâce à l'ajout de borohydrure de sodium en milieu acide. Leur évaporation permet ainsi de s'affranchir de la matrice et d'abaisser considérablement les limites de détection (voir Figure 11). Les hydrures étant instables, un chauffage vers 1000 °C suffit ensuite pour libérer l'atome dont les teneurs seront mesurées par absorption ou émission atomique. Enfin, dans le cas du mercure, la forme Hg^0 est volatile à température ambiante et le chauffage n'est donc pas nécessaire pour former un nuage atomique. La technique d'absorption ou de fluorescence par vapeur froide est alors privilégiée.

Les deux types de spectroscopie ainsi que les différentes méthodes d'atomisation permettent de détecter les ETM avec des ordres de grandeur de concentrations relativement différents. La Figure 11 présente les différentes plages de détection en concentration. Il est à noter que les concentrations indiquées sont approximatives et dépendent de l'élément analysé et de la matrice de l'échantillon. Les techniques d'analyse par génération d'hydrures et par absorption électrothermique permettent de détecter des concentrations inférieures à 0,01 µg/L avec une saturation du signal vers 1 µg/L. Dans l'ensemble, ces techniques seront donc complémentaires pour détecter les métaux traces mais aussi des métaux plus concentrés comme le fer ou l'aluminium ainsi que des éléments majeurs comme le sodium ou le calcium.

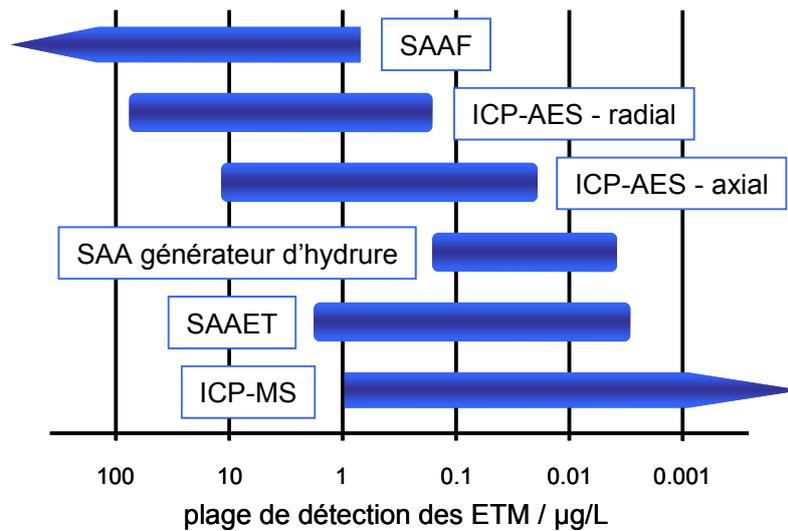


Figure 11 : Plage de détection des ETM pour différentes techniques spectroscopiques.

3.2. Spectroscopie de masse (MS)

La spectroscopie de masse est également une technique de dosage élémentaire qui va permettre de détecter des éléments traces à des concentrations encore plus faibles que les techniques de spectroscopie optique (jusqu'au ng L^{-1} , cf. Figure 11). Elle consiste, après avoir ionisé l'échantillon, à séparer les ions selon leur rapport masse sur charge (m/z). Dans le cas de dosages élémentaires, l'ICP est la technique d'ionisation la plus couramment utilisée. A environ 8000 °K l'échantillon est atomisé et partiellement ionisé. L'échantillonnage de ces ions dans le plasma se fait à l'aide d'une succession de deux cônes qui ont pour rôles principaux de refroidir les ions et de les introduire dans un vide poussé (Figure 12). Le faisceau d'ion est alors focalisé par un système de lentilles ioniques électrostatiques et envoyé vers le spectromètre.

Les ions sont ensuite séparés selon leur ratio m/z dans le spectromètre. Deux techniques sont classiquement utilisées :

- Le quadropôle est constitué de quatre électrodes cylindriques parallèles. Les ions sont envoyés entre les quatre cylindres qui vont être soumis à des potentiels évoluant à une certaine fréquence. Le choix de cette fréquence va induire la stabilité de la trajectoire de certains ions et l'évacuation des autres. Les ions du rapport m/z choisis sont ainsi conduits vers le détecteur. Cet analyseur de masse ne possède pas une haute

résolution de sorte que de nombreuses interférences peuvent fausser les mesures. Pour certains métaux, il est alors possible d'utiliser une chambre de collision.

- Il est également possible de réaliser une meilleure séparation avec un double secteur (ICP-MS haute résolution). Pour cela deux séparations sont réalisées en série. Tout d'abord, un secteur électromagnétique applique un champ magnétique perpendiculaire au faisceau d'ion afin de les dévier de leur trajectoire. Cette déviation est fonction du rapport m/z . Ensuite, un secteur électrostatique place le faisceau dans un champ de potentiel et permet la séparation des ions selon leur énergie cinétique. La très stricte sélection des ions permet donc une forte augmentation du pouvoir de résolution par rapport au quadripôle même si celle-ci se fait au détriment de la sensibilité.

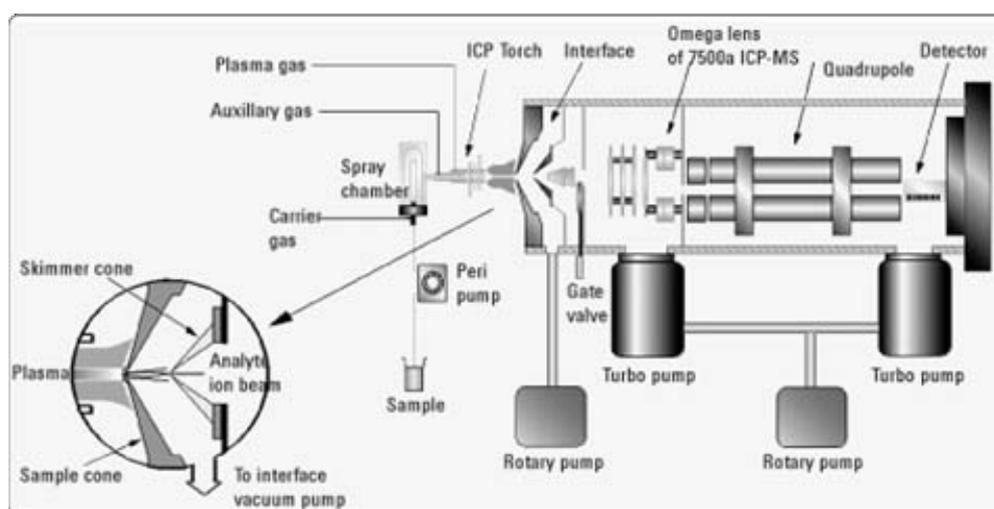


Figure 12 : Spectroscopie de masse avec plasma à couplage inductif.

Enfin, les ions sont détectés à l'aide d'un multiplicateur d'électron et la calibration de l'appareillage permet de remonter aux concentrations dans l'échantillon. Outre sa grande sensibilité, cette technique est également multi-élémentaire (mais fonctionne en mode séquentiel). D'un point de vue pratique, le manque de stabilité du spectromètre de masse oblige souvent l'opérateur à avoir recours à un étalon interne comme l'indium, le germanium ou le platine.

3.3. Voltampérométrie

3.3.1. Généralités sur les techniques électrochimiques

L'électrochimie est un ensemble de techniques exploitant les propriétés rédox de nombreuses espèces. Ces méthodes sont généralement connues depuis longtemps et pour certaines très utilisées (par exemple pour les mesures du pH, de l'oxygène dissous...). Cependant, en ce qui concerne le dosage des ETM, leur usage en routine reste marginal malgré de nombreux avantages : (i) limites de détection relativement basses, (ii) matériel relativement peu cher et faible consommation de produits et d'énergie pour le fonctionnement, (iii) appareillage généralement peu encombrant permettant des mesures sur le terrain voire *in situ* et (iv) ensemble de méthodes susceptibles d'apporter plus d'informations (spéciation) que la simple analyse élémentaire. En fait, les principales limitations viennent du fait que les techniques électrochimiques demande une formation très spécifique, que les méthodes sont souvent mono-élémentaires, que les durées d'analyses sont importantes (de l'ordre de la dizaine de minutes voire de l'heure par échantillon) et que très souvent, les outils spectroscopiques sont de toutes façon nécessaires pour obtenir des informations complémentaires sur la matrice de l'échantillon.

L'ensemble des techniques électrochimiques est présenté synthétiquement Figure 13. De manière générale, ces techniques se basent sur le contrôle du potentiel que l'on peut faire varier avec le temps et l'enregistrement de l'intensité (ou la charge) ou vice et versa. On parlera ainsi d'ampérométrie si l'on mesure une intensité, de coulométrie si l'on mesure la charge et de potentiométrie si l'on mesure un potentiel. Dans les sciences de l'environnement, 4 principales techniques sont généralement utilisées : il s'agit de la potentiométrie à courant nul, de l'ampérométrie à potentiel imposé, de la chronopotentiométrie et de la voltampérométrie.

L'**ampérométrie** est utilisée en routine pour la mesure de l'oxygène dissous et, dans une moindre mesure, de l'hydrogène sulfuré. Pour O₂, après sa diffusion à travers une membrane hydrophobe perméable aux gaz (généralement en téflon), il est réduit sur une cathode en Pt, Au ou Ag où un potentiel est imposé. Le courant induit par cette réduction est fonction du flux de l'oxygène à travers la membrane et donc de sa concentration dans l'échantillon.

Les deuxièmes sont constituées d'un métal (éventuellement recouvert d'un sel peu soluble de ce métal) pour mesurer les teneurs du cation métallique correspondant (ou de l'anion formant le sel peu soluble). A l'équilibre ($i = 0$), le couple rédox répond à la loi de Nernst et par mesure du potentiel de la solution, il est alors possible de remonter à la concentration de l'ion en solution. De nombreuses sondes mono-élémentaires utilisent cette méthode. Les chlorures peuvent par exemple être détectés avec une électrode d'argent sur laquelle est précipité du chlorure d'argent. Beaucoup d'autres applications de la potentiométrie par électrodes sélectives (ISE : Ion Selective Electrode) sont trouvées dans la littérature : Zn(II), Fe(III), Pb(II), Sn(II), Cr(VI), phosphates, sulfates, sulfures, nitrates, nitrites, cyanure, fluorures, ammonium (De Marco et al. 2007).

Les troisièmes sont des électrodes inattaquables qui se mettent à l'équilibre avec le potentiel de la solution. Par exemple, l'électrode de platine est souvent utilisée pour mesurer le potentiel rédox dans les eaux de surface et interstitielles.

Cependant, ces trois types d'électrodes sont sensibles uniquement dans des conditions d'utilisation très particulières et souffrent de nombreuses interférences. Ainsi, malgré un concept très prometteur, ces électrodes sont peu utilisées pour les mesures de concentrations en ETM.

La **chronopotentiométrie** (CP) consiste à forcer une réaction rédox à l'électrode de travail, soit par l'ajout d'un réactif, soit en appliquant un courant non nul dans le circuit, et de suivre l'évolution du potentiel de la solution en fonction du temps. En traçant $E = f(t)$, des vagues de potentiel sont alors enregistrées et correspondent aux différentes espèces rédox qui réagissent les unes après les autres. Pour une meilleure lisibilité des courbes, c'est souvent la courbe $dt/dE = f(E)$ qui est tracée et dans ce cas, la réaction d'une espèce est signalée par un pic (Figure 14). Pour des analytes dont la concentration est faible, il est possible de commencer par une étape d'accumulation à l'électrode et on parle alors de chronopotentiométrie en redissolution (Stripping Chronopotentiometry – SCP). Serrano et al. (2007) ont recensé dans la littérature des méthodes de dosage par SCP pour de nombreux éléments: Cu, Cd, Pb, Zn

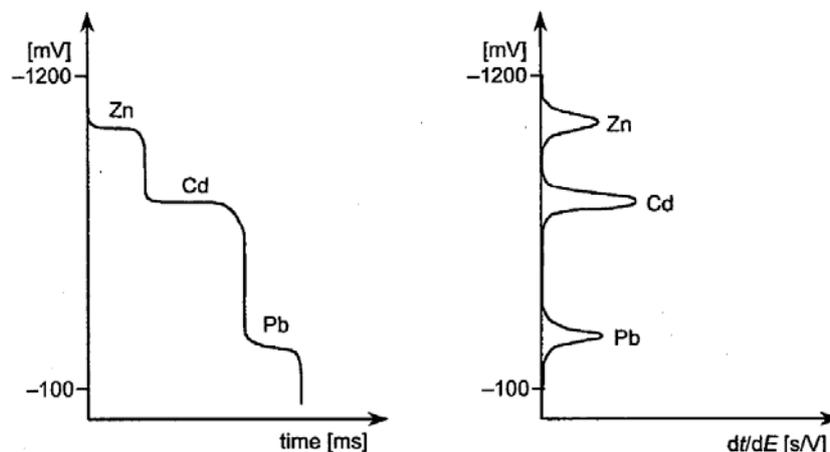


Figure 14 : Chronopotentiogramme en redissolution anodique d'une solution contenant Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} réalisé à l'aide d'une goutte de mercure stationnaire. a) scan brut $[E=f(t)]$ et b) scan traité $[E=f(dt/dE)]$.

Mn, Hg, Se, As, Sb, Ti, Fe, Ni et Co. Plus récemment, Aumond et al. (2012) ont réussi à mesurer des teneurs sulfures avec une bonne limite de détection par SCP sur une microélectrode d'or et ont pu appliquer cette méthode *in situ*.

Enfin, au cours de cette thèse, il est apparu que la technique la plus appropriée pour mesurer en ligne les éléments traces métalliques et les espèces sulfurées réduites était la **voltampérométrie**.

3.3.2. Principe de la voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à mesurer le courant résultant de l'oxydation ou de la réduction d'espèces électroactives sous l'effet d'une variation contrôlée de potentiel à une électrode de travail. Elle permet la mesure de nombreux métaux de transition et métalloïdes à l'état de traces — Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Co, Mn, As, Hg, Fe, Sb... (Pesavento et al. 2009 ; Salaün et al. 2011) — ainsi que de diverses espèces comme certaines molécules contenant des fonctions sulfurées, les iodures, les bromures, certains nutriments (phosphates et sulfates)... Dans la majorité des cas, il est nécessaire d'ajouter des réactifs à la solution avant le dosage qui est souvent mono-élémentaire. Certaines procédures peuvent néanmoins permettre le dosage de plusieurs espèces, par exemple Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} (Locatelli et Torsi 2000) ou I^- , Cl^- et Br^- (Parham et Zargar 2002). Notons également que les procédures doivent être adaptées selon l'électrode de travail choisie.

Un des grands avantages de cette technique réside dans sa capacité à réaliser des études de spéciation. Par exemple, la voltampérométrie appliquée à des eaux naturelles va permettre de détecter les espèces métalliques selon des critères d'électrolabilité. Vont ainsi être pris en compte dans les mesures pour les échantillons non acidifiés les espèces pouvant diffuser jusqu'à l'électrode et pouvant y échanger des électrons aux potentiels imposés, c'est-à-dire les métaux hydratés, les complexes inorganiques et certains complexes organiques. En milieu acide et éventuellement avec un traitement par rayonnement UV, les métaux initialement liés à la matière organique, adsorbés sur les colloïdes et sur la matière en suspension ainsi que présents dans des colloïdes et particules solubles en milieu acide seront alors ajoutés à la mesure. Les résultats obtenus ont cependant l'inconvénient de dépendre du choix des valeurs de certains paramètres des procédures utilisées (notamment du potentiel de dépôt), de sorte que l'absence de procédures voltammétriques normalisées entraîne la multiplication des méthodes et la difficile comparaison des résultats d'une étude à l'autre.

Le montage voltampérométrique classique se base sur un système à trois électrodes utilisées dans la configuration indiquée Figure 15. L'électrode de travail permet de suivre les réactions électrochimiques des espèces électroactives étudiées d'après son potentiel et l'intensité qui la traverse. L'électrode de référence (classiquement une électrode Hg/Hg₂Cl₂, [KCl]_{sat} ou une électrode Ag/AgCl, [KCl] = 3M) a un potentiel constant et permet ainsi de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à cette référence. Mais étant donné que l'électrode de référence n'est pas idéalement non polarisable, le passage d'un courant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail va faire varier légèrement le potentiel de l'électrode de référence. Par ailleurs, comme il existe une résistance entre ces deux électrodes, le passage d'un courant y ajoute une différence de potentiel variable supplémentaire appelée chute ohmique. Ainsi une troisième électrode appelée contre-électrode ou électrode auxiliaire (généralement un fil de platine) est utilisée et va former un second circuit pour permettre le passage du courant entre l'électrode de travail et cette contre électrode. L'électrode de référence ne sera donc utilisée que pour la mesure du potentiel à l'électrode de travail.

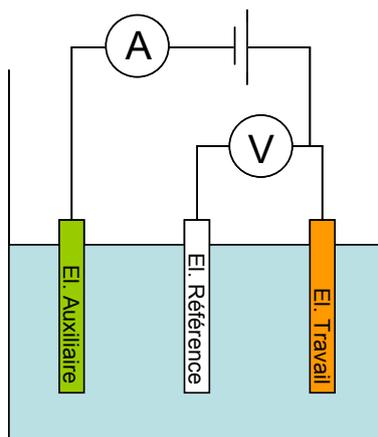


Figure 15 : Schéma de montage simplifié d'une cellule voltampérométrique.

Le système est généralement doté d'un système d'agitation, la plupart du temps un barreau rotatif. Sur certains systèmes, l'électrode de travail est montée directement sur le système de rotation pour améliorer l'agitation au voisinage de l'électrode et on parle alors d'électrode tournante (par exemple Lourião-Cabana et al. 2011a). Depuis quelques années, l'agitation par vibration de l'électrode et/ou de la solution se développe (par exemple Gibbon-Walsh et al. 2010). L'utilisation d'ultrasons est également possible (Banks et Compton 2003). Certains montages en ligne exploitent le flux de l'eau à analyser comme agitation. Il existe même des électrodes poreuses au travers desquelles l'échantillon circule (Feier et al. 2012).

Enfin, un système permettant la purge de la solution avec de l'azote complète généralement l'appareillage. En effet, l'oxygène est détecté avec de nombreuses électrodes de travail. Si la mesure de sa concentration est parfois utile, il va constituer une interférence pour le reste des analyses, notamment pour celles des métaux.

3.3.3. Electrodes de travail

Classiquement, l'électrode à goutte de mercure stationnaire (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE) est utilisée en routine pour la détection des métaux traces et ultra-traces car elle possède des qualités encore inégalées : forte surtension pour la réduction des protons en hydrogène (donc une fenêtre de mesure pouvant aller à des potentiels assez négatifs), surface très reproductible, facilement renouvelable et parfaitement lisse. Cependant, la fenêtre analytique est relativement limitée anodiquement et la toxicité du mercure limite son utilisation, notamment sur le terrain.

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux sont donc menés pour trouver des matériaux alternatifs permettant d'obtenir des sensibilités comparables à celles du mercure. Le Galinstan (un alliage de gallium, d'indium et d'étain) a par exemple été mis au point dans le but de recréer une électrode liquide renouvelable similaire au mercure (Surmann et Zeyat 2005). Malheureusement, ses caractéristiques électrochimiques n'ont pas été à la hauteur du mercure et peu de développements analytiques ont été réalisés avec cette électrode.

Hormis cette électrode, la plupart des recherches se concentrent sur des électrodes solides classables en plusieurs catégories. Tout d'abord, les macroélectrodes. Elles comprennent des électrodes métalliques, par exemple en or ou en platine. Selon les applications, des électrodes en cuivre, nickel, en argent (Wang 2006) ou en alliages (Mikkelsen et al. 2008) ont été également développées. Des électrodes à film de bismuth ont été considérées comme une bonne alternative aux films de mercure (Wang et al. 2000). Mikkelsen et Schröder (2003) ont développé une électrode en amalgame d'argent afin de retrouver les propriétés électrochimiques du mercure sans pour autant être une source de contamination lors d'analyses sur le terrain.

Les électrodes à base de carbone présentent également des propriétés intéressantes : réactivité chimique faible entraînant une fenêtre de potentiel relativement large, faible courant dû à l'électrode, faible coût. De nombreuses formes sont exploitées : carbone vitreux (Van der Linden et Dieker 1980), pâte de carbone (Liu et Song 2005), fibre de carbone (Edmonds 1985), diamant dopé (Compton et al. 2003)...

Les microélectrodes ont été également très développées ces dernières années. Le terme correspond aux électrodes dont au moins une des dimensions est inférieure à 25 μm (Wang 2006). Cette petite taille présente plusieurs avantages. Le faible courant traversant ces électrodes permet de travailler dans des solutions très résistives sans ajout d'électrolyte et de ne plus utiliser de contre-électrode. Par ailleurs, la surface de l'électrode étant réduite, le courant capacitif à l'électrode est également réduit et avec une surface inférieure à l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de diffusion, la diffusion de l'analyte vers l'électrode ne se fait plus de manière radiale mais sphérique. Cela implique un flux massique plus important et donc une densité de courant faradique accrue. Le rapport signal/bruit de fond s'en trouve alors grandement amélioré, à condition que les courants parasites soient éliminés en ayant généralement recours à l'utilisation d'une cage de Faraday.

Il existe plusieurs géométries pour les microélectrodes : microdisque, microfil, microsphère, microbande, réseaux... Ces formes sont à combiner avec les différents matériaux existant :

Au, Ag, Pt, Ir, Bi... Garnier et al. (2006) ont développé un microdisque d'or de 25 μm de diamètre permettant la mesure de Cd, Cu, Mn, Pb et Zn pour des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Des électrodes de type microfil ont été mises au point par Billon et Van den Berg (2004) pour la mesure du plomb dans l'eau de mer. Elles ont ensuite servi à la détermination de la spéciation de l'arsenic (Salaün et al. 2007 ; Gibbon-Walsh et al. 2010) puis du cuivre et du mercure (Alves et al. 2011). Un système très performant a également été mis en place par Tercier-Waeber et al. (2000 ; 2009) : l'électrode de travail, composée d'un réseau de microdisques d'iridium sur lesquels a été déposé du mercure et protégé par un gel (GIME : Gel Integrated Micro-Electrode), a permis la détection du cadmium, du plomb et du cuivre dans un système de mesure *in situ*. Enfin, des études ont été menées sur le développement des nanoélectrodes (Riu et al. 2006) et nanoélectrodes en réseau (Compton et al. 2008). Plus que la miniaturisation, de nouvelles propriétés électrochimiques sont ainsi recherchées puisque, avec cette taille, la diffusion à l'électrode pourrait être complètement modifiée.

Par ailleurs, les macro et micro-électrodes peuvent être volontairement modifiées afin de changer certaines caractéristiques électrochimiques : fenêtre analytique de potentiel, réactivité de la surface, réactivité du matériau avec l'analyte... Par exemple, Bruland et al. (1985) ont réalisé des dépôts de mercure sur une électrode de carbone vitreux et détectent les mêmes métaux qu'avec une HMDE. Hutton et al. (2006) ont réalisé des dépôts de bismuth sur du carbone vitreux et réussissent à détecter Co, Ni et Sn. Enfin, très récemment, Anandhakumar et al. (2013) ont réalisé des mesures de concentration en cadmium au moyen d'une électrode de carbone vitreux sur laquelle a été déposé un film d'indium.

3.3.4. Voltampérométrie par redissolution

Il existe différentes manières de faire varier le potentiel pour enregistrer la réponse en courant du système à analyser. La voltampérométrie simple consiste à faire varier le potentiel selon une des rampes décrites en II.3.3.5 et à observer l'oxydation ou la réduction directe des espèces rédox de la solution. Cette technique est toutefois relativement peu sensible avec une limite de détection au mieux de 10^{-8} M pour une rampe à impulsions carrées (Buffle et Tercier-Waeber 2005).

Pour améliorer la sensibilité, une étape d'accumulation de l'analyte est donc réalisée préalablement. On parle alors de voltampérométrie par redissolution. Selon l'espèce à

analyser, cette accumulation va se faire à des potentiels négatifs ou positifs. Afin d'illustrer les différentes étapes de cette technique, l'exemple d'une accumulation à des potentiels négatifs suivie d'une rampe vers les potentiels positifs a été choisi.

La voltampérométrie à redissolution anodique (ASV : Anodic Stripping Voltammetry) est basée sur quatre grandes étapes (Figure 16) ici décrite dans le cas de la détection d'un cation métallique Me^{n+} :

- A : phase de conditionnement de l'électrode (non nécessaire dans le cas d'une HMDE puisqu'elle est renouvelée à chaque mesure) permettant de nettoyer l'électrode d'éventuelles traces restantes de l'analyte après la mesure précédente et/ou d'espèces adsorbées à la surface (matière organique ou tensioactifs par exemple).
- B : phase d'accumulation : l'électrode de travail est soumise à un potentiel suffisamment négatif pour que Me^{n+} y soit réduit. Me est alors déposé sur l'électrode par adsorption ou dans l'électrode (cas des amalgames). Plus cette étape est longue, plus le métal va être préconcentré à l'électrode de travail et plus la limite de détection sera basse (à condition que la capacité maximale de l'électrode ne soit pas atteinte). Pour les macroélectrodes, la solution est agitée pour diminuer au maximum la couche de diffusion limite et ainsi rendre l'accumulation la plus efficace possible.
- C : Période de repos au cours de laquelle l'agitation est arrêtée pour permettre l'homogénéisation du dépôt à l'électrode et le retour de la solution au repos.
- D : phase de redissolution où le potentiel remonte progressivement vers des valeurs plus positives par imposition d'une rampe (cf. I.3.3.5). Dans une zone de potentiels spécifiques liés aux propriétés rédox du couple, à l'électrode et à son environnement, le métal accumulé sur l'électrode se réoxyde et est redissous sous sa forme cationique. Les électrons libérés lors de cette réaction vont être à l'origine du courant faradique qui sera ensuite exploité pour déduire les concentrations du cation métallique dans l'échantillon.

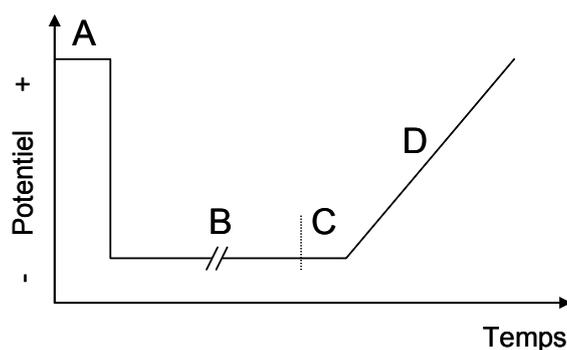


Figure 16 : Potentiels appliqués lors des quatre étapes en voltampérométrie par redissolution anodique.

Sur le même principe, il est possible de réaliser des mesures par voltampérométrie en redissolution cathodique (Cathodic Stripping Voltammetry ou CSV) avec des espèces qui précipiteront ou s'adsorberont sur l'électrode dans leur état oxydé. L'accumulation se fait alors à des potentiels relativement positifs et la rampe de redissolution se dirige vers les potentiels négatifs. Cette technique est notamment utilisée pour la détection des espèces sulfurées réduites, des halogénures (Cl^- , Br^- , I^-) ainsi que des cations et oxoanions métalliques qui ne se déposent pas et/ou ne se réoxydent pas facilement à l'électrode. On a dans ce cas recours à l'utilisation de ligands qui permettent d'adsorber l'espèce à l'électrode sous sa forme généralement oxydée avant de procéder à sa réduction. Cette technique appelée voltampérométrie par redissolution cathodique d'espèces adsorbées (Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry - AdCSV) sert par exemple à doser Fe^{3+} (Ghoneim 2010), Cu^{2+} (Biscombe et al. 2004) Co^{2+} (Economou et Fielden 1998), Ni^{2+} (Aouarram et al. 2010) et As(III) (De Carvalho et al. 2006 ; Gibbon-Walsh et al. 2010) à l'état de traces.

3.3.5. Rampes de potentiel

Lors de la phase de redissolution, plusieurs rampes de potentiel peuvent être utilisées pour obtenir des sensibilités et des informations différentes.

Balayage linéaire (LS : Linear Sweep) — Il consiste à imposer une rampe de potentiel « en escalier » en fonction du temps (Figure 17.a) et à suivre la réduction ou l'oxydation directe des éléments à analyser. Même avec une préconcentration de l'analyte à l'électrode de travail, cette technique n'est pas très sensible et de nouvelles rampes plus performantes ont été développées afin d'augmenter le signal faradique et de diminuer le courant capacitif. Il faut

tout de même noter qu'en faisant varier le potentiel dans le sens inverse après la première rampe, il est possible d'observer la réaction inverse (voltampérométrie cyclique). On peut ainsi mettre en évidence la réversibilité ou non du système étudié, par exemple lors d'études préliminaires sur des systèmes redox complexes (Gibbon-Walsh et al. 2010).

Balayage à impulsions différentielles (DP : Differential Pulse) — Ce balayage est composé d'une rampe de potentiel linéaire (avec un incrément de l'ordre du mV) sur laquelle on surimpose des impulsions de quelques dizaines de mV (Figure 17.b). Une première mesure de courant est enregistrée juste avant l'impulsion et une seconde en fin d'impulsion. La différence de ces deux mesures permet d'obtenir un signal où le bruit de fond est quasiment éliminé. De plus, la durée des impulsions étant relativement longue (environ 25 ms), le courant capacitif résiduel en fin d'impulsion peut être négligé (Bard et Faulkner 2001).

Balayage à impulsions carrées (SW : Square-Wave) — Ce balayage est basé sur un signal en créneau de fréquence élevée (~50 Hz) dont l'amplitude est du même ordre de grandeur que celle utilisée pour les impulsions différentielles (Figure 17.c). Les mesures sont prises juste avant chaque changement de potentiel permettant ainsi de limiter la part du courant capacitif. Elle permet également d'obtenir une courbe avec les réactions d'oxydation (i_f) et une autre avec les réactions de réduction (i_r) permettant de mettre en évidence une éventuelle réversibilité du système électrochimique étudié. Par différence ($i_f - i_r$), une courbe globale similaire en allure à celle obtenue par impulsions différentielles est enregistrée (Bard et Faulkner 2001).

L'avantage principal de la SW est sa rapidité (ordre de grandeur de la vitesse de balayage de 500 mV/s pour la SW contre 5 mV/s pour la DP), même si en contrepartie, l'augmentation du bruit de fond est significative. On note également une augmentation du courant faradique liée à la vitesse de balayage et au traitement de la mesure dans le cas des systèmes réversibles. En effet, le courant d'oxydation d'une espèce et son courant de réduction sont de signes opposés et vont donc s'ajouter lors de la soustraction des deux signaux.

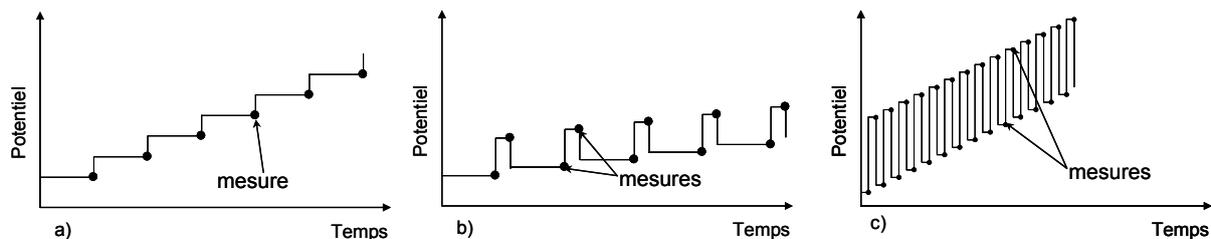


Figure 17 : Allure des rampes de potentiel : a) linéaire, b) à impulsions différentielles et c) à impulsions carrées.

3.3.6. Pseudopolarographie

La pseudopolarographie est une technique d'étude de la spéciation des ETM développée dans les années 1970. Elle a été mise au point et théorisée entre autres par Omanović et Branica (2003 ; 2004). Elle consiste à réaliser sur le même échantillon une série de voltampérogrammes en ASV en faisant varier le potentiel d'accumulation (Figure 18.a). La courbe finale est construite à partir des hauteurs des pics de courant obtenus en ASV pour un analyte donné en ordonnée en fonction du potentiel d'accumulation en abscisse (Figure 18.b). Sa forme, similaire à un polarogramme, a inspiré le nom à la technique.

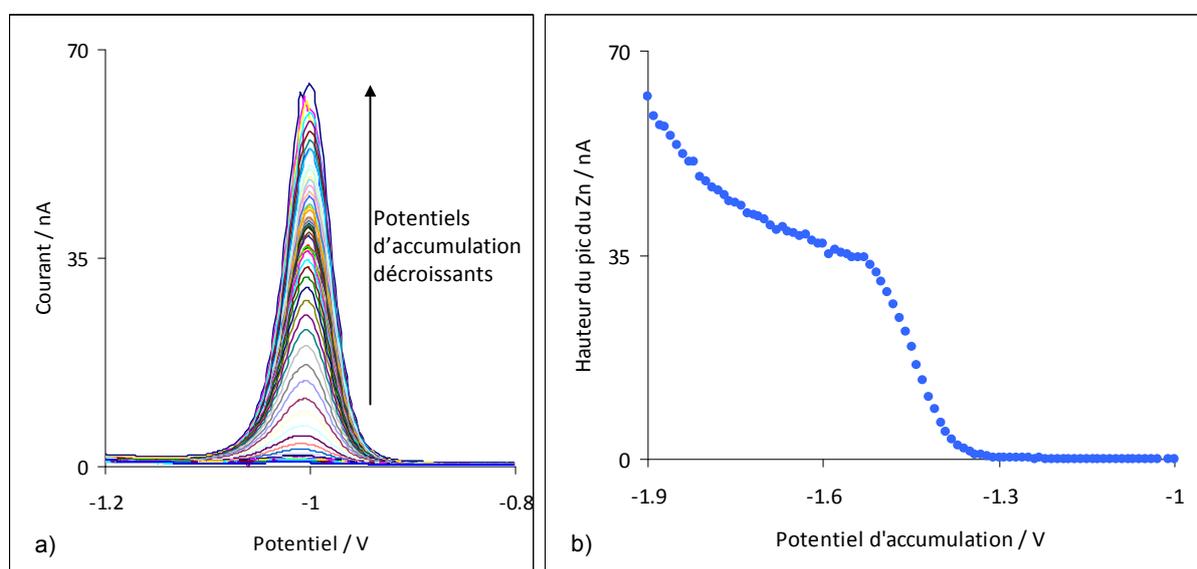


Figure 18 : a) Voltampérogrammes de Zn en SWASV réalisés avec une électrode à goutte de mercure stationnaire dans échantillon de la Deûle à pH naturel pour des potentiels d'accumulation compris entre -1,9 et -1 V (vs. Ag/AgCl KCl 3M) (300 s de dépôt) et b) : pseudopolarogramme associé à ces mesures.

La Figure 18 présente un exemple de pseudopolarographie du zinc dans un échantillon naturel (données personnelles). Des voltampéramogrammes ont été réalisés en SWASV avec des potentiels de dépôts variant entre -1 et -1,9 V (pas de 10 mV) et la hauteur des pics a été tracée en fonction du potentiel de dépôt. En allant vers les potentiels de dépôt négatifs, une augmentation de la hauteur du pic du Zn est observable (1 vague puis une augmentation régulière), due à une multiplication des espèces détectées aux potentiels les plus négatifs. Cela s'explique par le fait qu'en appliquant des potentiels très négatifs, l'énergie des électrons à l'électrode est plus importante et qu'ils vont permettre de réduire des espèces relativement plus stables. Le positionnement de la vague est ainsi fixé par les constantes de complexation des espèces qui se dissocient à l'électrode, mais peut-être également, selon certaines équipes, par les coefficients de diffusion des espèces complexées (Town et Van Leeuwen 2003).

Plus qu'une simple augmentation de la hauteur de pic, on peut bien souvent enregistrer une vague, comme à $E_{\text{dep}} = -1,5$ V sur la Figure 18.b. Cela correspond à une espèce ou à un ensemble d'espèces réagissant de manière identique en quantité importante. Pour certains pseudopolarogrammes constitué uniquement de vagues, il est ainsi possible de classer le métal électrolabile en plusieurs catégories. La première vague correspond généralement au métal libre et au métal faiblement complexé par des ligands inorganiques (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- ...) et des faibles ligands organiques et les suivantes à différents complexes organiques plus stables (par exemple Nicolau et al. 2008).

Cette méthode permet donc d'avoir une vision plus détaillée de la spéciation des ETM. Elle permet également, au début de l'étude d'un nouveau site, de savoir à quel potentiel de dépôt se placer pour avoir une mesure optimisée.

4. Conclusion

Le comportement et le devenir des éléments traces métalliques dans les écosystèmes aquatiques est complexe car il dépend de plusieurs compartiments (principalement l'atmosphère, la colonne d'eau et le sédiment), chacun évoluant dans le temps et dans l'espace. La vision actuelle vis-à-vis des ETM est encore généralement trop statique avec de nombreuses études de spéciation sur un ou quelques échantillons, analyses ne pouvant donner des informations pertinentes sur la dynamique des métaux dans des systèmes ouverts qui ne sont, dans la plupart des cas, ni à l'équilibre ni dans un état stationnaire. Par exemple, la spéciation des ETM en phase liquide dans la colonne d'eau est fonction de la compétition entre plusieurs ligands inorganiques (carbonates, chlorures, sulfates...), organique (acides humiques ou fulviques...) et la fraction colloïdale, compétition influencée par de nombreux paramètres physico-chimiques tels que le pH, le potentiel rédox, la température... Les cycles nyctéméraux physiques, chimiques et biologiques sont au moins en partie à l'origine des variations de ces paramètres modifiant ainsi continuellement la spéciation des ETM dans les milieux aquatiques.

Dans les masses d'eau peu profondes, le compartiment sédimentaire joue également un rôle important sur le devenir des ETM car l'interface eau-sédiment est le siège d'échanges de contaminants. De manière générale, le compartiment sédimentaire accumule les contaminants associés aux particules et peut donc être considéré comme un compartiment accumulateur. Cependant, au cours des mécanismes de la diagenèse précoce qui ont lieu juste sous l'interface, la dégradation bactérienne de la matière organique grâce aux différents oxydants présents dans le milieu, a tendance à libérer les ETM de phases porteuses comme les (hydr)oxydes de fer et de manganèse ou la matière organique biodégradable. En l'absence de sulfures, une partie des ETM pourra alors diffuser vers la colonne d'eau et le sédiment se comportera comme une source de contaminants pour la colonne d'eau. Par ailleurs, les sédiments de surface dans les rivières naviguées (cas de cette présente thèse) sont journalièrement remis en suspension générant des flux particuliers importants entre le sédiment et la colonne d'eau, ce qui pourra libérer ou piéger des contaminants selon les conditions physico-chimique et chimique du milieu et des particules. Le comportement des ETM dans ces systèmes est donc complexe et un suivi haute fréquence s'avère nécessaire pour mieux comprendre l'ensemble de ces échanges au cours du temps.

De nombreuses méthodes ont été développées pour l'analyse des ETM et de leur spéciation en milieu aqueux. Les méthodes de spectroscopie atomique ou de masse permettent la détection élémentaire de nombreux éléments, souvent de manière simultanée, avec des détections limites relativement basses (parfois jusqu'au ppt). Cependant, les appareillages sont difficilement utilisables *in situ* ou même en ligne et ne permettent donc pas l'observation des phénomènes transitoires précédemment décrits. L'électrochimie regroupe un ensemble de techniques qui exploitent les propriétés redox des espèces à analyser. L'appareillage se réduit à un potentiostat-galvanostat, une cellule comportant des électrodes et un ordinateur. Moyennant le développement d'un système de mesure automatique (incluant des pompes et des burettes pour l'ajout éventuel de réactifs) et l'optimisation des procédures électrochimiques (concernant ici la voltampérométrie par redissolution), cette technique semble répondre parfaitement aux principaux critères qu'exige le suivi en ligne : installation facile et compacte, besoin énergétique et coût de fonctionnement faibles et autonomie importante. De plus, par ajout de réactifs et modification des procédures, cette technique permet de réaliser partiellement la spéciation des ETM dans les échantillons. L'objet du chapitre II est donc de présenter dans un premier temps le développement de la station de mesure réalisée pendant cette thèse en partenariat avec l'Institut Ruđer Bošković (Zagreb, Croatie). Ensuite, seront présentées en détail les procédures voltampérométriques permettant de mesurer automatiquement sur un même échantillon plusieurs concentrations d'ETM. Enfin, un travail prospectif sur la spéciation des espèces soufrées réduites en ligne dans la colonne d'eau de la Deûle par voltampérométrie sera décrit. Une application sur le terrain permettra de montrer la faisabilité d'un tel suivi en ligne et l'intérêt de suivre ces espèces qui peuvent interagir avec les ETM dissous.

Chapitre II : Stratégies et développements analytiques pour le suivi des masses d'eau en continu

Chapitre II : Stratégies et développements analytiques pour le suivi des masses d'eau en continu

L'objectif de cette thèse a été défini comme l'étude de la spéciation dynamique des ETM dans le milieu aquatique, avec une résolution de mesure de l'ordre de l'heure. On s'intéressera en particulier à la remise en suspension des sédiments de surface, aux cycles nyctéméraux (principalement de la température et de la production primaire) et aux effets saisonniers qui sont susceptibles d'avoir un impact sur le devenir des ETM. Un nombre limité d'outils adaptés pour répondre à cette problématique étant disponible dans la littérature et sur le marché, le développement d'un système analytique automatisé de mesure en ligne (ATMS : Automatic Trace metal Monitoring Station) s'est avéré nécessaire.

La voltampérométrie est une technique idéale pour réaliser ce type de station : elle nécessite l'acquisition de matériels relativement peu coûteux et compacts et lors de son fonctionnement, sa faible consommation en énergie et en réactif et gaz permet de réaliser des suivis en ligne sur plusieurs jours, voire semaines. De plus, c'est une technique très versatile qui permet de mesurer de nombreuses espèces avec l'ajout de petites quantités de différents réactifs et qui peut ainsi s'adapter à l'étude de nombreux milieux subissant diverses pressions naturelles ou anthropiques.

Ce chapitre est donc essentiellement consacré à la présentation du développement de cet ATMS basé sur la voltampérométrie et utilisé pour la détection des éléments traces métalliques (notamment ici Mn, Pb, Cd et Zn) et des espèces soufrées réduites (soufre élémentaire, thiocétamide, glutathion et glutathion réduit). Il décrira également le site retenu pour l'implémentation de ce système et les analyses mises en œuvre pour caractériser au mieux le comportement des ETM au cours du temps.

1. Présentation du site d'étude

L'étude de la dynamique des contaminants métalliques dans les milieux aquatiques s'est heurtée dès le début de ce travail aux limitations des techniques de mesure existantes. Très rapidement, il est apparu que les techniques voltampérométriques étaient actuellement les seules permettant les mesures de concentration de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$, sur site et en totale autonomie sur plusieurs jours. Le choix des ETM analysés a ainsi fait l'objet d'une discussion qui portait sur quatre critères principaux : intérêt du site d'étude pour les politiques du laboratoire et des instances régionales, notamment l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) et Voies Navigables de France (VNF) ; nombre d'éléments métalliques détectés avec une procédure électrochimique ; facilité de la détection des concentrations dans les milieux naturels ; présence d'une structure en bord de rivière, protégée, sécurisée et alimentée en courant électrique. Le site de la Deûle à Aubry a alors été sélectionné en raison de la présence d'une station de suivi appartenant à VNF, de sédiments très contaminés et remis régulièrement en suspension par le trafic fluvial, et de métaux dissous à relativement fortes concentrations pouvant être simultanément dosés par voltampérométrie : Zn, Pb et dans une moindre mesure Cd.

La Deûle est une rivière du bassin collecteur de l'Escaut. Elle prends son nom dans la continuité de la Souchez, à Lens, et se jette dans la Lys à Deulémont après un parcours de 59 km. Son bassin collecteur s'étend sur 1071 km² et son débit, mesuré à Wambrechies est de 8 m³/s. Aubry est situé sur le canal dit de la Haute-Deûle qui relie la Scarpe, à Douai, à la Deûle. Ses berges y sont entièrement canalisées et elle connaît un trafic fluvial important (une quarantaine de péniches en moyenne par jour).

De nombreuses industries ont été et sont encore pour certaines en activité sur les berges de ce canal, notamment des industries métallurgiques. A 200 m en amont de la station de suivi utilisée, les usines de Nyrstar et Umicore fonctionnent toujours. Ces deux usines, ne formant à l'origine qu'un seul site, ont commencé l'activité de production de zinc dès 1869. En 1975, après la mise en place d'un procédé hydrométallurgique (électrolyse) de raffinage du zinc, la production était de 100 000 t de zinc par an. Aujourd'hui, la partie Umicore produit et met en forme le zinc, principalement pour des matériaux de construction (feuilles, bobines, éléments de couverture ou bardage...). La partie Nyrstar est une fonderie de zinc par électrolyse et produit 160 000 t de cathode de zinc par an. Récemment, son activité s'est étendue à la production d'indium, sous-produit de la production de zinc.

Cette activité industrielle passée et actuelle a entraîné une forte contamination de la colonne d'eau et des sédiments du canal de la Haute-Deûle. Le tableau 2 présente ainsi les concentrations en cuivre, zinc, cadmium et plomb totaux dissous mesurées dans la colonne d'eau à Auby comparées à plusieurs eaux de surfaces non polluées. Si les concentrations en cuivre sont du même ordre de grandeur que dans les eaux non polluées, celles de Zn, de Cd et de Pb sont entre 10 et 1000 fois plus fortes. Si l'on compare ces concentrations aux normes environnementales présentées en I.2.2, on trouve que selon le SEQ-Eau, avec une dureté forte (31,7 °F à Auby), le plomb se range dans la classe « bonne » d'aptitude à la biologie et le zinc et le cadmium dans la classe « moyenne ». Les moyennes annuelles des normes de qualités environnementales (NQE) sont dépassées de 33 % pour Cd et de 130 % pour Zn. Pb est en dessous de la NQE. En ce qui concerne la concentration maximum admissible du Cd, sur la trentaine de prélèvements réalisés en 2011 et 2012, cette concentration n'a jamais été dépassée.

Tableau 2: concentrations représentatives d'ETM totaux dissous dans différents systèmes d'eau douce (d'après Stumm et Morgan 1996).

	Cu (nM)	Zn (nM)	Cd (nM)	Pb (nM)	Référence
Mississippi	23	3	0,12	-	(Shiller et Boyle 1985)
Amazone	24	0,3 - 0,8	0,06	-	(Shiller et Boyle 1985)
Rivières de la côte Est des U.S.A.	17	13	0,095	0,1	(Windom et al. 1991)
Lac Constance (Suisse)	5 - 20	15 - 60	0,05 - 0,1	0,2 - 0,5	(Sigg et al. 1982)
Lac Michigan (U.S.A.)	10	9	0,17	0,25	(Shafer et Armstron 1991)
Lac Cristallina (Suisse)	5	30	0,5	3	(Sigg et al. 1982)
Deûle (Auby)	24	394	2,9	28	Non publié, 2010-2011

2. Échantillonnages, techniques d'analyse et autres méthodes

2.1. Colonne d'eau

En parallèle d'un suivi des concentrations en ETM dans la Deûle par voltampérométrie, un échantillonnage manuel d'eau a été régulièrement conduit. L'analyse de ces échantillons a permis de vérifier l'ordre de grandeur des concentrations en ETM mesurées et de mesurer les concentrations des ions majeurs afin de connaître la matrice des échantillons. En pratique, deux prélèvements ont été réalisés à chaque passage sur le terrain lors des opérations de

maintenance du système automatique, c'est-à-dire, tous les 2-3 jours. Le premier prélèvement a été filtré sur le terrain grâce à une seringue et un filtre (Swinnex, porosité 0,45 µm) et acidifié immédiatement à l'acide nitrique concentré (Merck, *Suprapur*). Le deuxième a été seulement acidifié sur le terrain et la filtration s'est faite seulement avant analyse. L'échantillon est ramené au laboratoire et stocké à 4° C jusqu'à son analyse par ICP-AES et ICP-MS (voir **II.2.3** pour l'appareillage utilisé). On a ainsi mesuré le métal total dissous, le métal « total » (tout du moins relargable), et donc par différence, le métal total particulaire relargable.

Lors d'un prélèvement pour l'analyse de traces, une contamination même apparemment infime peut être significative par rapport aux concentrations présentes dans le milieu. Il est donc impératif de respecter un protocole rigoureux lors de l'échantillonnage. Des gants ont été portés pendant toutes les étapes et un flaconnage en téflon PTFE (« polytetrafluoroethylene ») ou FEP (« fluorinated ethylene propylene ») est systématiquement utilisé à la suite d'une procédure de lavage. Celui-ci consiste en trois lavages à l'acide nitrique 10 % (Fisher scientifique, *qualité analytique*) suivis de trois rinçage à l'eau ultra-pure (Millipore, système mQ). Sur le terrain, les flacons ainsi que le système de filtration ont été rincés trois fois avec l'échantillon avant le prélèvement.

2.2. Particules sédimentaires

Une analyse ponctuelle des particules sédimentaires a été réalisée afin de connaître la composition des particules remises en suspension. Pour cela, le sédiment a été prélevé depuis un zodiac à l'aide d'un carottier manuel monté sur une perche et de tubes en polycarbonate. Trois carottes ont été prélevées :

- La première pour la mesure du pH et du potentiel rédox a été prélevée dans un tube pré-percé tous les cm. Les électrodes pour ces deux paramètres (LoT406-M6-DXK-S7/25, Mettler Toledo, pour le pH et Pt4805-DPA-SC-S8 /120, Mettler Toledo pour le potentiel) ont ainsi pu être enfoncées directement dans le sédiment pour réaliser les profils en fonction de la profondeur.
- La deuxième a servi à la détermination des concentrations en métaux totaux dans le sédiment. La carotte a été découpée à l'air libre selon les tranches suivantes : 0-1, 1-2, 2-4, 4-6, 6-8 et 8-10 cm. Une fraction de chaque tranche a été mise de côté pour les mesures de l'humidité et de la granulométrie. Le reste du sédiment a été mis à sécher

sous hotte à flux laminaire puis légèrement broyé, tamisé à 63 μm et minéralisé (voir ci-après).

- La dernière a été découpée sur le terrain sous atmosphère inerte pour l'analyse des ETM dans les eaux interstitielles (Lesven 2008). Le sédiment a donc été centrifugé à 2500 tour min^{-1} pendant 20 min puis le surnageant a été filtré et acidifié sous azote. Les concentrations en ETM dans les eaux interstitielles ont finalement été mesurées par ICP-AES et/ou ICP-MS.

La minéralisation consiste à attaquer les particules afin d'extraire l'ensemble des métaux par dissolution en milieu acide. Pour cela, environ 200 mg de particules sèches sont pesés et placés dans 10 mL d'acide fluorhydrique. Le mélange est chauffé pendant 48 h à 120 °C. L'acide est alors évaporé et une deuxième attaque est réalisée à l'aide de 9 mL d'eau régale (HCl/HNO_3 , 2/1) à 120 °C pendant 24h. L'acide est quasi évaporé et le résidu est récupéré avec environ 10 mL d'eau ultrapure. La solution est finalement filtrée (seuil de coupure : 0,45 μm) et analysée par ICP-AES et ICP-MS.

2.3. Appareillage

Les mesures voltampérométriques ont été réalisées à l'aide des potentiostats $\mu\text{Autolab II}$ et $\mu\text{Autolab III}$ (Metrohm) couplés au stand 663VA intégrant les 3 électrodes : (i) une électrode indicatrice à goutte de mercure stationnaire (taille 3 sur le stand 663VA, aire de 0,52 mm^2), (ii) une électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl KCl} = 3\text{M}$ surmontée d'un tube à électrolyte (en verre pour analyse des ESR, en téflon pour celle des métaux) et (iii) une électrode auxiliaire en platine. Le dégazage au diazote et l'agitation (barreau de téflon tournant à 1500 tours min^{-1}) sont contrôlés au moyen de l'IME 663. L'ensemble est piloté par ordinateur au moyen du logiciel GPES 4.9.007 (Autolab, Metrohm).

Pour l'ensemble des voltampérogrammes, sauf si mention contraire, les paramètres suivants ont été utilisés pour la SWASV et la SWCSV:

- Durée de la remise à l'équilibre : 5 s.
- Pas de potentiel : 2 mV.
- Amplitude (crête à crête) du créneau : 50 mV.
- Fréquence : 10 Hz.

Les calibrations ont été réalisées à l'aide de standards mono-élémentaires de concentration 1 g L^{-1} (Merck).

Pour l'appareillage spectroscopique, une ICP-AES Varian Vista Pro à détection axiale est utilisée pour les éléments majeurs. Des solutions standards Merck à 1 g L^{-1} sont utilisées pour la calibration. Une ICP-MS X-Series Thermo Elemental, équipée d'un quadropôle et d'un détecteur à dynode discrète, est utilisée pour les éléments traces. La calibration se fait à l'aide d'un standard multiélémentaire Astatol®-Mix (Analytika Ltd.).

2.4. Analyses statistiques et traitement des courbes

Après la mesure de triplicats lors des analyses en ligne, une moyenne des valeurs a été calculée afin d'optimiser la visibilité des courbes finales. Un écart type a ensuite été calculé sur les trois valeurs pour estimer l'erreur. De nombreux problèmes pouvant arriver lors de la mesure (perte de la goutte, vibration...), il n'est pas rare d'avoir des triplicats dont seules deux, voire une, mesures sont exploitables. Dans ces cas-là, l'écart type n'a pas été calculé. Afin d'avoir une erreur sur l'ensemble des points, un écart type « moyen », calculé sur l'ensemble des triplicats complets, a été assigné aux triplicats incomplets. Cet écart type moyen est calculé à partir de la moyenne des variances. En effet, la moyenne des écarts types n'a pas de signification statistique.

Pour le calcul de corrélation entre différents paramètres, la corrélation de Pearson a été utilisée de manière systématique. Dans le cas où certains paramètres présentaient des distributions très peu normales, avec quelques points tirant fortement la moyenne ou encore lorsque l'incertitude était très forte, une corrélation de Spearman a également été calculée pour vérifier les coefficients (R) obtenus avec Pearson.

Pour juger de la significativité des corrélations obtenues, deux méthodes ont été appliquées. Dans le cas d'une corrélation entre seulement deux paramètres, un R critique est trouvé dans la littérature et dépend du nombre d'individu des paramètres et du risque acceptable d'erreur α , ici fixé à 5 %. Dans le cas du calcul d'une matrice de corrélation, une erreur supplémentaire doit être considérée due à la multiplication des calculs de corrélation avec un risque d'erreur fixé à 5 %. Ainsi, pour k corrélations significatives individuellement, la probabilité que l'ensemble des corrélations soient réellement significatives n'est pas de $1 - \alpha = 95 \%$ mais de $(1 - \alpha)^k$. Par exemple, pour 10 corrélations, on atteint donc un risque d'erreur non plus de 5 %

mais de $1-(1-0,05)^{10} = 40 \%$. Cette erreur, dite « de famille », est prise en compte en appliquant une correction de Holms-Bonferroni qui teste la significativité de chaque coefficient de corrélation au sein de la matrice, en prenant en compte, en plus du nombre d'individu et de α , le nombre de corrélations significatives. En sus d'être statistiquement plus rigoureuse, cette correction entraîne une sévérité plus importante qui va permettre de dissocier des phénomènes disjoints variant parfois conjointement, comme les cycles nycthémeraux et la navigation qui se fait principalement la journée. Ces analyses statistiques sont réalisées avec le logiciel R.

Afin de favoriser la lecture des courbes et de souligner certains cycles de manière qualitative, le lissage des courbes a été réalisé par la méthode LOESS (locally weighted scatterplot smoothing ou Local regrESSion) (Cleveland et Devlin 1988). Elle consiste à réaliser des régressions polynomiales locales à l'aide de la méthode des moindres carrés, en prenant en compte de manière pondérée les points avoisinants. Un paramètre α détermine alors le nombre de ces points considérés et permet un lissage plus ou moins fort. Ce traitement a été réalisé grâce à la définition dans Visual Basic (Microsoft) d'une fonction LOESS disponible à l'adresse <http://peltiertech.com/WordPress/loess-smoothing-in-excel/>.

3. Automatisation des mesures par voltampérométrie

Le suivi des concentrations en ETM dans la colonne d'eau peut être réalisé de plusieurs façons selon les informations que l'on souhaite obtenir. Généralement, l'eau est prélevée manuellement à l'aide d'un flacon en téflon, filtrée à $0,45 \mu\text{m}$ puis acidifiée à l'aide d'une solution d'acide nitrique ultra-pure (analytical grade). L'analyse des concentrations se fait ensuite par ICP-AES, GF-AAS ou ICP-MS (analyse hors ligne, cf. Figure 19). Des prétraitements éventuels sur eau filtrée (par ultrafiltration, passage sur résine...) permettent d'affiner la distribution des ETM dans la fraction inférieure à $0,45 \mu\text{m}$. Cette démarche peut dans certains cas permettre d'acquérir des données avec une fréquence haute mais sur des durées relativement courtes en raison d'un besoin important de main d'œuvre sur le terrain. Dans les années 1990, le développement de préleveurs passifs (DET et DGT) a permis de prélever sélectivement et *in situ* (Figure 19) certaines espèces présentes dans la fraction dissoute ($<0,45 \mu\text{m}$). Cependant, le temps d'exposition de ces sondes est de l'ordre de la journée de sorte que ce suivi moyenne les variations sur l'ensemble de la période de déploiement ne permettant donc pas de détecter les variations à l'échelle de la journée.

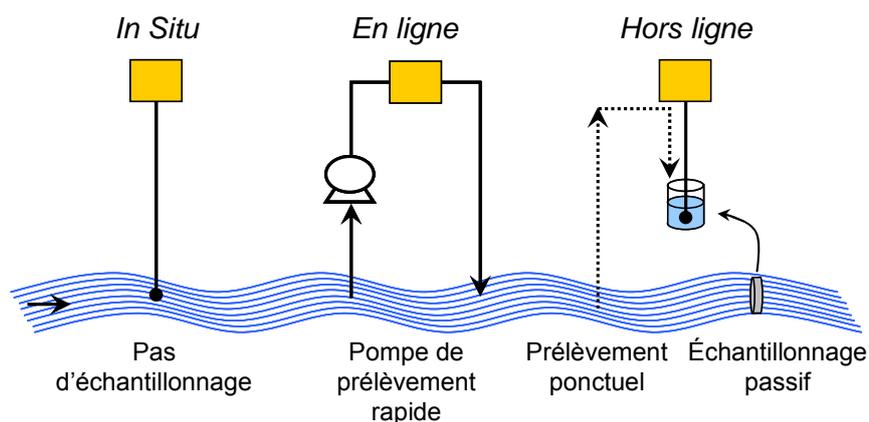


Figure 19 : Schématisation des mesures, in situ, en ligne et hors ligne dans l'environnement aquatique (d'après Greenwood et al. 2007).

De plus, les différents traitements des échantillons ainsi que leur stockage peuvent être à l'origine d'artefacts dans la quantification des concentrations en ETM. Il est ainsi possible d'observer une évolution de l'échantillon due à une contamination extérieure, à l'activité biologique, à de l'adsorption sur les parois du flacon ou à des déplacements d'équilibres entraînés par l'exposition à l'air ou aux changements de température. Ceci est particulièrement vrai pour des études visant à déterminer la spéciation des métaux : l'échantillon ne peut alors pas être acidifié et ces phénomènes en sont amplifiés. L'analyse en ligne permet ainsi le conditionnement en continu du système et donc la préservation de l'échantillon. Des problèmes au niveau de la température et même au niveau de l'adsorption des métaux peuvent toutefois subsister et c'est pourquoi l'analyse *in situ*, constitue un véritable défi pour les sciences de l'environnement.

La mesure sur le terrain est alors possible avec une bonne résolution temporelle en utilisant des techniques spectrophotométrique ou électrochimique (Wang 2002). Parmi ces dernières, on recense la potentiométrie (Le Goff et al. 2003), l'ampérométrie (Seddon et al. 1994) ou la chronopotentiométrie (Kadara et al. 2003). Plusieurs systèmes voltampérométriques ont également été développés ces dernières années. Braungardt et al. (1998), avec une électrode de mercure et un système de prétraitement (filtration + UV) embarqués à bord d'un bateau, ont cartographié la contamination en cuivre et nickel (total dissous) d'un estuaire. Lourino-Cabana et al. (2010 ; 2011a), en utilisant une électrode d'amalgame d'argent dans un système en ligne, ont suivi les concentrations en fer, cuivre et zinc (électrolabile) dans un effluent minier ainsi que le zinc (électrolabile) dans la Deûle, proche du site d'étude de cette

thèse décrit précédemment. Un système *in situ*, le VIP (Voltammetric *In situ* Profiling system), a également été mis en place par Tercier-Waeber et al. (1998) (cf. I.3.3.3) : la fraction électrolabile du cadmium, du plomb et du cuivre a ainsi été suivie dans une rivière pendant quelques jours (Tercier-Waeber et al. 2009).

Lors de cette étude, une approche en ligne a été préférée pour des raisons de facilité d'analyse. Cela permet en effet d'utiliser l'électrode à goutte de mercure stationnaire et de rajouter des réactifs dans la cellule de mesure.

3.1. Présentation de l'ATMS

Le développement de notre système lors de cette thèse a été réalisé en collaboration avec l'Institut Ruđer Bošković (IRB). Cet appareillage a été construit à partir de matériel scientifique facilement disponible, le but étant de créer un système modulable selon le milieu à étudier et les espèces à analyser. Il est constitué de trois blocs (cf. Figure 20) :

- Un bloc d'analyse constitué d'un potentiostat μ Autolab II ou III (Metrohm), d'un stand à goutte de mercure 663VA (Metrohm) et d'un IME 663 (Metrohm). La cellule Metrohm a été remplacée par une cellule soit en verre ($V=28$ mL), soit en FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) ($V= 22$ mL), avec trois voies permettant : (i) le remplissage, (ii) la vidange ainsi que (iii) le contrôle du volume par débordement de l'excès d'eau (figure 20 et annexe I.1 pour le schéma technique). L'ensemble est contrôlé par le logiciel GPES 4.9.007 (Autolab, Metrohm) dans le mode Projet permettant l'automatisation des différentes étapes et procédures électrochimiques (cf. Annexe II).
- un bloc d'alimentation en eau, composé : (i) d'une pompe péristaltique principale tournant en continu avec un débit (5 L min^{-1}) suffisamment fort pour acheminer l'eau de la rivière à proximité de l'ATMS, (ii) d'une première petite pompe péristaltique permettant de faire passer l'eau entre le circuit d'eau principal et la cellule au début de chaque nouveau cycle de mesure et (iii) d'une seconde petite pompe péristaltique pour vidanger la cellule et récupérer le mercure. Ces deux dernières sont mises en route au moyen de deux relais reliés directement au potentiostat et donc activables depuis GPES (annexe I.2).

- Un ensemble de trois micro-burettes automatisées Tecan montées au laboratoire (cf. Annexe I.3). Grâce au mode Projet de GPES, l'ouverture de fichiers exécutables contrôle les ajouts dans la cellule de mesure.

En parallèle à l'ATMS, deux cellules en verre sont également alimentées en eau avec la pompe principale pour permettre la mesure de la turbidité (turbidimètre TSS Portable, Hach Lange, avec sa sonde LXG321.99.00001), du pH et de la conductivité (Multimètre 305i, WTW, avec les sondes Crison 52-21 et Tetracon 325, respectivement) ainsi que du dioxygène dissous (Multimètre 197i, WTW, avec la sonde TA 197 OXI).

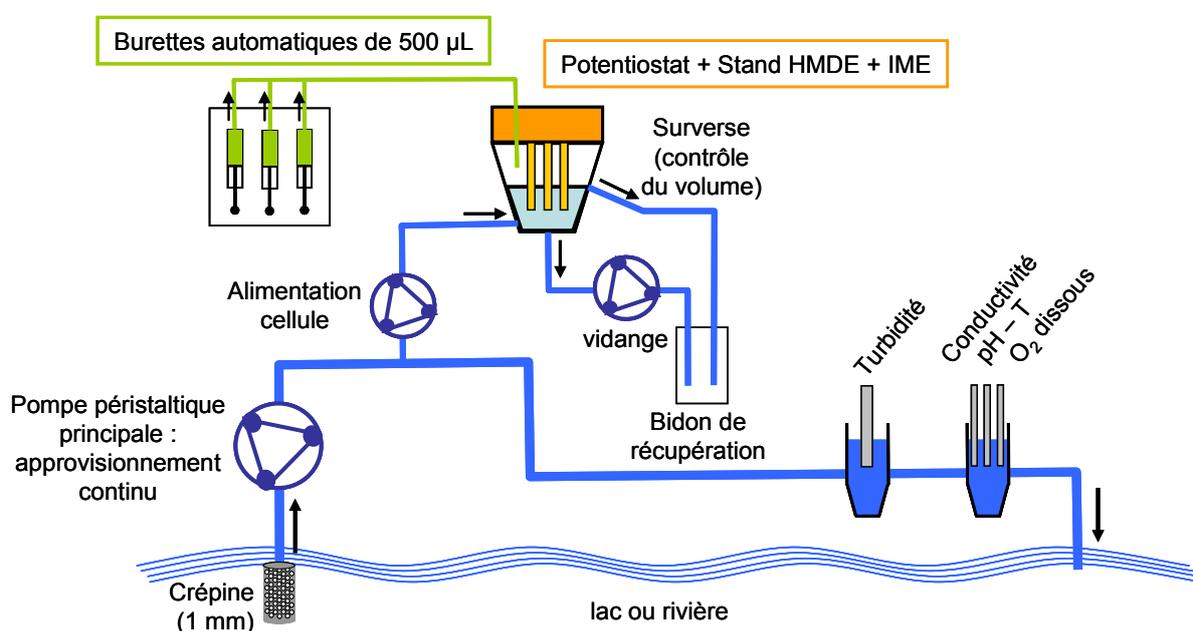


Figure 20 : Système automatique de suivi des ETM

3.2. Procédures d'automatisation

A partir de ce système peuvent être développées différentes procédures pour un suivi adapté au système aquatique étudié. La Figure 21 présente les différentes méthodes appliquées au suivi sur la Deûle. Une première SWCV (sans dépôt) avant même de purger la solution permet d'observer la réduction de l'oxygène et donc, après calibration avec une sonde à oxygène, de déterminer les concentrations en O₂ dissous. La solution est ensuite purgée à l'azote afin d'éliminer ce pic de l'oxygène qui peut interférer par la suite et une SWCSV est réalisée pour évaluer la concentration en Espèces Soufrées Réduites (ESR) totales. Dans cette

boucle, la spéciation de ces espèces n'est pas déterminée car cela prendrait trop de temps mais une procédure adaptée a été développée pour suivre spécifiquement les ESR (cf. II.4).

Une première SWASV est appliquée. Au pH de la solution, on ne détecte ici que les espèces électrolabiles (El), c'est-à-dire hydratées ou faiblement complexées. La plupart des complexes inorganiques (par exemple avec les carbonates, sulfates ou chlorures) peuvent être inclus dans ces espèces. Certaines espèces organiques peuvent être également considérées (si leurs sites sont faiblement complexants) mais la plupart des fonctions d'acides humiques et fulviques seront des ligands trop efficaces pour que les métaux puissent être réduits directement à l'électrode pour un potentiel de dépôt à -1,65 V. Il est à noter que d'un point de vue voltampérométrique, l'ensemble de la fraction colloïdale doit être considérée comme particulière puisque détectée seulement après acidification (Muller 1999). Il en est de même pour les clusters contenant des métaux, comme les sulfures métalliques en solution. Ces espèces ne seront pas détectées par voltampérométrie à pH naturel (Luther III et al. 1999b).

La solution est acidifiée à pH = 2 à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 10 % (Fisher, *Optima*) et une seconde SWASV est conduite afin justement, en plus des espèces El, de détecter l'ensemble des espèces Lixiviables à pH Acide (LpA). A ce pH, le zinc ne peut être détecté du fait de l'avancée du mur du proton vers les potentiels positifs. On réajuste donc le pH à 4,5 à l'aide d'une solution d'acétate de sodium 5 M Ultrapure (Prolabo, *Normatom*) et une troisième SWASV est réalisée pour mesurer Zn LpA.

Enfin, une seconde SWCSV est exécutée pour évaluer les ESR non volatiles restantes après l'acidification.

Cette boucle permet de réaliser l'analyse d'un échantillon toutes les heures et demie. Des voltampérogrammes typiques sont présentés Figure 22. Cette boucle a été utilisée lors de quatre campagnes de suivi sur la Deûle à Aubry sur l'année 2011 : du 14/01/11 au 29/01/11, du 05/04/11 au 11/04/11, du 07/07/11 au 16/07/11 et du 23/11/11 au 03/12/11.

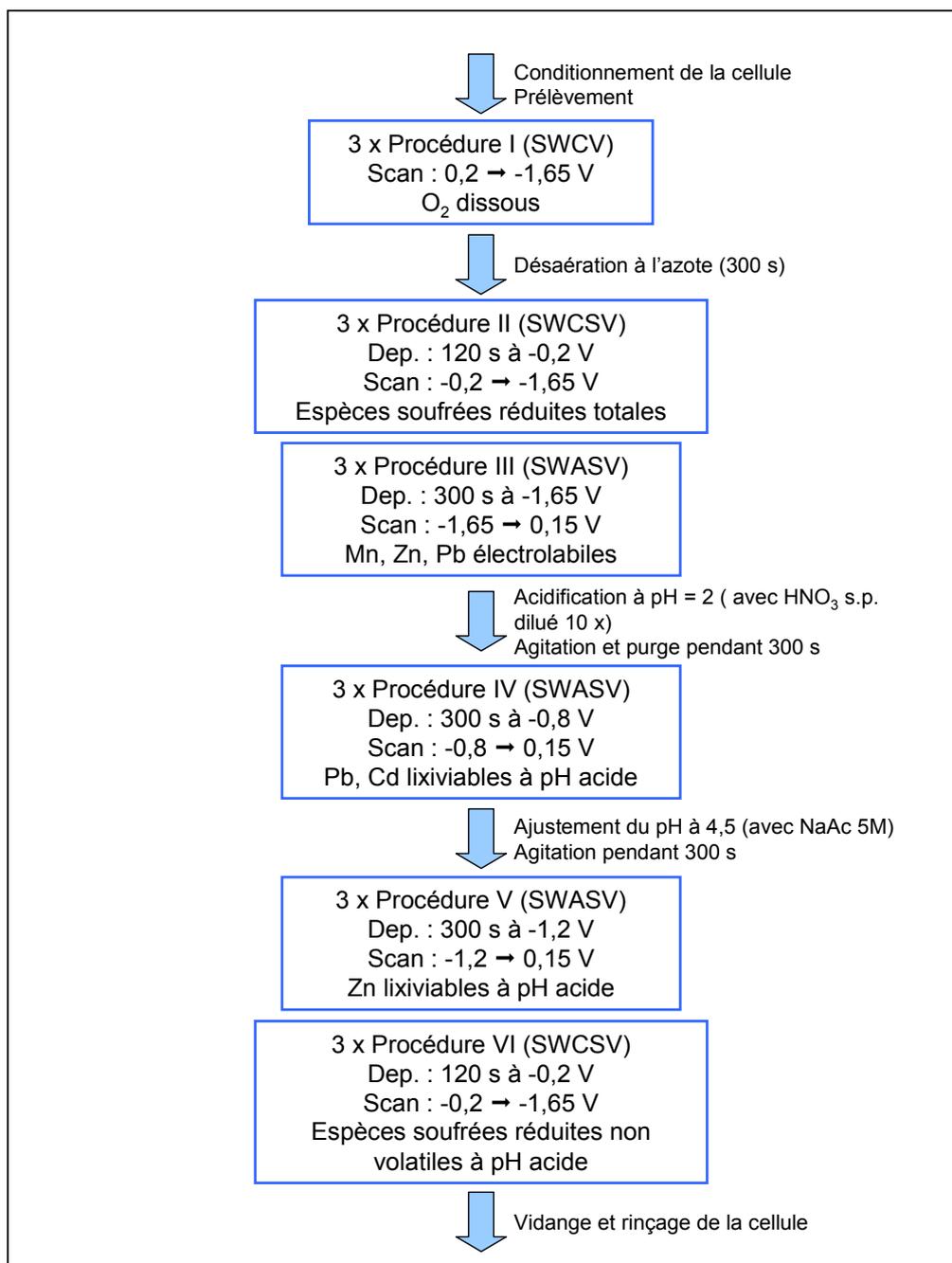


Figure 21 : Schéma de la boucle typiquement appliquée sur la Deûle pour l'analyse des ETM.

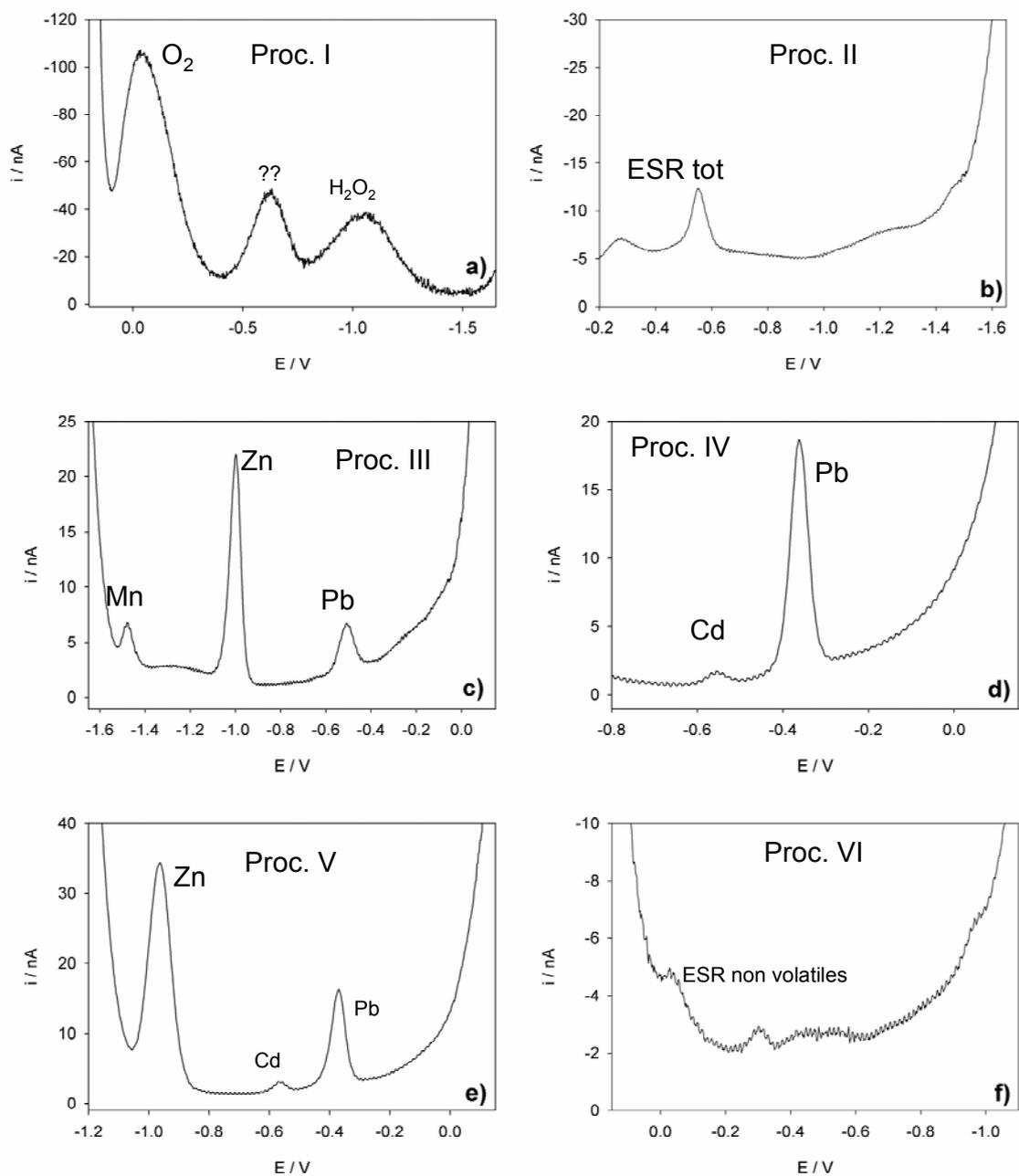


Figure 22 : Voltampérommes typiques pour la boucle utilisée sur la Deûle pour l'analyse des ETM.

Le choix des potentiels de dépôt pour les voltampérommes à pH naturel se fait en réalisant au préalable des pseudopolarogrammes. Pour Zn et Pb, deux pseudopolarogrammes ont été réalisés entre -0,8 et -1,9 V et -0,3 et -1,9 V respectivement, avec un échantillon de la Deûle (figure 23). Pour cet échantillon, le plomb n'est significativement détectable qu'à des potentiels de déposition relativement négatifs ($E_{1/2} \sim -1,35$ V), ce qui signifie que ce Pb(II) est

fortement complexé. Un potentiel de dépôt de $-1,65$ V a ainsi été choisi pour la détection en ligne de ces deux métaux. Le choix d'un potentiel aussi négatif a également été motivé par son effet sur la désorption de la matière organique et autres tensio-actifs au niveau de l'électrode, ce qui permet d'avoir des voltampérogrammes plus répétables, une meilleure sensibilité et des pics mieux définis (Louis et al. 2008). La qualification d'électrolabile des métaux détectés à pH naturel n'est donc plus ici rigoureusement correcte (en particulier pour le plomb) puisqu'elle correspond classiquement à la fraction des métaux déposés à un potentiel situé $0,3$ V avant le potentiel du pic (Feldmann et al. 2009). Le terme sera toutefois utilisé par la suite par simplicité.

A pH acide, le potentiel de dépôt choisi est celui le plus négatif atteint sans être dans le mur du proton. On s'assure ainsi la détection maximale des ETM tout en évitant la production de dihydrogène qui pourrait perturber la mesure. Un potentiel de dépôt de $-0,8$ V est donc choisi à $\text{pH} = 2$ et de $-1,2$ V à $\text{pH} = 4,5$.

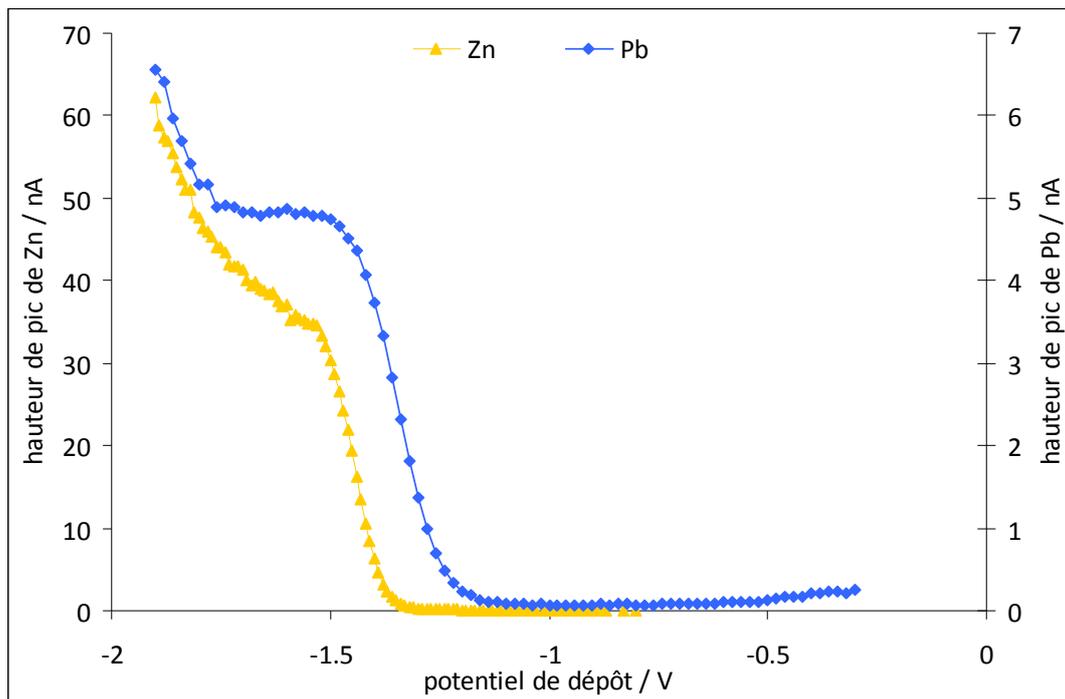


Figure 23 : Pseudopolarogrammes du Zn et du Pb réalisés avec l'électrode à goutte de mercure sur un échantillon de la Deûle (cf. II.2.3 pour les paramètres des voltampérogrammes).

3.3. Calibration

Une calibration unique se fait par période de suivi (une à deux semaines). Pour les métaux à pH acide, la calibration se fait simplement en ajoutant des concentrations connues de standards dans un échantillon acidifié puis en traçant la courbe $C = f(\text{hauteur de pic})$. Une droite est obtenue et la sensibilité peut alors être calculée. Cependant à pH naturel, la matière organique va poser problème puisqu'une partie des métaux ajoutés va être complexée et donc ne sera pas détectée. Un prétraitement est donc nécessaire : pour 30 mL d'échantillon, 30 μL de HNO_3 s.p. et 150 μL de H_2O_2 30 % sont ajoutés et la solution est alors exposée à un rayonnement UV (250 nm) pendant au moins 2 heures. Lorsque la matière organique est minéralisée, le pH de la solution est ramené à 8,3 grâce à l'ajout d'un tampon borate / acide borique (0,05 M) et la calibration donne alors une droite. Si cette méthode permet de se débarrasser complètement de l'interférence de la matière organique, elle change aussi la matrice.

La titration est une autre méthode permettant de préserver cette matrice puisque les ajouts y sont faits sur l'échantillon brut. Dans ce cas, on procède à des ajouts de standard pour saturer l'ensemble des sites complexants de la matière organique en métaux et finalement obtenir une réponse linéaire. On peut également caractériser par cette méthode la matière organique en la modélisant sous la forme de un ou plusieurs ligands dont on peut déterminer la concentration et les constantes de complexation. Cette méthode n'a cependant pas pu être appliquée aux eaux de la Deûle. En effet, une saturation en métaux à la surface de l'électrode a été observée avant que la matière organique ne soit saturée et qu'une linéarité n'ait été obtenue avec les ajouts de métaux.

Ces deux méthodes présentent le défaut de ne pas prendre correctement en compte l'influence de certains complexes organo-métalliques électrolabiles à pH naturel (par exemple Dytrtová et al. 2009). L'irradiation aux UV détruit ces complexes et ne tient donc pas du tout compte de leur influence sur la sensibilité globale (les espèces organiques labiles peuvent présenter des coefficients de diffusion différents des espèces inorganiques). La titration, en saturant la matière organique, va au contraire surestimer l'influence de ces complexes organiques labiles. L'obtention de ces deux sensibilités permettrait donc l'estimation d'une sensibilité moyenne plus réaliste (cette double calibration n'a pas été réalisée lors de cette étude).

Les calibrations obtenues à pH naturel après irradiation aux UV ont donné des résultats très similaires pour les différentes périodes. Des sensibilités moyennes de $0,43 \text{ nM.nA}^{-1}$ et $1,26 \text{ nM.nA}^{-1}$ ont été trouvées pour Zn et Pb respectivement avec un écart type relatif de 4 %.

Ces sensibilités très proches sont dues (i) à la destruction de la matière organique lors de l'irradiation, (ii) à une matrice relativement constante sur l'année et (iii) à l'homogénéisation de la matrice lors de l'ajout de réactifs pour l'irradiation et pour revenir au pH naturel.

A pH acide, les sensibilités sont plus étalées avec des écarts types relatifs de 14 % et 50 % pour Zn et Pb respectivement. La meilleure conservation de la matrice et de la matière organique lors de cette calibration devrait expliquer ces différences.

3.4. Traitement des voltampérogrammes

Le nombre de voltampérogrammes bruts étant relativement élevé après quelques jours de suivi (environ 330 par 24 h pour la boucle présentée précédemment), leur traitement est automatisé au moyen d'un logiciel développé par Dario Omanović, ECDSOFT. Ce logiciel permet le lissage automatique des courbes (méthode de Savitzky-Golay, LOESS ou Spline), une éventuelle correction de la ligne de base et la mesure de la hauteur et / ou de l'aire du pic de la courbe brute, dérivée ou dérivée deux fois (Omanović et Branica 1998). Dans la grande majorité des cas, la hauteur du pic de la courbe brute a été mesurée. Dans quelques cas particuliers, comme lorsque la réponse d'un métal consiste en un épaulement sur le mur de l'oxydation de Hg ou sur celui de la réduction des protons, la mesure de la hauteur de la dérivée seconde du pic a été privilégiée pour sa capacité à s'affranchir plus efficacement de la ligne de base (les inflexions de la courbe se détectant plus facilement que le pic). La dernière version de ce logiciel en licence libre est disponible à l'adresse suivante : <http://gss.srce.hr/pithos/rest/omanovic@irb.hr/files/Software/>.

3.5. Température

Les variations de température peuvent être une source d'artefacts lors des suivis en ligne voltampérométriques. Les coefficients de diffusion des analytes ainsi que les cinétiques de réaction au niveau de la goutte sont en effet dépendants de la température, ce qui entraîne des variations de la sensibilité. De plus, la calibration n'est pas systématiquement réalisée à la température du suivi sur le terrain puisqu'elle est faite au laboratoire.

L'impact de la variation de température sur le signal voltampérométrique a donc été quantifié en réalisant l'expérience suivante : la cellule voltampérométrique a été placée dans un bain thermostaté, permettant de faire varier la température entre 5 et 25°C. Un échantillon de la

Deûle a alors été analysé pour l'ensemble de la gamme de température permettant de tracer les courbes hauteur de pic = f(T) pour les métaux et les espèces soufrées réduites. Une relation affine est obtenue sur l'ensemble du balayage et les coefficients a (nA °C⁻¹) et b (nA) des droites (y = a x + b) sont rassemblés dans le Tableau 3. Les concentrations corrigées C_{corr} sont alors calculées selon l'Équation 6 :

$$C_{\text{CORR}} = C \left(1 + \frac{T_{\text{ref}} - T_{\text{mes}}}{T_{\text{mes}} + \frac{b}{a}} \right) \quad \text{Équation 6}$$

où T_{ref} correspond à la température de calibration au laboratoire et T_{mes} à la température de mesure en ligne.

Tableau 3 : facteurs correctifs pour le calcul des concentrations des métaux et des espèces soufrées réduites (ESR) liés aux variations de température.

	S ²⁻ pH nat	Zn pH nat	Pb pH nat	Cd pH = 2	Pb pH = 2	Zn pH = 4.5
a (nA/°C)	0,396	0,725	1,26	0,0962	3,58	3,91
b (nA)	2,22	16,0	18,7	0,568	46,8	31,3
b/a (°C)	5,61	22,0	14,9	5,90	13,1	7,99
R ²	0,95	0,96	0,99	0,95	0,96	0,96

Un rapport b/a faible correspond à une forte dépendance de la sensibilité vis-à-vis de la température. Il est à noter que les métaux sont moins sensibles aux variations de température à pH naturel qu'à pH acide.

3.6. Conclusion

Un système de suivi automatisé a donc été assemblé pour la mesure en ligne d'espèces électroactives par voltampérométrie (Superville et al. 2011, voir annexe III). Le montage est utilisable avec une électrode à goutte de mercure et permet la détection, pour chaque échantillon de l'oxygène dissous, des espèces soufrées réduites totales et non volatiles, du manganèse (II), du zinc et plomb électrolabiles et du zinc, plomb et cadmium lixiviables à pH acide. Un échantillon est alors analysé toutes les heures et demie environ. Ce système a permis, lors de cette thèse, l'observation du devenir des ETM dissous dans la Deûle lors de quatre campagnes d'environ une semaine réparties sur 2011. Les variations journalières, mais également l'influence saisonnière ont été étudiées et seront discutées dans le chapitre III

Un des points forts de ce système est sa capacité à être adaptable au site d'étude (programmation des boucles, type d'électrode et nature des réactifs ajoutés). Par exemple, l'électrode de mercure étant source de pollution, le montage d'une nouvelle électrode est donc une des perspectives de recherche envisagée avec ce système. Des tests ont d'ores et déjà été réalisés avec un microfil d'or pour la détection du plomb dans la Deûle (voir annexe IV). La détection du mercure et/ou de l'arsenic devrait suivre avec cette même électrode.

Le développement d'un protocole de suivi de la spéciation du soufre réduit a également été un des objectifs de cette thèse et fait l'objet de la partie suivante.

4. Spéciation en ligne des espèces soufrées réduites (ESR)

L'utilisation du système de suivi automatique des métaux sur la Deûle a permis d'enregistrer, grâce à la procédure II de la boucle décrite dans la partie 3.2 (SWCSV), les variations journalières et saisonnières d'un pic à -0,56 V (cf. Figure 24). Celui-ci est typique du mélange d'espèces soufrées réduites (ESR) que l'on retrouve dans la plupart des systèmes aquatiques naturels. Les ESR étant des ligands efficaces des ETM (Tableau 4), leur étude plus approfondie semble pertinente dans le cadre de cette thèse.

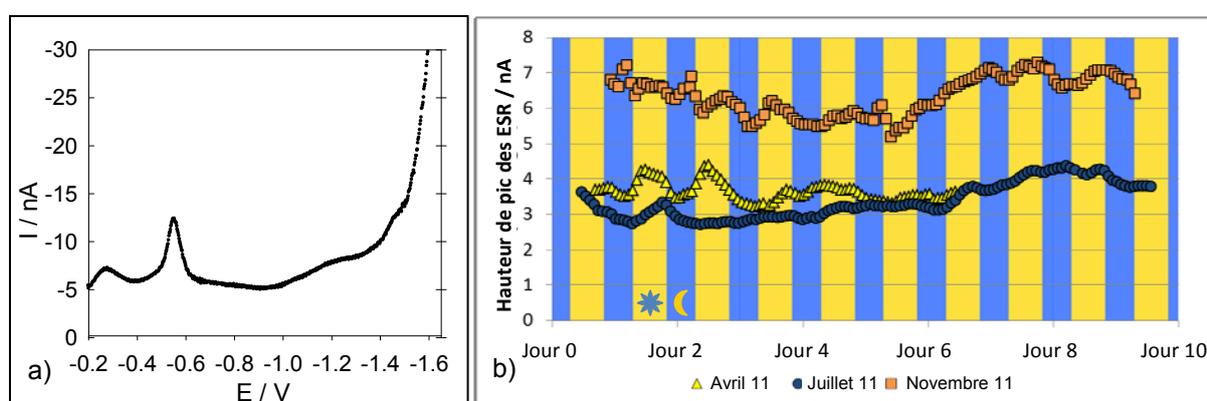


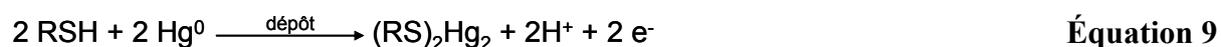
Figure 24 : a) Voltampérogramme typique de la procédure II (SWCSV, 120 s de dépôt à -0,2 V, balayage de -0,2 à -1,6 V) sur un échantillon de la Deûle et b) variation du pic à -0,56 V du 5 au 12 avril, du 7 au 16 juillet et du 23 novembre au 3 décembre 2011.

Tableau 4 : exemples de constantes de solubilité ou de complexation entre différents ETM et ESR.

		Zn	Pb	Cd	Cu	Référence
HS-	-log Ks pour MeS	24,70 (α) 22,52 (β)	27,52	27,00	36,10	(Lide 2007)
GSH	log K	4,83	6,66	5,70	-	(Anwar 2005)
GSH	log K	-	-	-	15,5 [Cu ⁽⁰⁾ GS] 19,9 [Cu ⁽⁰⁾ (GS) ₂]	(Österberg et al. 1979)
Cystéine	log K pour Zn(cystéine) ₂	23,32	-	-	-	(Arena et al. 1980)
Cystine	log K pour Zn(cystine) ₃	19,02	-	-	-	(Arena et al. 1980)

4.1. Détection des ESR par voltampérométrie

La détection des ESR est réalisée par voltampérométrie à redissolution cathodique en utilisant l'électrode à goutte de mercure. Le mercure, qui d'ordinaire s'oxyde à un potentiel d'environ +0,1 V (vs Ag/AgCl/KCl 3M) dans un milieu dénué de chlorures va, en présence d'ESR, être oxydé à des potentiels plus négatifs : durant la phase d'accumulation, les ESR vont complexer ou précipiter efficacement Hg(I) ou Hg(II) formés, facilitant ainsi l'oxydation du mercure. Les complexes ESR-Hg(I ou II) ont, pour certains, la capacité de rester adsorbés à la surface de l'électrode, permettant par la suite leur détection. D'autres sont très solubles et ne peuvent donc être détectés qu'à de très fortes concentrations comme les sulfites (Umiker et al. 2002). Les réactions présumées d'oxydation du mercure en présence de sulfures (équation 7) (Luther III et al. 1985), de soufre élémentaire (équation 8 pour le dépôt puis redissolution identique aux sulfures) (Rozañ et al. 2000b) ou de thiols (équation 9 pour le dépôt et pas de mécanisme proposé pour la redissolution) (Heyrovský et al. 1997) sont présentées ci-après :



Pendant la phase de redissolution, un pic de courant est alors enregistré pour la réduction du mercure, à un potentiel d'environ -0,6 V dépendant de l'ESR et parfois également du pH.

Ce voltampérogramme ne permet pas pour autant la différenciation des différentes ESR pour deux raisons. Premièrement, plusieurs ESR peuvent donner le même intermédiaire pendant la phase d'accumulation [par exemple, HS^- et $\text{S}(0)$ donnent tous les deux HgS]. Et deuxièmement, même lorsque différentes espèces se réduisent pendant la phase de redissolution, leurs potentiels de pic sont trop proches pour pouvoir déconvoluer leurs réponses. Plusieurs travaux ont précédemment été réalisés pour identifier et quantifier les ESR. Ciglenecki et Cosovic (1996), par exemple, ont différencié dans l'eau de mer les espèces volatiles des espèces non volatiles en acidifiant et purgeant la solution. Ils ont également isolé le soufre élémentaire en supprimant sa réponse voltampérométrique grâce à l'ajout de Cu^{2+} . En effet, lors du dépôt, Cu^{2+} pourrait venir se substituer à Hg^{2+} dans HgS et ainsi diminuer la réponse due à la réduction de HgS . Al-Farawati et Van den Berg (1997) ainsi que Laglera et Tovar-Sanchez (2012) ont mis en évidence les variations de la réponse de plusieurs ESR – sulfures, thiourée, thioacétamide, glutathion oxydé et réduit, cystéine - en

fonction du potentiel de dépôt utilisé. Ils ont ainsi recensé des sortes d'empreintes pseudopolarographiques qui permettent de reconnaître des familles de composés dans une solution naturelle. Rozan et al. (2000b) ont développé une méthode purement voltampérométrique qui joue sur la vitesse de balayage permettant de déconvoluer les différentes espèces inorganiques réduites. Cette méthode, appliquée avec des électrodes solides, servira plus tard à Gartman et al. (2011) pour déterminer la spéciation des ESR *in situ*, par exemple au niveau des cheminées hydrothermales. Un autre exemple est celui de Rozan et al. (1999) qui, par voltampérométrie couplée à des acidifications successives, a réussi à différencier certaines espèces stables de sulfures métalliques en milieu oxygène.

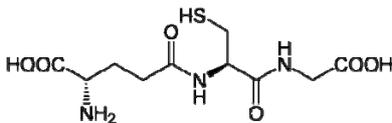
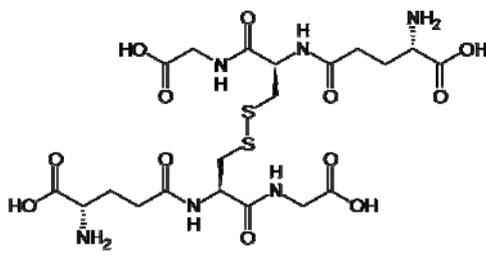
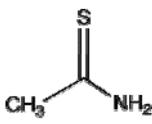
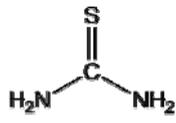
La méthode qui va suivre a été développée dans la lignée de ces travaux, en ayant comme objectif la quantification des différentes ESR en milieu oxygène et la possibilité d'être utilisée pour le suivi en ligne.

4.2. Identification des ESR au laboratoire

En parcourant la littérature disponible sur les ESR, on peut dresser la liste des espèces qui pourraient contribuer au signal à $-0,56 \pm 0,05$ V : sulfures, polysulfures, sulfure élémentaire, sulfures de Co, Fe, Mn ou Ni (Rozan et al. 1999), diméthylsulfure (DMS), diméthyldisulfure (DMDS), oxysulfure de carbone (COS) (Ciglenecki et Cosovic 1996), glutathion oxydé (GSSG) ou réduit (GSH), thioacétamide (TA) ou thiourée (TU) (Laglera et Tovar-Sanchez 2012). Le Tableau 5 rassemble l'ensemble de ces espèces et leurs formules correspondantes. Toutes ces ESR sont détectées à des potentiels trop proches pour être directement déconvoluées (*cf.* références précédentes).

Les différencier peut alors être atteint en jouant sur leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que sur leurs propriétés rédox. Une précédente publication (Laglera et Tovar-Sanchez 2012) a montré qu'en faisant varier le potentiel de dépôt (*i.e.* en réalisant une pseudopolarographie), tout en faisant des ajouts d'EDTA et/ou de cuivre, il était possible de séparer différentes espèces de thiols dans des eaux de mer. Le même principe sera adapté ici pour des mélanges plus complexes en eau douce. Des tests préliminaires en laboratoire ont donc été dans un premier temps réalisés.

Tableau 5 : espèces soufrées réduites potentiellement détectées par SWCSV à $E \approx -0,56$ V (vs Ag/AgCl/KCl 3M).

sulfure		HS^-
	Soufre élémentaire	S^0
	Sulfures métalliques	$\text{CoHS}^+, \text{FeHS}^+, \text{MnHS}^+, \text{NiHS}^+, \dots$
	Polysulfures	S_x^{2-}
DMS	Diméthylsulfure	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_3$
DMDS	Diméthyldisulfure	$\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$
COS	Oxysulfure de carbone	$\text{O} = \text{C} = \text{S}$
GSH	Glutathion réduit	
GSSG	Glutathion oxydé	
TA	Thioacétamide	
TU	Thiourée	

4.2.1. ESR volatiles

Un premier pseudopolarogramme des ESR d'un échantillon de la Deûle préalablement filtré (Figure 25) a été réalisé. Afin de vérifier la présence d'éventuelles espèces volatiles à pH acide, un échantillon a été acidifié à pH = 2 avec de l'acide nitrique *suprapur*, puis purgé à l'azote pendant 10 min, avant d'être réajusté à pH = 8,3 à l'aide d'un tampon borique et de NaOH. Le nouveau profil pseudopolarographique n'indique aucun changement significatif. Ce premier test permet donc d'éliminer du mélange d'ESR toutes les espèces volatiles comme les sulfures, les polysulfures, les disulfures de métaux, le DMS, le DMDS et le COS.

4.2.2. Pseudopolarographie et ajouts de cuivre

Pour identifier les espèces restantes, des profils pseudopolarographiques ont été réalisés au laboratoire en ajoutant, entre chaque profil, du cuivre dans la solution (Figure 25). Pour certaines espèces comme le soufre élémentaire, le TA et le TU, l'ajout de cation métallique va entraîner soit la complexation des ESR dans la solution (les rendant potentiellement non labiles), soit lors de la phase d'accumulation, une compétition entre le mercure oxydé (par exemple Hg^{2+} dans HgS) et le cuivre oxydé Cu^{2+} . Celui-ci pourra alors se substituer au mercure qui va se dissoudre dans la solution et ainsi diminuer le signal de la réduction du mercure. On supprime ainsi la réponse voltampérométrique de ces ESR. Pour d'autres espèces, comme le GSH ou le GSSG, l'ajout de cuivre, selon sa concentration, peut au contraire amplifier le signal (Le Gall et van den Berg 1993). Dans ce cas, le cuivre va complexer les ESR et permettre leur adsorption directe sur la goutte, de manière similaire à un mécanisme classique de voltampérométrie par adsorption en redissolution cathodique (Adsorptive Stripping Voltametry, AdSV). On observe dans ce cas là, une variation du potentiel du pic (Laglera et Tovar-Sanchez 2012).

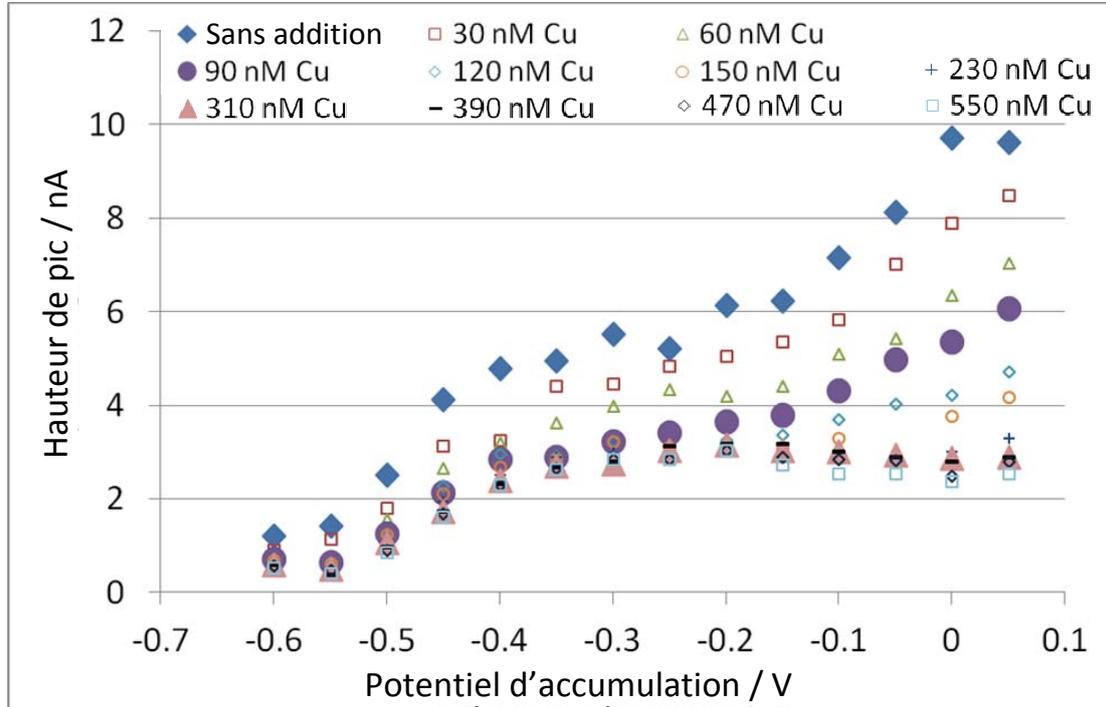


Figure 25 : Pseudopolarogrammes des ESR mesurés sans et avec des concentrations croissantes de cuivre.

Le profil pseudopolarographique d'un échantillon brut de la Deûle est caractérisé par deux vagues : une première, dont le potentiel de demi vague est situé à $E_{\text{dep}} = -0,48 \text{ V}$ et une deuxième qui commence à $E_{\text{dep}} = -0,15 \text{ V}$ mais dont le plateau ne semble pas atteint dans les limites des potentiels de dépôt considérés (au-delà de $E_{\text{dep}} = 0,05 \text{ V}$, le dépôt n'est plus réalisable puisque l'on se trouve dans le mur d'oxydation de l'électrode). Ce pseudopolarogramme correspond à la somme des réponses de plusieurs espèces soufrées ayant des propriétés différentes vis-à-vis de la complexation du mercure oxydé. On distingue ensuite avec les ajouts de cuivre trois principales évolutions :

- Pour des concentrations en cuivre croissantes jusqu'à 90 nM , une diminution progressive du signal est observée pour la première vague. Le signal diminue ainsi uniformément de $E_{\text{dep}} = -0,45$ à $0,05 \text{ V}$;
- De 90 nM à 310 nM de cuivre, la deuxième vague (pour les potentiels de dépôt les plus positifs) disparaît totalement ;
- Pour des concentrations supérieures, les ajouts de cuivre ne semblent plus changer significativement le signal.

Ces trois évolutions décrivent vraisemblablement trois espèces, ou trois mélanges d'espèces au même comportement, dont certaines caractéristiques sont exploitables. La première étape correspondrait ainsi à la disparition d'une ESR complexant fortement le mercure oxydé (apparition de la vague à des potentiels de dépôt assez négatifs, c'est-à-dire bonne stabilisation du mercure oxydé) et très sensible aux ajouts de cuivre. Parmi les ESR considérées, le soufre élémentaire correspond parfaitement à ces caractéristiques. Les profils pseudopolarographiques réalisés dans des solutions modèles montrent un potentiel de demi-vague et un plateau très semblable (figure 26). De plus, l'ajout de cuivre à cette solution entraîne la disparition de la réponse voltampérométrique pour tous les potentiels de dépôt.

La deuxième étape correspond à la disparition d'une ESR moins complexante vis-à-vis du mercure oxydé et également sensible aux ajouts de cuivre. Ce comportement est très proche de la description faite par Laglera et Tovar-Sanchez (2012) d'un mélange de TU et de TA (figure 27). Le TA seul apparaît pour des potentiels de dépôt supérieurs à $-0,15 \text{ V}$. Son potentiel de demi-vague est de $-0,03 \text{ V}$ et un plateau peut être observé pour des potentiels de dépôt supérieurs à 0 V . Le TU seul apparaît pour $E_{\text{dep}} > 0 \text{ V}$, $E_{1/2} = 0,03 \text{ V}$ et un plateau existe pour $E_{\text{dep}} > 0,05 \text{ V}$. Le mélange de ces deux espèces donne une vague unique apparaissant à $-0,15 \text{ V}$ avec un plateau pour $E_{\text{dep}} > 0,05 \text{ V}$ et qui disparaît avec l'ajout de cuivre. Les tests

réalisés dans l'eau de la Deûle donnent des profils très similaires à ceux obtenus dans l'eau de mer.

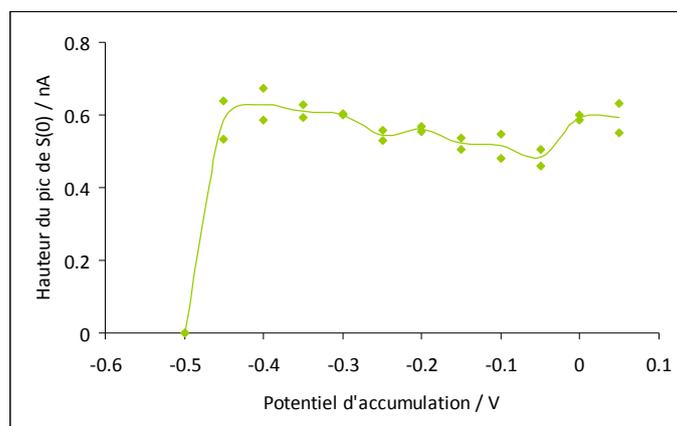


Figure 26 : Profil pseudopolarographique d'une solution modèle de soufre élémentaire.

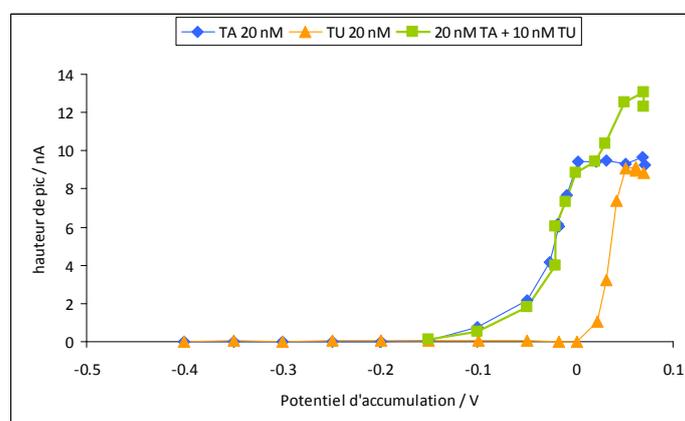


Figure 27 : Pseudopolarogramme du thioacétamide (TA) et de la thiourée (TU), d'après Laglera et Tovar-Sanchez.

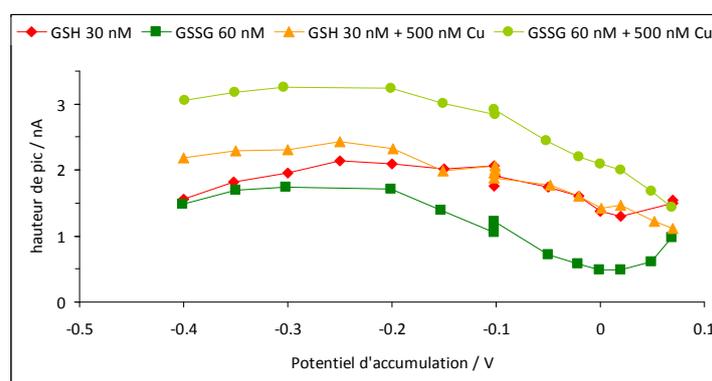


Figure 28 : Pseudopolarogramme des glutathions oxydé (GSSG) et réduit (GSH) en présence ou non de cuivre (d'après Laglera et Tovar-Sanchez, 2012)

Enfin, le profil pseudopolarographique restant après les ajouts de cuivre consiste en un pic visible dès $E_{\text{dep}} = -0,55 \text{ V}$, atteignant un maximum pour $E_{\text{dep}} = -0,2 \text{ V}$ puis un minimum à E_{dep}

= 0 V avant de réaugmenter légèrement. Son potentiel de pic évolue régulièrement de -0,62 V pour $E_{\text{dep}} = -0,5$ V à -0,58 V pour $E_{\text{dep}} = 0,05$ V. Le profil de la hauteur de pic permet de proposer le glutathion comme l'ESR responsable de cette dernière vague (Figure 28). L'évolution du potentiel du pic permet de préciser qu'il s'agit de glutathion oxydé, GSSG.

Ainsi, d'après les travaux antérieurs réalisés sur les ESR et les nôtres, le mélange le plus probablement présent dans la solution ramenée au laboratoire est celui de S(0), TA, TU et GSSG. Il est à noter toutefois que l'identification de ces espèces reste hypothétique et qu'un comportement similaire ne permet pas de conclure sur l'origine des profils observés. A partir de cette information le développement d'une méthode de détermination des ESR en ligne a été réalisé (Superville et al. 2013, voire annexe V).

4.3. Suivi automatisé

4.3.1. Principe

En se basant sur les résultats obtenus au laboratoire, une méthode de terrain a été développée. Celle-ci devant être rapide afin d'avoir une bonne définition temporelle, des profils pseudopolarographiques complets ne peuvent pas être réalisés. Deux potentiels, -0,3 V et -0,1 V, sont donc définis pour remplacer le tracé du pseudopolarogramme (simplification maximale). La méthode de détermination des ESR sera alors basée sur quatre scans :

- Procédure A : dépôt à -0,1 V. Détection du glutathion, de S(0) et de TA. TU n'est pas mesuré puisqu'il n'est déposé que pour $E_{\text{dep}} > 0$ V.
- Procédure B : dépôt à -0,3 V. Détection du glutathion et de S(0).
- Procédure C : en présence de 500 nM de cuivre, dépôt à -0,1 V. Détection du glutathion.
- Procédure D : en présence de 500 nM de cuivre, dépôt à -0,3 V. Détection du glutathion.

De ces quatre voltampérogrammes on pourra alors déduire par différence les signaux du glutathion, de S(0) et de TA (Figure 29).

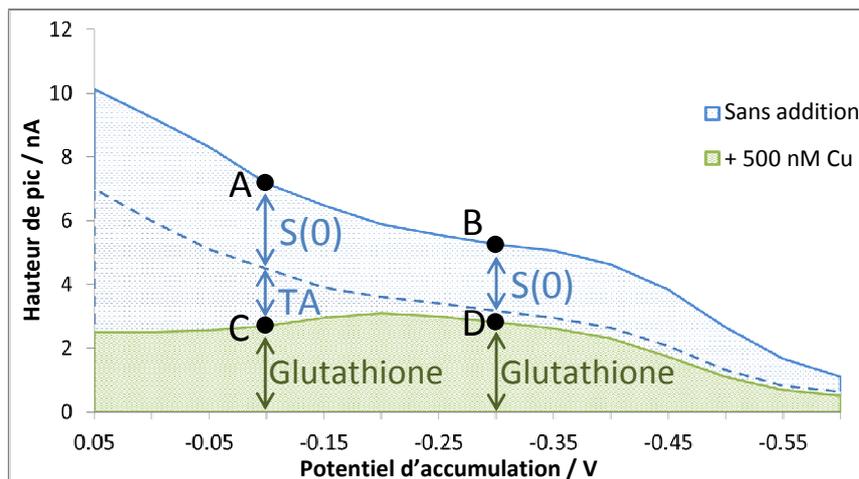


Figure 29 : Différentiation des différentes ESR pour le suivi en ligne.

4.3.2. Calibrations et corrections

La dernière étape dans le développement de cette méthode est alors de calibrer les différentes espèces détectées. Cette étape est rendue difficile par la présence de concentrations relativement importantes de zinc et de plomb ainsi que par les variations de température et de pH. La nécessité d'appliquer des facteurs correctifs est donc ici discutée en détail.

4.3.2.1. GSH et GSSG

Les mesures au laboratoire ont révélé la présence de glutathion oxydé GSSG dans la solution (identifiable par l'aspect du pseudopolarogramme et par la variation du potentiel du pic en fonction du potentiel de dépôt). Cependant, lors de la mesure en ligne, le potentiel de pic enregistré est décalé d'environ 30 mV vers les potentiels positifs, indiquant ainsi que l'espèce restante après les ajouts de cuivre est le glutathion réduit GSH. Deux explications sont possibles : (i) l'échantillonnage pour les expériences préliminaires et le suivi en ligne ont été effectués à quelques mois d'intervalle ; les conditions rédox du milieu et donc la spéciation du soufre peuvent donc avoir changé et/ou (ii) le temps de demi-vie du glutathion réduit étant d'environ 3 heures dans les conditions d'oxygénation du milieu (Scarpa et al. 1996), son oxydation a pu avoir lieu lors du retour au laboratoire. On voit donc ici, tout l'intérêt de réaliser un suivi en ligne permettant la préservation de la spéciation des espèces instables.

Pour obtenir le signal de S(0), la réponse du GSH (c'est-à-dire la hauteur de pic du voltampérogramme D) est soustraite à celle du GSH + S(0) (c'est-à-dire la hauteur de pic du voltampérogramme B). La réponse du GSH change entre ces deux procédures puisque sa sensibilité évolue avec l'ajout de cuivre. On définit alors un coefficient de correction α_{GSH} comme suit dans l'équation 10 :

$$\alpha_{\text{GSH}} = \frac{i_{\text{GSHCu}}}{i_{\text{GSH}}} = \frac{S_{\text{GSHCu}}}{S_{\text{GSH}}} \quad \text{Équation 10}$$

où i correspond à la hauteur de pic d'une solution de GSH donnée (nA) et S la sensibilité du GSH (nA nM⁻¹).

Deux calibrations sont alors réalisées pour le GSH : avec et sans cuivre. Dans les deux cas, 6 additions de 30 nM de GSH (L-Glutathion réduit, Sigma-Aldrich, pureté ≥ 98 %) ont été réalisées dans une solution désoxygénée et la réponse a été enregistrée pour $E_{\text{dep}} = -0,1$ V et $-0,3$ V. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.

4.3.2.2. Soufre élémentaire

Pour réaliser un standard de soufre élémentaire, une solution d'éthanol est saturée en S(0) (Sigma-Aldrich, pureté $\geq 99,5$ %) dans un flacon en verre. Des solutions intermédiaires sont fraîchement préparées avant utilisation par dilution dans de l'eau ultra-pure. Ces solutions intermédiaires ont été dosées par ICP-AES ($\lambda = 180,669$ nm, détection limite de 1 ppm) afin de déterminer précisément leurs concentrations. La calibration est alors réalisée avec 10 ajouts successifs de 1,5 nM de S(0) (tableau 6).

La présence de cations métalliques divalents dans le milieu peut entraîner, comme avec le cuivre, une atténuation de la réponse de S(0). Les concentrations en Zn²⁺ et Pb²⁺ détectées dans la Deûle sont ainsi suffisantes pour entraîner une baisse significative du signal. Au laboratoire, l'ajout d'EDTA dans l'échantillon permet d'éviter ce problème. Cependant, lors du suivi en ligne, cette solution n'est pas adaptée puisque (i) l'EDTA va complexer le cuivre lors des procédures C et D, et (ii) la présence d'EDTA rend la cellule difficilement rinçable entre les cycles de mesures, et a tendance à rendre instable la goutte de mercure. Le signal réel de S(0) a donc été obtenu par calcul après avoir mesuré les facteurs de correction nécessaires. Pour cela, dans une solution modèle de S(0) (3 nM), on réalise 6 ajouts successifs de 5 nM de zinc et on enregistre la diminution du signal. Cette diminution résultant probablement d'une

compétition entre le zinc et le mercure oxydé vis-à-vis des sulfures, il est possible que la diminution observée suive une tendance logarithmique. Cependant, dans la gamme de concentration en Zn utilisée (couvrant les concentrations détectées dans la Deûle), une modélisation linéaire est suffisamment proche du comportement observé. La même démarche est suivie pour le plomb avec des ajouts de 2 nM de Pb. On obtient un facteur correctif exprimé en pourcentage de signal atténué par nM de métal ajouté : % nM⁻¹ (Tableau 6).

Les métaux (Zn et Pb) ont donc été également suivis lors de la procédure. Il est considéré que seule la fraction la plus labile de ces métaux va pouvoir aller se substituer au mercure sur la goutte lors de la phase d'accumulation des ESR. Le potentiel de dépôt des métaux va donc être adapté afin de ne détecter que cette fraction. Après réalisation d'un pseudopolarogramme du zinc et du plomb, les paramètres suivants sont choisis : 180 s de dépôt à -1,4 V pour Zn et 300 s de dépôt à -1 V pour le plomb. La calibration de ces métaux est alors réalisée avec 6 additions de 0,5 nM pour le plomb et 6 additions de 5 nM pour le zinc dans une eau préalablement irradiée au rayonnement UV. Les résultats sont également regroupés dans le Tableau 6.

Tableau 6: a) sensibilités des ESR et b) facteurs de corrections

a)	E_{dep}	Sensibilités	unité
GSH sans	-0,1 V	0,069 ± 0,002	nA nM ⁻¹
Cu	-0,3 V	0,067 ± 0,002	nA nM ⁻¹
GSH avec	-0,1 V	0,086 ± 0,001	nA nM ⁻¹
500 nM Cu	-0,3 V	0,093 ± 0,002	nA nM ⁻¹
S(0)	-0,1 V	0,283 ± 0,008	nA nM ⁻¹
TA	-0,1 V	0,238 ± 0,005	nA nM ⁻¹
Zn	-1,4 V	0,329 ± 0,006	nA nM ⁻¹
Pb	-1 V	0,501 ± 0,008	nA nM ⁻¹
b) facteurs de corrections			
atténuation du S(0)	β_{Zn}	0,77 ± 0,03	% nM ⁻¹
	β_{Pb}	4,1 ± 0,4	% nM ⁻¹
α_{GSH}	$E_{\text{dep}} = -0,1 \text{ V}$	1,25 ± 0,05	-
	$E_{\text{dep}} = -0,3 \text{ V}$	1,39 ± 0,07	-

4.3.2.3. Thioacétamide

Le thioacétamide a été calibré pour $E_{\text{dep}} = -0,1 \text{ V}$ avec 6 ajouts de 25 nM de standard (Sigma-Aldrich, réactif ACS, pureté $\geq 99 \%$). Les résultats sont présentés dans le Tableau 6. Contrairement à S(0), on considère que le signal de TA n'est pas affecté par la présence de cations métalliques dans le milieu naturel lorsqu'il est en présence d'une quantité significative de S(0). En effet, d'après les profils pseudopolarographiques réalisés au laboratoire (Figure 25), les réponses de TA et TU ne semblent pas affectées par les ajouts de cuivre jusqu'à ce que le signal de S(0) ait entièrement disparu. Or, lors du suivi, le soufre élémentaire est bien détecté malgré la présence de zinc et de plomb. Une correction n'est donc pas jugée nécessaire.

4.3.2.4. Température et pH

La réponse des ESR est fortement dépendante de la température par rapport à celle observée pour les métaux (Tableau 3). Sur le pic total à $-0,56 \text{ V}$, on enregistre une variation linéaire de 2,7 % par degré Celsius entre 5 et 25°C , pour $E_{\text{dep}} = -0,1$ et $-0,3 \text{ V}$. En effet, le mécanisme d'accumulation comprend des réactions d'adsorption et de précipitation influencées par la température. Cette variation n'a pas été mesurée pour les espèces séparément et la correction a été réalisée sur l'ensemble du pic. Si cette méthode n'est pas complètement rigoureuse, l'erreur devrait cependant rester minimale. Les calibrations ont en effet été réalisées à une température moyenne de 18°C tandis que la période de suivi a été réalisée pour des températures comprises entre $14,7$ et $15,5^\circ\text{C}$. Si les valeurs absolues peuvent donc être légèrement faussées, la variation assez limitée de température ne devrait pas affecter le profil des variations de concentration sur l'ensemble du suivi.

La Deûle étant relativement carbonatée (Louriño-Cabana et al. 2011b), le milieu est bien tamponné : les valeurs de pH varient entre 8,15 et 8,35 avec une amplitude journalière n'excédant pas 0,1 unité. Dans cette gamme de pH, la variation du signal de GSH ne dépasse pas 3 % (Le Gall et van den Berg 1993). Le signal de S(0) diminue de 15 % entre $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 9$ (Wang et al. 1998) soit une variation de 0,75 % pour 0,2 unité de pH. Aucune étude n'a été réalisée sur l'impact du pH sur la réponse voltampérométrique du TA. Cependant, l'absence de caractère acido-basique de cette espèce ainsi que la non-corrélation entre TA et le pH relevée sur le terrain laissent penser que l'erreur n'est pas significative. Aucune correction vis-à-vis du pH n'a donc été considérée pour cette étude.

4.3.3. Méthode

La méthode définitive pour le suivi des ESR est donc la suivante (Figure 30). Après avoir rempli la cellule (volume de 22 mL), la solution est purgée à l'azote. La procédure A est déclenchée, avec un dépôt de 120 s à -0,1 V et une rampe en square-wave (paramètres de la rampe détaillés en II.2.3) de 0 à -1,5 V. Le potentiel de dépôt est ensuite décalé à -0,3 V et une autre analyse en SWCSV est relancée (procédure B). Les métaux électrolabiles sont ensuite analysés : le plomb d'abord avec 300 s de dépôt à -1 V et une redissolution de -0,8 à 0 V puis le zinc avec un dépôt de 180 s à -1,4 V et un scan de -1,3 à -0,7 V. Un ajout de 500 nM de cuivre est alors réalisé et les deux premières analyses sont répétées (procédure C pour $E_{\text{dep}} = -0,1$ V et D pour $E_{\text{dep}} = -0,3$ V). Notons également que chaque procédure est répétée trois fois pour s'assurer d'une bonne qualité de la mesure.

La cellule est finalement rincée trois fois avec l'eau de la rivière, une fois avec une solution acidifiée (200 μL de HNO_3 suprapur dans 22 mL d'eau de la rivière) puis de nouveau trois fois avec l'eau de la rivière. La cellule est alors prête pour le cycle suivant. Cette boucle permet d'avoir l'analyse d'un échantillon toutes les heures et demie environ.

Les concentrations en S(0), GSH et TA sont alors calculées à partir des données brutes en appliquant les relations suivantes :

$$[S(0)] = \frac{1}{S_{S(0)}} \times \frac{1}{1 - \beta_{\text{Zn}}[\text{Zn}] - \beta_{\text{Pb}}[\text{Pb}]} (i_B - \alpha_{\text{GSH}_{-0,3\text{V}}} i_D) \quad \text{Équation 11}$$

$$[\text{GSH}] = \frac{1}{S_{\text{GSH}_{\text{Cu}-0,3\text{V}}}} i_D \quad \text{Équation 12}$$

$$[\text{TA}] = \frac{1}{S_{\text{TA}}} \left\{ i_A - (i_B - \alpha_{\text{GSH}_{-0,3\text{V}}} i_D) - \alpha_{\text{GSH}_{-0,1\text{V}}} i_C \right\} \quad \text{Équation 13}$$

avec i_X la hauteur de pic de la procédure X (X = A, B, C ou D), S_j la sensibilité de l'ESR j (j = S(0), GSH ou TA), β_{Me} le facteur d'atténuation de Me (Zn ou Pb) sur S(0) et α_{GSH} le facteur de correction du GSH défini plus haut.

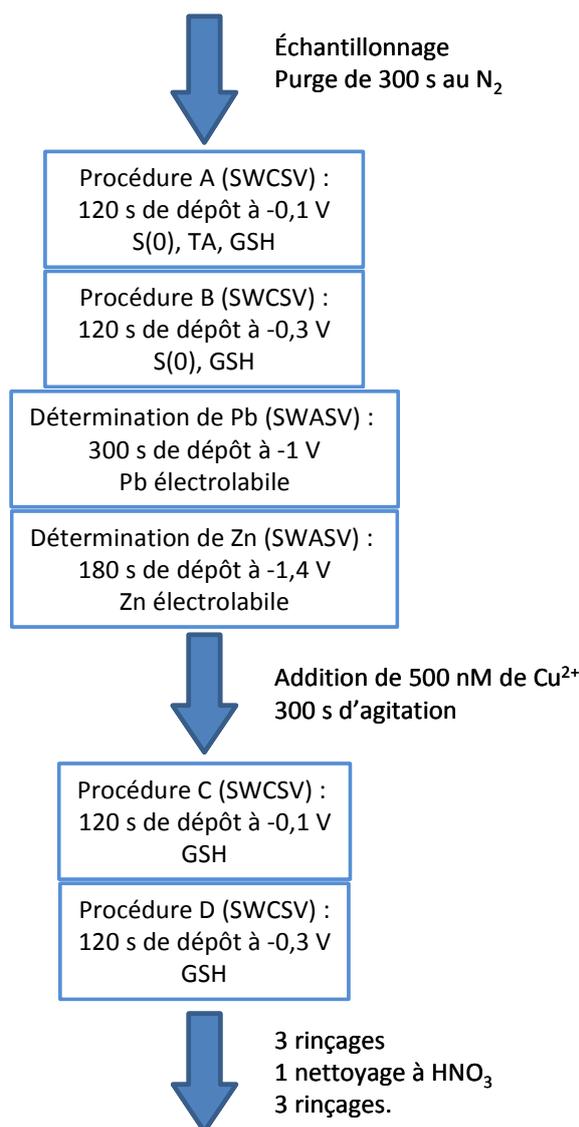


Figure 30: Schématisation de la méthode de suivi en ligne des ESR.

4.3.4. Spéciation en ligne

Cette méthode a été appliquée sur la Deûle sur une période de 8 jours (du 24 septembre au 2 octobre 2012). Les résultats bruts sont présentés figure 31 et figure 32. Les écarts types moyens (leur calcul est détaillé partie II.2.4) sont de 5 %, 5 %, 14 % et 9 % pour les résultats issus des procédures A, B, C et D respectivement. Les concentrations en métaux ont été enregistrées seulement pendant 6 jours, du 26 septembre au 2 octobre. Leurs écarts types moyens étaient de 3 % et 6 % pour Pb et Zn respectivement. Les concentrations enregistrées entraînent des atténuations du signal de S(0) variant entre 6 et 15 %. La correction semble donc effectivement nécessaire pour le suivi précis de la concentration du soufre élémentaire.

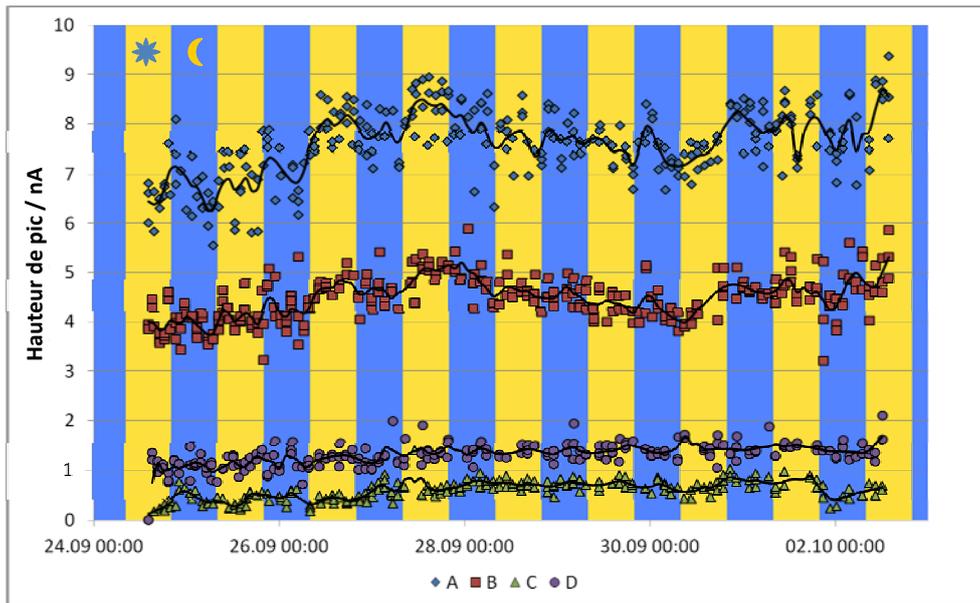


Figure 31 : Résultats bruts (triplicats non moyennés) pour le suivi des ESR sur la Deûle du 24 septembre au 2 octobre 2012 (Les lignes noires correspondent aux courbes lissées par la méthode LOESS).

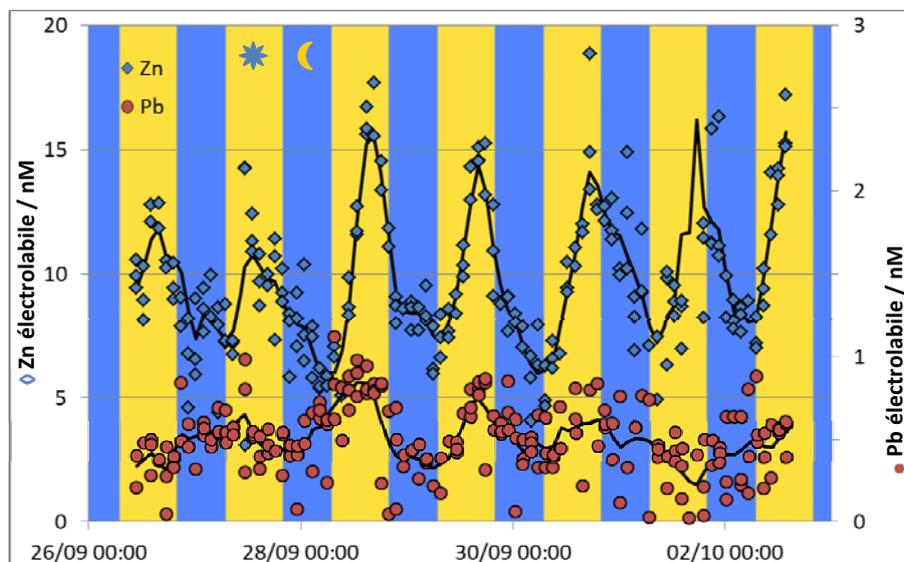


Figure 32 : Suivi du zinc et du plomb sur la Deûle du 26 septembre au 2 octobre 2012.

Les concentrations des trois ESR ont été calculées à partir des équations précédentes et sont présentées Figure 33. Les incertitudes relatives comprenant l'erreur sur la mesure (1 écart type), la calibration et les corrections ont également été calculées par différentielle logarithmique et sont de 22 %, 11 % et 26 % pour S(0), GSH et TA, respectivement.

Au vu des courbes et en tenant compte de l'erreur importante sur les mesures, aucune variation significative ne peut être considérée pour TA. Les concentrations en soufre élémentaire par contre, semblent être en lien avec la remise en suspension des sédiments. Sa corrélation avec la turbidité est en effet assez bonne ($R = 0,57$ pour un R statistiquement corrélatif à partir de $0,18$ pour $\alpha = 5\%$). La production de S^0 dans le compartiment sédimentaire pourrait être due à la réoxydation partielle d'AVS (Acid Volatile Sulfides) au contact d'oxydant comme l'oxygène (Troelsen et Jorgensen 1982 ; Burton et al. 2006b). Il se peut également qu'il soit consommé et produit biologiquement par des chimio-organotrophes qui utilisent le soufre oxydé comme accepteurs d'électrons, par des chimio-autotrophes qui utilisent le soufre réduit comme source d'énergie ou encore par des phototrophes qui se servent du soufre réduit comme donneur d'électrons (Howarth et al. 1992). Très réactif et de solubilité très faible dans l'eau, sa concentration dans le sédiment de la Deûle représente seulement un faible pourcentage des composés pyritiques (données non publiées).

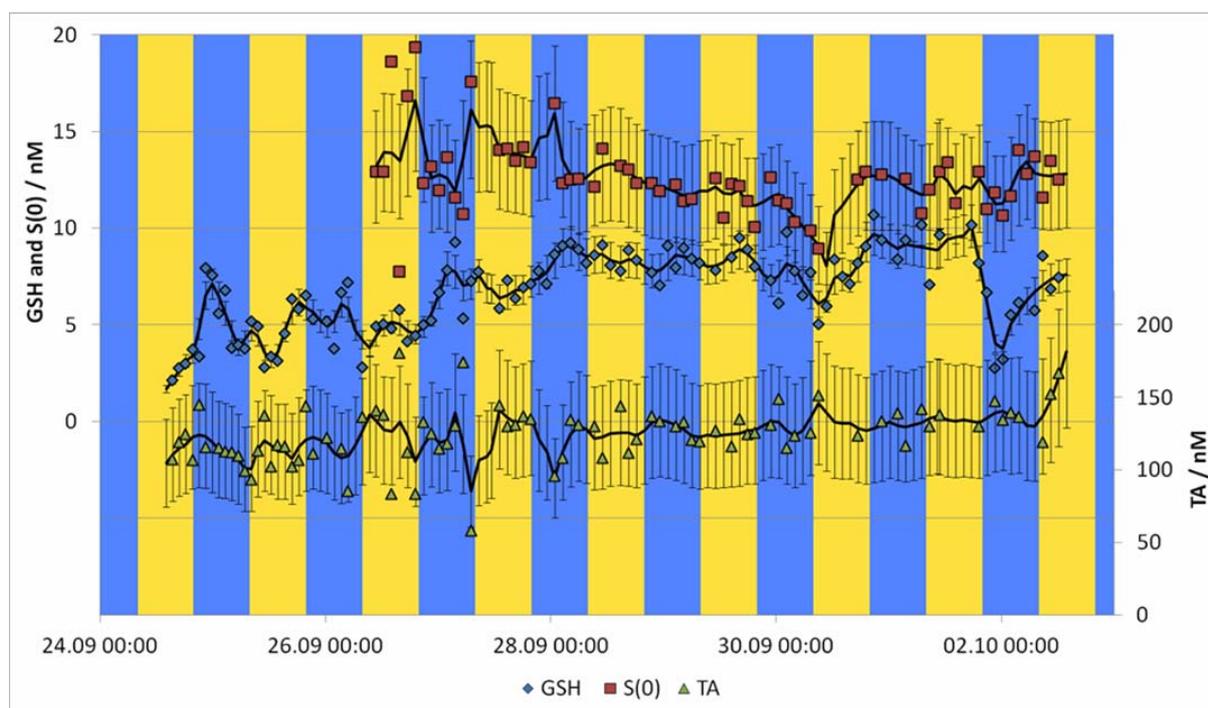


Figure 33 : Variations des ESR dans la Deûle entre le 24 septembre et le 2 octobre 2012.

Le GSH est une molécule qui joue un rôle intracellulaire très important pour le développement et la survie de nombreuses plantes aquatiques : stockage et transport de soufre réduit, tampon rédox pour la compensation de stress oxydatifs, régulation de l'activité enzymatique et hormonale, détoxification et transport de substances xénobiotiques,

notamment de métaux traces (Grill et al. 2002). Il peut être relargué en solution lors de la dégradation des organismes (principalement la nuit). Il ne semble ainsi pas étonnant de l'observer en lien avec l'activité biologique : les variations du glutathion réduit et du pH sont relativement bien anti-corrélées ($R = -0,56$) ; ce dernier augmentant la journée et diminuant la nuit de par l'alternance respiration – photosynthèse.

Si l'étude des ESR dans les eaux de surface par voltampérométrie a donné lieu à plusieurs publications, l'approche quantitative de ces ESR et leur suivi en ligne n'avaient, à notre connaissance, jamais été effectués. Ainsi, les principaux résultats obtenus lors de cette étude de développement analytique sont :

- Le développement d'une procédure d'identification basé sur la construction de pseudopolarogrammes et des ajouts de cuivre ;
- L'adaptation de cette procédure simplifiée pour le suivi en ligne de ces ESR ;
- L'application de cette procédure sur la Deûle : (i) identification du soufre élémentaire, du thioacétamide et du glutathion réduit et (ii) suivi de ces espèces pendant 8 jours avec une résolution temporelle de 90 min.

Bien que les calibrations et les corrections entraînent une erreur relativement importante sur les concentrations calculées, l'évolution de la majorité de ces espèces reste interprétable : les premiers résultats semblent indiquer un comportement cyclique du soufre élémentaire en lien avec la remobilisation du sédiment et du glutathion réduit potentiellement en lien avec l'activité biologique. La différence d'espèces observée entre un échantillon ramené au laboratoire et un échantillon analysé sur place met bien en exergue l'intérêt du suivi en ligne de ces espèces relativement instables au contact de l'oxygène.

Afin de prouver la robustesse de cette méthode, la prochaine étape de ce développement analytique sera son application dans de nouveaux milieux aquatiques, contenant une matrice et des ESR différentes. A plus long terme, l'objectif sera le suivi simultané et en routine des ETM et ESR sur de plus longues périodes de temps pour mieux comprendre à l'échelle de la journée comment le cycle du soufre dans les eaux de surface impacte le devenir des ETM.

5. Conclusion

Dans les systèmes aquatiques, de nombreux phénomènes biogéochimiques ont lieu continuellement et peuvent ainsi modifier très rapidement le comportement des ETM en terme de concentrations et de spéciation. Le premier objectif de ce travail a donc été de développer des outils analytiques permettant le suivi en ligne et automatisé de cette dynamique des ETM, avec une résolution temporelle de l'ordre de l'heure. Ainsi, une station automatisée de suivi des ETM par voltampérométrie (ATMS : Automatic Trace metal Monitoring Station) a été construite, à partir de modules commercialisés (potentiostat-galvanostat, pompes, microburettes, stand voltampérométrique) d'un interfaçage, et d'un programme de commande de l'ensemble du système. L'usage d'une électrode à goutte de mercure stationnaire en tant qu'électrode de travail et de micro-burettes automatisées (pour l'ajout d'acide et de solution tampon) a permis la détection des concentrations en Mn, Zn et Pb électrolabiles sans ajout de réactif et en Zn, Cd et Pb lixiviables à pH = 2 avec une fréquence de 18 mesures par 24h.

La force de ce système est en outre sa versatilité. En effet, l'électrode de travail, les procédures et les réactifs pouvant être changés, de nombreuses analyses en ligne peuvent être envisagées selon la demande et les caractéristiques spécifiques de chaque masse d'eau. Cette adaptabilité a ainsi été exploitée pour le suivi des espèces soufrées réduites dans la colonne d'eau. Toujours avec l'électrode à goutte de mercure stationnaire, une procédure de pseudopolarogrammes simplifiés, couplée à des ajouts de Cu^{2+} , a permis l'identification et la quantification de soufre élémentaire, de thioacétamide et de glutathion réduit avec une fréquence de 16 mesures par jour.

Le chapitre suivant a pour but de montrer les informations que l'on peut acquérir avec un tel système automatisé dans des conditions réelles de suivi en ligne. Pour ce faire, nous avons choisi un site d'étude qui devait tout d'abord permettre de placer l'ATMS dans un endroit protégé et alimenté en courant. Deuxièmement, nous avons également choisi un site qui était contaminé par les ETM pour limiter les problèmes de détection de faibles concentrations. Enfin, le choix du site devait aussi inclure la problématique de l'impact de la navigation en canal sur la qualité de l'eau pour compléter l'étude menée par Prygiel (2013). Ainsi, il nous a semblé pertinent de positionner l'ATMS sur la Deûle à Auby qui répond aux critères suivants : (i) forte contamination en Zn et Pb des sédiments ; (ii) remise en suspension

récurrente des sédiments de surface lors du trafic fluvial en journée et (iii) bien que la Deûle soit considérée comme une masse d'eau fortement modifiée, elle subit néanmoins les principales évolutions biogéochimiques d'un cours d'eau général, mis à part la hauteur d'eau qui reste globalement constante quelle que soit la période de l'année.

Chapitre III : Comportement journalier et annuel des ETM dans un système aquatique impacté par des remises en suspension quotidiennes du sédiment

Chapitre III : Comportement journalier et annuel des ETM dans un système aquatique impacté par des remises en suspension quotidiennes du sédiment.

Comme mentionné précédemment, la Deûle est un canal à grand gabarit où le trafic fluvial est intense en journée et stoppé pendant la nuit. La zone d'étude se situe à Auby, juste en aval des usines Umicore et Nyrstar et en amont de l'ancienne usine Métaleurop. Les sédiments dans cette zone sont extrêmement pollués en éléments métalliques, notamment en cadmium, plomb et zinc. Etant donné que la hauteur d'eau de ce canal n'excède pas 3-4 m et est relativement constante au cours de l'année car régulée par les écluses, le passage de péniches tout au long de la journée remet régulièrement une partie des sédiments de surface en suspension.

L'objectif de ce chapitre est, dans un premier temps, d'essayer d'extraire les principaux facteurs qui pourraient contrôler la dynamique des ETM libres (électrolabiles) et/ou réactifs (facilement extractibles en milieu acide) dans cette colonne d'eau régulièrement perturbée et de montrer l'impact de la navigation sur la remobilisation des ETM. Pour mieux appréhender ces phénomènes transitoires et cette dynamique des ETM, la campagne de suivi en ligne réalisée entre le 07 et le 16 juillet 2011, a été retenue. Dans un second temps, la présentation et l'analyse des données sur l'ensemble des campagnes de l'année 2011 sera effectuée afin d'observer l'évolution du système sous l'influence des conditions saisonnières et en particulier leur impact sur les cycles journaliers des ETM.

1. Approche mécanistique du devenir des ETM lors des remises en suspension récurrentes des sédiments

1.1. Présentation des données du suivi en ligne

Les courbes de suivi du pH, de l'oxygène dissous, de la turbidité et des concentrations en manganèse, plomb et zinc électrolabiles (El) et plomb et zinc lixiviables à pH acide (LpA), pour la campagne de juillet 2011, sont présentées Figure 34.

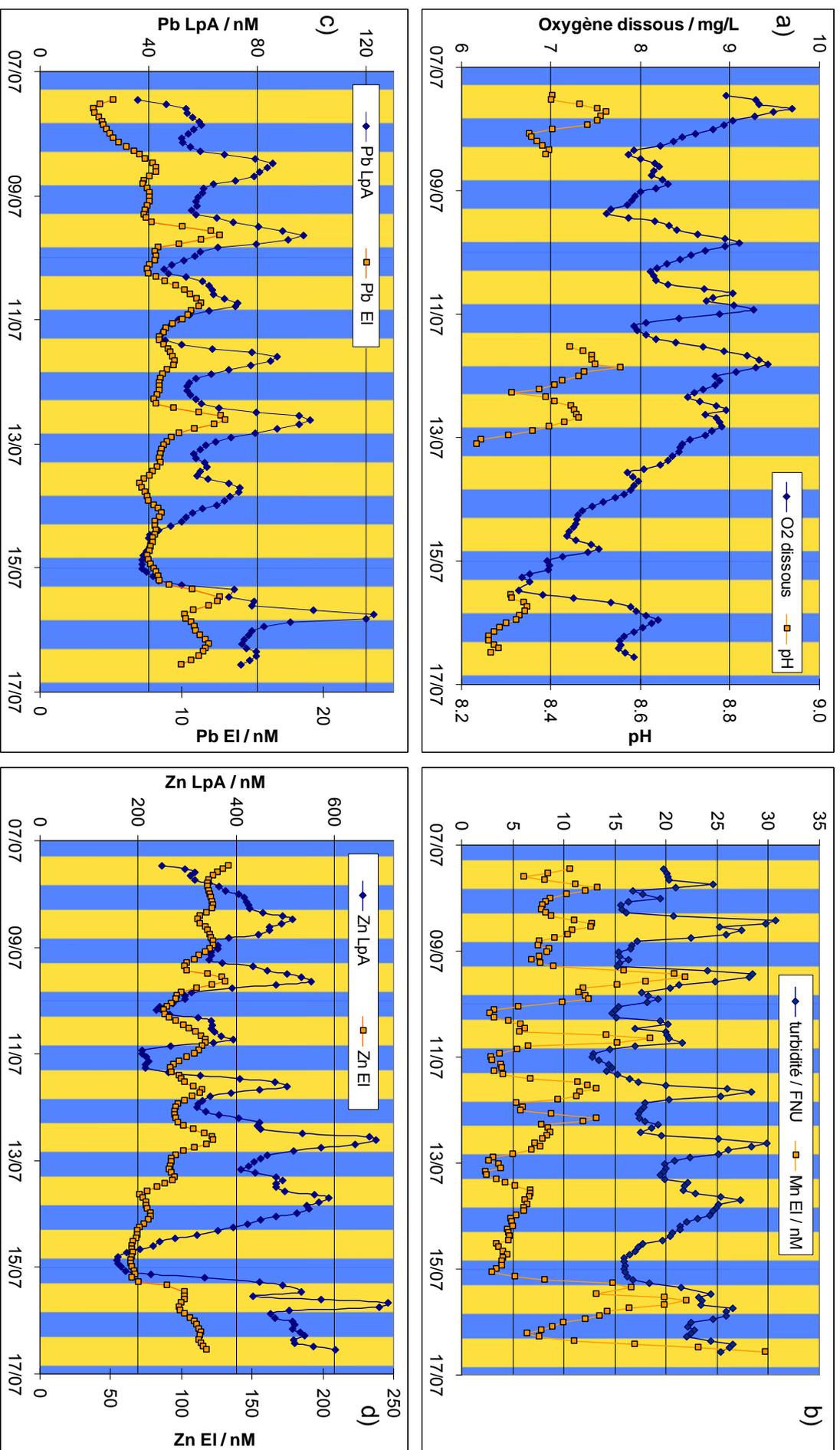


Figure 34: Résultats obtenus lors de la campagne de monitoring du 7 au 16 juillet 2011 pour a) le pH et l'oxygène dissous, b) Mn(II) et la turbidité, c) Pb EI et LpA et d) Zn EI et LpA.

Oxygène — Les teneurs en oxygène (mesurées par voltampérométrie) dans la colonne d'eau varient entre 6,6 et 9,7 mg L⁻¹ (soit entre 72 et 112 % de saturation) sur l'ensemble de la période avec une moyenne à 8,2 mg L⁻¹. On note une chute importante des concentrations en oxygène dissous entre le 13 juillet au soir et le 15 au matin. Des cycles journaliers sont clairement mis en évidence avec des amplitudes de l'ordre de 0,5-1 mg L⁻¹. Les valeurs sont minimales en début de journée et maximales le soir. Dans la littérature, l'activité photosynthétique est très souvent la cause de l'augmentation des teneurs en O₂ la journée alors que la respiration des organismes devient prépondérante la nuit. Dans notre cas, les faibles amplitudes de concentrations observées pendant la période non naviguée (13-15 juillet) laisse supposer que l'activité biologique n'est pas le seul moteur de l'oxygénation de la colonne d'eau de la Deûle. En effet, la navigation joue ici un rôle très significatif et permet de maintenir des concentrations en oxygène dissous de l'ordre de 8-9 mg L⁻¹ en assurant au moins 20% de l'oxygénation de la voie d'eau sur cette période.

pH — En raison de dysfonctionnements répétés de la carte d'acquisition, les données relatives au pH sont incomplètes. Cependant, les valeurs restantes suggèrent un milieu basique (8,2 < pH < 8,5) et des différences jour-nuit significatives. Notons que ces valeurs de pH relativement basiques ne seront pas favorables à la mise en solution des ETM dans la Deûle. Les valeurs de pH diminuent d'environ 0,2 unité pendant la nuit probablement en raison de la respiration et de la dégradation de la matière organique. Le milieu aquatique étant riche en carbonates, cette diminution n'est, d'après les considérations présentées chapitre I (partie I.1.4), pas directement liée aux équilibres thermodynamiques : le système qui régule le pH est ici le couple CaCO_{3(s)}/CO_{2(g)} et la neutralisation de l'excès de gaz carbonique par la calcite implique une cinétique de dissolution relativement lente permettant de clairement observer des cycles à l'échelle de la journée (de Montety et al. 2011). Pour mettre en évidence ces éventuels cycles de dissolution/précipitation, des prélèvements d'eau ont été réalisés toutes les deux heures pendant 24h et les éléments majeurs, en particulier Ca²⁺, ont été quantifiés (Figure 35). Au vu des résultats, les variations entre le jour et la nuit ne sont pas significatives mais des expériences sur de plus longues périodes avec filtration en ligne seraient nécessaires pour confirmer ou non cette conclusion. Dans tous les cas, il semble que nous soyons confrontés à une évolution du système peu habituelle puisque l'on observe à la fois des augmentations en journée des valeurs de pH et de conductivité. En effet, ces 2 paramètres

devrait à priori varier de manière anti-corrélée dans le cas de cycles de dissolution / précipitation de la calcite.

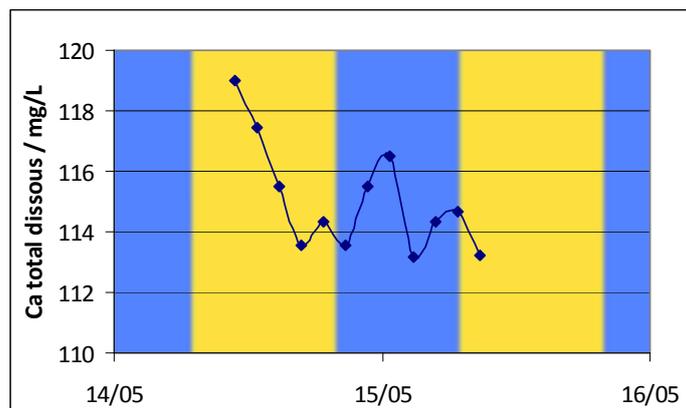


Figure 35 : Variations des concentrations en calcium total dissous sur 24 h.

L'hypothèse d'un changement de pH dû à la remise en suspension du sédiment a été considérée. Les analyses du pH réalisées dans le sédiment de surface (figure 36) ont montré une forte acidification des eaux interstitielles dans les premiers centimètres (entre 1 et 2,5 unités de pH) avant une éventuelle ré-augmentation des valeurs proches de celles mesurées dans la colonne d'eau. La remise en suspension des sédiments de surface devrait donc entraîner une acidification en journée, ce qui n'est pas le cas pour notre système.

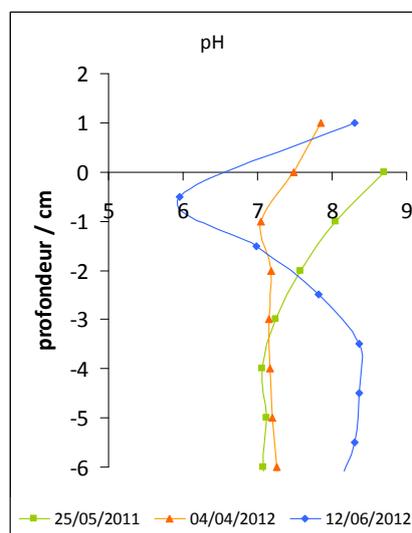


Figure 36 : Variations du pH dans les eaux interstitielles du sédiment de surface de la Deûle en mai 2011 et avril 2012 (Prygiel 2013) et en juin 2012.

Turbidité — Même en l'absence de navigation, pendant environ 36 heures, la Deûle reste une voie d'eau turbide avec des valeurs minimales situées autour de 15 FNU (présence d'algues et de fines particules). L'augmentation de la turbidité en journée est clairement liée au trafic

fluvial et des maxima à plus de 30 FNU sont observés en surface. Les cycles journaliers ne sont pas réguliers car ils dépendent de la fréquence du trafic, de la taille, du chargement et de la vitesse des péniches. La sédimentation des particules se fait rapidement la nuit de sorte que le matin, les valeurs de turbidité sont revenues à leurs valeurs de base.

Manganèse — Le manganèse (II) a été détecté sur eau brute par voltampérométrie [Mn El]. En milieu acide, la réduction des protons masque la réoxydation du manganèse de sorte que Mn LpA n'est pas mesurable. Outre sa toxicité potentielle pour les organismes (si présent en très fortes concentrations), Mn(II) est très présent dans les eaux interstitielles des sédiments et les particules. Il peut alors servir de traceur en cas de remise en suspension des sédiments (Lesven et al. 2009) car sa réoxydation est lente, même en milieu oxygène. Les teneurs en manganèse varient de 2,3 à 30 nmol L⁻¹ et sont significativement corrélées à la turbidité (R = 0,53). La nuit, la réoxydation / adsorption du manganèse dissous fait rapidement baisser les concentrations. La période de 2 jours, non naviguée, est caractérisée par des teneurs en Mn(II) très faibles (de l'ordre de 5 nmol L⁻¹) confortant l'impact de la navigation sur les teneurs en manganèse dissous dans le canal de la Deûle.

Plomb et Zinc — le plomb et le zinc sont deux ETM particulièrement présents dans les sédiments de la zone d'étude (présence d'usines métallurgiques). L'ATMS a permis d'estimer les concentrations dissoutes dans l'eau brute (Me El) puis celles après acidification (Me LpA) qui prennent alors en compte la fraction métallique (i) désorbée des particules et des colloïdes ; (ii) décomplexée partiellement de la matière organique ; et (iii) remise en solution à la suite de la dissolution du carbonate de calcium et dans une moindre mesure d'autres précipités comme certains sulfures volatiles.

Les concentrations LpA sont en moyenne égales à 64 nmol L⁻¹ pour Pb et 404 nmol L⁻¹ pour Zn avec des maxima pouvant atteindre, respectivement 100 et 700 nmol L⁻¹. Des variations journalières sont clairement mises en évidence et comme pour Mn, deux périodes très différentes sont à considérer : du 07 au 13, puis du 15 au 16 juillet. Le trafic fluvial y est actif en journée remettant en suspension une partie des sédiments de surface. Les forts pics observés en journée pour les métaux LpA sont très probablement issus des métaux particuliers désorbés (et/ou solubilisés) lors de l'acidification de l'échantillon dans la cellule de mesure. Il n'est donc pas surprenant dans ce cas de trouver d'excellentes corrélations entre turbidité et métal LpA (R = 0,80 pour le zinc et R = 0,82 pour le plomb). Le 14 juillet 2011,

contrairement aux dimanches où les horaires de fonctionnement des écluses sont simplement restreints, le trafic fluvial est complètement stoppé. La turbidité reste donc très faible durant cette journée et aucun pic n'est enregistré pour les métaux LpA. Ils atteignent même le 15 juillet au matin un minimum sous la ligne de base habituelle, suggérant que l'ensemble des particules n'est pas complètement re-sédimenté durant une seule nuit.

Les concentrations en plomb et zinc électrolabiles sont en moyenne égales à 6,7 et 100 nmol L⁻¹, respectivement. Plusieurs maxima sont enregistrés dépassant 10 nmol L⁻¹ pour Pb et 120 nmol L⁻¹ pour Zn. Dans la très grande majorité des cas, les concentrations électrolabiles augmentent le matin dès les premières remises en suspension de sédiment suggérant que le trafic fluvial pourrait jouer un rôle important sur la mobilité du zinc et du plomb. Par ailleurs, le ratio El/LpA a été calculé pour Zn et Pb. Les valeurs moyennes sont respectivement de 0,27 et 0,14 suggérant que le zinc est plus labile que le plomb dans l'eau de la Deûle. Ce résultat est en accord avec de nombreux travaux antérieurs (Pei et al. 2000 ; Tang et al. 2002 ; Charriau et al. 2011). Ce ratio a tendance à diminuer la journée avec les fortes augmentations de métaux particuliers et à augmenter la nuit lorsque la turbidité rediminue.

Ces premiers résultats montrent clairement des variations rapides de concentrations en ETM dans la colonne d'eau à l'échelle de la journée. Une part importante est probablement attribuée à la navigation et à la remise en suspension des particules sédimentaires mais d'autres processus peuvent aussi intervenir comme l'activité biologique, la température... Nous allons donc maintenant détailler plus précisément les principaux facteurs qui pourraient avoir des rôles significatifs dans la dynamique des ETM au cours de ce suivi.

1.2. Etude de facteurs impactant les ETM dans la colonne d'eau

1.2.1. Processus non liés à la navigation

Si la navigation semble de prime abord l'explication la plus simple aux augmentations en Pb et Zn El, certains mécanismes indépendants de la remobilisation des sédiments doivent être considérés : les potentiels apports des usines Umicore/Nyrstar, les flux benthiques en ETM et l'influence des cycles biologiques vont donc être évalués.

1.2.1.1. Apports anthropogéniques quotidiens

Les usines Umicore et Nyrstar, sont considérées dans cette étude comme sources d'une pollution historique, aujourd'hui contenue dans le sédiment. Mais malgré les progrès réalisés en termes de normes environnementales et de traitement des effluents industriels, une certaine quantité d'ETM est toujours rejetée dans la Deûle et doit être considérée comme une potentielle explication aux variations enregistrées. Ces deux usines, bien que séparées administrativement, partagent le même site d'exploitation et la même station de traitement des eaux. Les valeurs des rejets déclarées sont des valeurs moyennes journalières qui ne permettent pas d'être corrélées directement avec les courbes de l'ATMS. Pour cela, on intègre d'abord les courbes de concentrations en métaux électrolabiles enregistrées par voltammétrie et, en tenant compte du débit connu de la Deûle, on peut calculer le flux massique journalier et le comparer aux concentrations données par les industriels. Lors de l'intégration, l'aire due à la ligne de base et l'aire due aux pics journaliers ont été différenciées afin de vérifier si l'une ou l'autre pourrait être en lien avec les rejets. La Figure 37 présente ces flux massiques intégrés et les rejets déclarés par Umicore (pas de spéciation indiquée) moyennés sur la semaine (les valeurs journalières des rejets n'ont pas été présentées pour des questions de confidentialité). Pour les deux métaux, les rejets sont largement en dessous de la concentration de base enregistrée. En ce qui concerne les pics journaliers, les concentrations sont du même ordre de grandeur. Cependant les variations ne semblent pas du tout correspondre et aucune corrélation n'a été trouvée significative ($|R| < 0,34$ pour R significatif = 0,71). De plus, les effluents de la station sont à priori éliminés en continu et les apports de ces usines auraient plutôt tendance à augmenter les valeurs de la ligne de base.

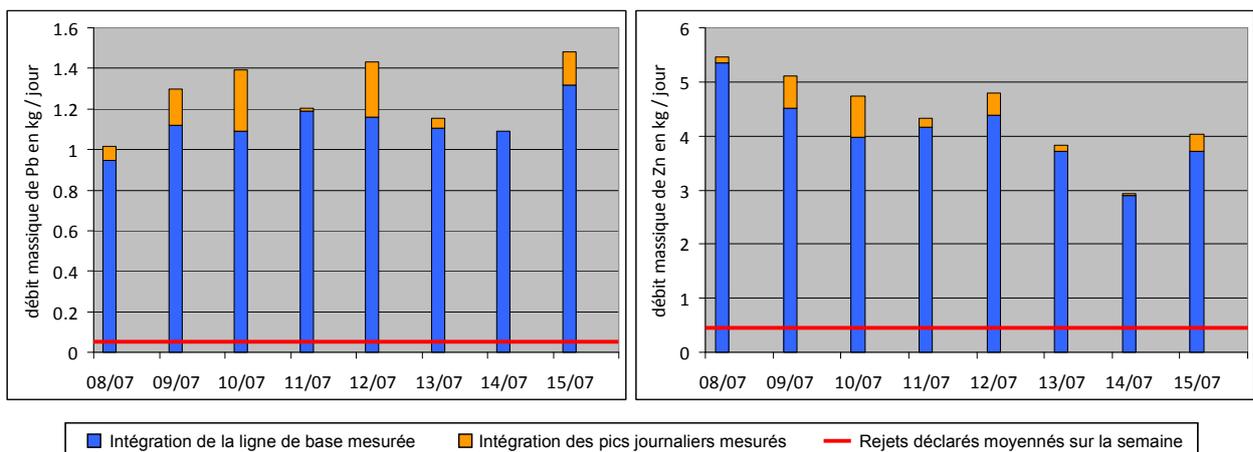


Figure 37 : Intégration des concentrations en métaux électrolabiles mesurées (ligne de base + pics) vs rejets déclarés par Umicore du 8 au 15 juillet 2011.

1.2.1.2. Flux benthiques

En l'absence de perturbations du sédiment liées à l'hydrodynamisme de la colonne d'eau (courants gravitaires et passages de bateaux), il existe tout de même des échanges entre le compartiment sédimentaire et la colonne d'eau. On peut notamment citer la bioturbation qui peut remettre légèrement les particules sédimentaires en suspension et favoriser des flux d'eau dans les sédiments et les gradients de concentrations d'éléments dissous entre l'eau surnageante et l'eau interstitielle qui vont induire des flux diffusifs. Ces flux d'ETM ont précédemment été évalués pour les sédiments de la Deûle, notamment par Lourião-Cabana et al. (2012). D'après ces travaux, l'apport de Zn dissous du sédiment vers la colonne d'eau est de $168 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ce qui correspond à une augmentation sur 12 h de 0,67 nM en considérant une profondeur de 3 m pour la Deûle. Les pics de Zn El étant de l'ordre de la vingtaine de nM, les flux benthiques ne peuvent pas être considérés comme étant un paramètre majeur de ces augmentations de zinc en journée. En ce qui concerne le plomb, un flux de $-13 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ a été trouvé (données non publiées) mais avec une incertitude assez forte de $\pm 8 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. La tendance étant négative et relativement faible, on peut tout de même affirmer que le flux benthique en plomb ne peut également pas expliquer les augmentations journalières de ce métal dans la colonne d'eau.

1.2.1.3. Cycles biologiques journaliers

Les cycles biologiques journaliers présentés partie I.1.4 peuvent être à la source d'importantes variations de la concentration des ETM électrolabiles. Les variations de pH et de température notamment peuvent être cruciales pour la spéciation des métaux. Par rapport à nos données expérimentales et celles enregistrées par Prygiel (2013), il apparaît que les valeurs du pH, de la température et les concentrations en oxygène dissous augmentent la journée et diminuent la nuit, même en l'absence de navigation. Cela signifie que l'activité photosynthétique liée au phytoplancton — dans le canal de la Deûle, les macrophytes ne sont pas présents — est en partie un moteur de variation du pH et de l'oxygène dissous. Ainsi, si la température et le pH étaient les deux principaux facteurs qui contrôlaient la mobilité des cations métalliques dans la colonne d'eau de la Deûle, les concentrations détectées en métaux El devraient suivre des comportements opposés à ceux observés. En effet : (i) le pH plus acide en période nocturne

devrait entraîner la décomplexation et la désorption des métaux, ainsi que la dissolution partielle de phases porteuses comme la calcite et (ii) la désorption des métaux, processus exothermique, devrait être favorisée par les températures nocturnes.

Les pics principaux observés pour le plomb et le zinc électrolabile (El) ne sont donc pas dus à l'activité biologique. Cependant, il semblerait tout de même que ces variations de pH et de température dans la colonne d'eau induisent des variations secondaires plus faibles sur les teneurs en Pb et Zn dissous électrolabiles car de petits pics ou épaulements peuvent être observés la nuit, particulièrement lorsque les pics diurnes sont faibles (comme autour du 14 juillet par exemple, voir Figure 34).

1.2.2. Processus liés à la navigation

Les apports atmosphériques et terrestres de particules, couplés à un débit relativement lent, entraînent un taux de sédimentation fort dans la Deûle. Le trafic fluvial, dans cette rivière canalisée relativement peu profonde (3-4 m), peut être une source d'ETM lors de la remise en suspension de ces sédiments à travers plusieurs processus : la dilution des eaux interstitielles, la réoxydation des sulfures dans la colonne d'eau oxygène, la dissolution partielle de phases porteuses de métaux ou encore des processus de sorption.

Contribution de la dilution des eaux interstitielles – L'apport de particules contaminées dans les sédiments de surface peut provoquer, lors des mécanismes de la diagenèse précoce, des pics de concentration en métaux dissous dans les eaux interstitielles, particulièrement dans les premiers cm de la colonne sédimentaire. Ainsi, dans le cas de la Deûle où la contamination sédimentaire est extrêmement forte (Lesven et al. 2010), la remise en suspension des sédiments induit une dilution des eaux interstitielles dans les eaux de surface, ce qui pourrait alors se traduire par une augmentation des concentrations en métaux dans la colonne d'eau.

Le prélèvement, la découpe et la centrifugation en milieu anoxique de carottes sédimentaires ont permis de mesurer les concentrations en métal total dissous. La Figure 38 expose les profils réalisés en mai 2012 pour le zinc et le plomb.

Globalement, les concentrations en Pb et Zn dissous dans les eaux interstitielles suivent des profils variables mais caractérisés par un maximum vers -2 cm. Celui-ci est lié notamment à

la minéralisation de la matière organique complexante des ETM ainsi qu'à la réduction des oxydes de fer et de manganèse, qui sont également des phases porteuses pour les ETM. La diminution des valeurs de pH sous l'interface favorise aussi un relargage des cations métalliques.

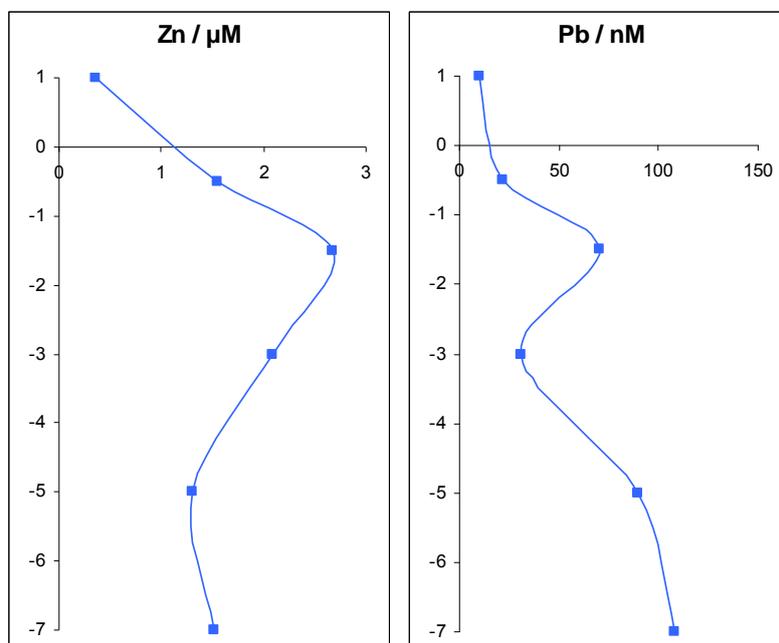


Figure 38 : Profils des concentrations en zinc et en plomb dans les eaux interstitielles d'Auby obtenues par découpage, centrifugation et filtration en mai 2012.

Cependant, les valeurs mesurées à l'interface doivent être considérées avec précaution. En effet, la remise en suspension des sédiments entraîne la réoxydation récurrente du sédiment de surface et peut donc favoriser l'adsorption des ETM dissous sur les oxydes de fer. Ainsi, on peut supposer que le matin, la première remise en suspension des sédiments devrait apporter à la colonne d'eau plus d'ETM dissous que le soir quand les sédiments de surface ont été enrichis en oxygène par brassage. Il est donc difficile de statuer, avec ces profils ponctuels réalisés en journée, quelles quantités de métaux peuvent être réellement diluées dans la colonne d'eau. Pour avoir un ordre de grandeur des teneurs maximales obtenues par dilution, on considèrera les concentrations maximales en Zn et Pb à -1,5 cm. De plus, en supposant une remise en suspension de 1 cm de sédiment contenant 75 % d'eau dans une colonne d'eau de 3 m, on obtient des augmentations de 6 nM de Zn et 0,6 nM de Pb, ce qui n'est pas suffisant pour expliquer les augmentations enregistrées par la station voltampérométrique. Sachant que ce calcul est fait avec les concentrations totales dissoutes, on peut supposer que la dilution des EI ne devrait donc pas être significative pour l'augmentation des

concentrations électrolabiles puisque le rapport des teneurs électrolabiles (voltampérométrie) / totales dissous (ICP-MS) est généralement bien inférieur à 1.

Par ailleurs, la répétition des remises en suspension au cours de la journée doit également être prise en compte dans ces calculs estimatifs. Si l'on considère le passage de 30 péniches (moyenne basse en semaine), entraînant la dilution de 30 fois la concentration considérée ci-dessus, ce phénomène ne pourrait alors plus être négligé. Cependant, il est peu probable que dans ces conditions de remises en suspension fréquentes, le stock de plomb et de zinc dissous se reforme instantanément dans les eaux interstitielles de surface (des expériences en laboratoire pourraient permettre de conforter cette hypothèse).

Dissolution de phases porteuses – Les AVS (Acid Volatile Sulfides) sont des composés soufrés réduits présents dans le sédiment à des profondeurs où les sulfates ont été réduits en sulfures. Ces sulfures ont une bonne affinité avec de nombreux ETM, en particulier Pb et Zn. Leur apparition va entraîner la précipitation de sulfures métalliques MeS. Les précipités de sulfures ferreux FeS (voire FeS₂) peuvent également être de très bonnes phases d'adsorption pour les métaux mais, à priori, pas pour le plomb et le zinc (Morse et Luther III 1999). Ceci provient du fait que les constantes thermodynamiques de formation de PbS et ZnS sont plus fortes que celles de FeS et que les cinétiques de formation de ces précipités sont également plus rapides que celles des sulfures de fer.

Lors de la remobilisation du sédiment, l'exposition à l'oxygène rend ces sulfures thermodynamiquement instables. Cependant, si la réoxydation de FeS se fait rapidement (temps de demie-vie d'environ 5 min d'après Simpson et al. 1998), PbS et ZnS ont des cinétiques de réoxydation beaucoup plus lentes leur permettant d'être relativement stables pendant quelques jours, voire quelques semaines pour ZnS (Simpson et al. 2000 ; Sukola et al. 2005). La réoxydation de ces phases ne devrait donc pas contribuer significativement au relargage de Pb et Zn électrolabiles.

La calcite présente dans les sédiments est également considérée comme une phase porteuse de métaux traces. Si ces métaux ne forment généralement pas de minéraux carbonatés discrets dans les sédiments (comme PbCO₃ ou ZnCO₃), hormis le fer dans des conditions particulières (production importante de Fe(II) en l'absence de sulfures dissous), ils peuvent néanmoins former des solutions solides (Davis et al. 1987 ; Tesoriero et Pankow 1996). Ainsi, la dissolution de la calcite est susceptible de libérer des ETM dans l'eau. Dans les eaux de

surface et dans les eaux interstitielles des sédiments de surface de la Deûle, nous avons mesuré les valeurs de pH, l'alcalinité et les concentrations en calcium et avons calculé à l'aide du logiciel Minteq, les indices de saturation de la calcite et autres solides carbonatés (en tenant compte également des autres espèces dissoutes présentes). Les résultats (Tableau 7) indiquent que la calcite a davantage tendance à se dissoudre dans les eaux interstitielles que dans les eaux de surface, démontrant que la mise en solution des ETM par dissolution de la calcite est peu probable lors des remises en suspension récurrentes des sédiments de surface.

Tableau 7 : indices de saturation pour plusieurs solides carbonatés calculés avec Visual Minteq pour les eaux interstitielles (EI) du sédiment de surface et la colonne d'eau (CE) de la Deûle. Les indices en rouge correspondent à la sursaturation.

		Indice de saturation		
		CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	
		calcite	dolomite (amorphe)	dolomite cristallisée
EI	04/04/2012	0,233	-1,156	-0,542
	27/04/2012	1,163	0,694	1,301
CE	30/04/2012	0,974	0,339	0,942
	09/05/2013	0,568	-0,43	0,165

Réactions de sorption – L'analyse de la répartition des ETM dans la phase solide d'une carotte sédimentaire de la Deûle a été réalisée par Prygiel (2013) à l'aide d'extractions séquentielles selon la méthode certifiée développée par Rauret (1998) et améliorée par Pueyo et al. (2008). Pour le premier centimètre de sédiment, il a été trouvé que 5 % du plomb total et 10 % du zinc total étaient présents dans la fraction « Carbonate + Echangeable », fraction libérant les ETM en présence d'une solution d'acide acétique 0,11 M à température ambiante. Cela correspondait ainsi à 5,0 mmol kg⁻¹ de Pb et 55 mmol kg⁻¹ de Zn. Avec ces concentrations, nous avons calculé que si l'ensemble de la fraction échangeable était redissoute dans la colonne d'eau lors de la remise en suspension, une augmentation de 62 nM de Pb et de 1360 nM de Zn serait enregistrée. La remise en solution d'environ 5 % de cette fraction serait ainsi suffisante pour expliquer les pics de concentration observés.

C'est pourquoi la remise en solution de Pb et Zn électrolabile pendant la journée est probablement due à un processus de désorption rapide de la surface d'argiles, d'(hydr)oxydes de fer et/ou de manganèse ou de carbonates. Plusieurs types de désorption peuvent avoir lieu avec différentes cinétiques (Ho et al. 2012). Elles dépendent notamment de : (i) la température, (ii) la nature de la liaison métal-particule (monovalent ou bivalent), (iii) la concentration en métal dans l'eau environnante, (iv) les espèces en compétition dans le milieu

(par exemple H^+ , Ca^{2+} ou encore Mg^{2+}) et (v) la présence d'un ligand (par exemple organique) qui déplacerait l'équilibre en faveur de la désorption du cation métallique.

Ces processus de désorption pourraient alors être limités dans le temps par la réadsorption et/ou la coprécipitation simultanée sur, par exemple, les oxydes de fer et de manganèse fraîchement reprécipités. Ainsi, en fin de soirée et la nuit, l'arrêt de la remise en suspension du sédiment stopperait tout phénomène de désorption et les colloïdes d'oxydes, formés récemment et toujours en suspension, permettraient le piégeage efficace des métaux précédemment libérés.

La mise en œuvre de techniques analytiques en ligne, complétées par des analyses au laboratoire, a permis ici de comprendre, en partie, les mécanismes liant la remobilisation des sédiments lors du passage de péniche sur la Deûle à la dynamique du plomb et du zinc dans la colonne d'eau. La haute résolution temporelle des mesures voltampérométriques a notamment permis d'observer que :

- la navigation des péniches en journée entraîne la remobilisation de sédiments contaminés en ETM, ce qui accroît la concentration en Pb et Zn électrolabile dans la colonne d'eau ;
- pendant la nuit, les week-ends et jours fériés (où le trafic fluvial est quasiment inexistant), les concentrations en métaux électrolabiles chutent rapidement ;
- l'augmentation des concentrations en Pb et Zn électrolabiles dans la colonne d'eau serait due à des processus de désorption des particules sédimentaires remises en suspension ;
- les flux benthiques, la dilution des eaux interstitielles et la réoxydation des sulfures métalliques ne permettent pas d'expliquer les augmentations de métaux dissous observées en journée.

Cette étude a fait l'objet d'une publication en 2014 dans le journal Science of the Total Environment (Superville et al. 2014), disponible en Annexe VI.

2. Variations saisonnières

La partie précédente s'étant intéressée aux mécanismes entraînant la remise en solution d'ETM électrolabiles, cette partie va se concentrer sur l'impact des saisons sur ces mécanismes. Il convient de différencier pour cette étude, les variations globales des variations journalières. En effet, certains paramètres dont la valeur résulte directement de la saison (par exemple la température) peuvent avoir des conséquences sur l'allure des cycles journaliers (des concentrations en ETM El par exemple) mais ne vont pas altérer leur valeur moyenne, ou inversement. La description des données reflètera donc cette double variation. Il est également à noter que les corrélations effectuées sur deux paramètres présentant des variations globales importantes ne prendront pas en compte (ou très peu) les cycles journaliers et que seule l'observation des courbes (donc de manière qualitative) permet de décrypter la dynamique des paramètres enregistrés à l'échelle de la journée.

2.1. Paramètres généraux

Température – les températures enregistrées sur l'ensemble des campagnes varient entre 5 et 22 °C (Figure 39). Les moyennes des campagnes de janvier, avril, juillet et novembre 2011 sont respectivement égales à 6,9 ; 15,1 ; 20,7 et 8,6 °C. Deux types de variations sont observables pour chaque campagne. Premièrement, l'alternance jour-nuit fait varier la température avec des amplitudes de l'ordre de 0,5°C (Tableau 8). On peut noter les plus fortes variations d'environ 1 °C en avril 2011 et les variations quasi inexistantes en novembre 2011.

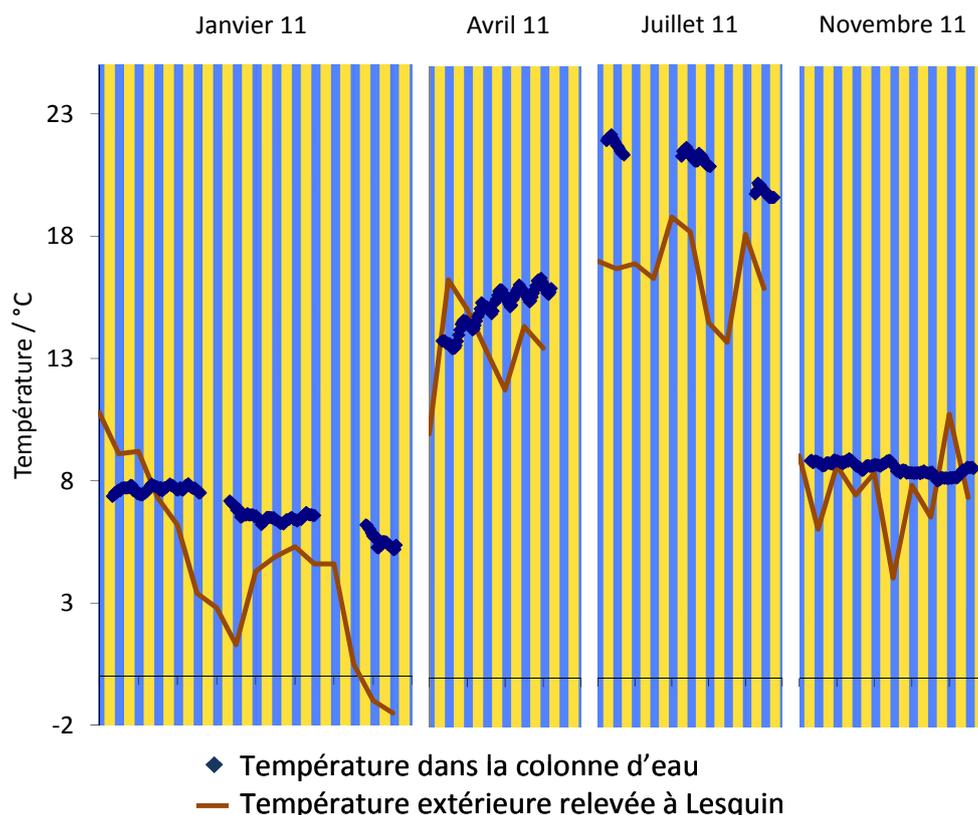


Figure 39 : Variation de la température dans la Deûle à Auby et dans l'air à la station météorologique de Lesquin sur l'ensemble des campagnes de suivi en 2011 (du 14 au 29 janvier, du 6 au 11 avril, du 7 au 16 juillet et du 23 novembre au 2 décembre 2011).

Deuxièmement, une tendance globale sur chaque campagne est mise en évidence (Tableau 8). Ainsi, en janvier 2011, une baisse globale de 7,8 à 5,5 °C est observée sur les 15 jours due à une période de gel à partir du milieu du suivi. La campagne d'avril 2011 a été réalisée pendant les premiers jours de beau temps de l'année 2011, période pendant laquelle la température a augmenté de 3 °C environ et le redémarrage important d'un développement algal (par rapport à l'hiver) a été qualitativement observé.

Tableau 8 : Amplitudes des variations de température journalières et ensoleillement moyen calculé à partir des données Météo France de la station de Lesquin (Nord).

	janv-11	avr-11	juil-11	nov-11
amplitude des variations journalières (°C)	0,2-0,3	1	0,5	0,1-0,3
ensoleillement moyen (météo France à Lesquin)	1h35	10h14	3h46	2h42
Variation globale sur la campagne (°C)	+2,3	+3	-2	-0,4

pH – les valeurs de pH sont comprises entre 7,81 et 8,56 avec une moyenne de 8,20 et un écart type de 0,14 (**figure 40**). Lors d'un même suivi, et également entre les saisons, des variations significatives sont enregistrées. Ainsi, en janvier 2011, le pH moyen de 8,15 au début du suivi augmente jusqu'à 8,3 sur les derniers jours. Le pH de la campagne de juillet évolue autour d'une moyenne de 8,4 significativement plus élevée que les autres campagnes.

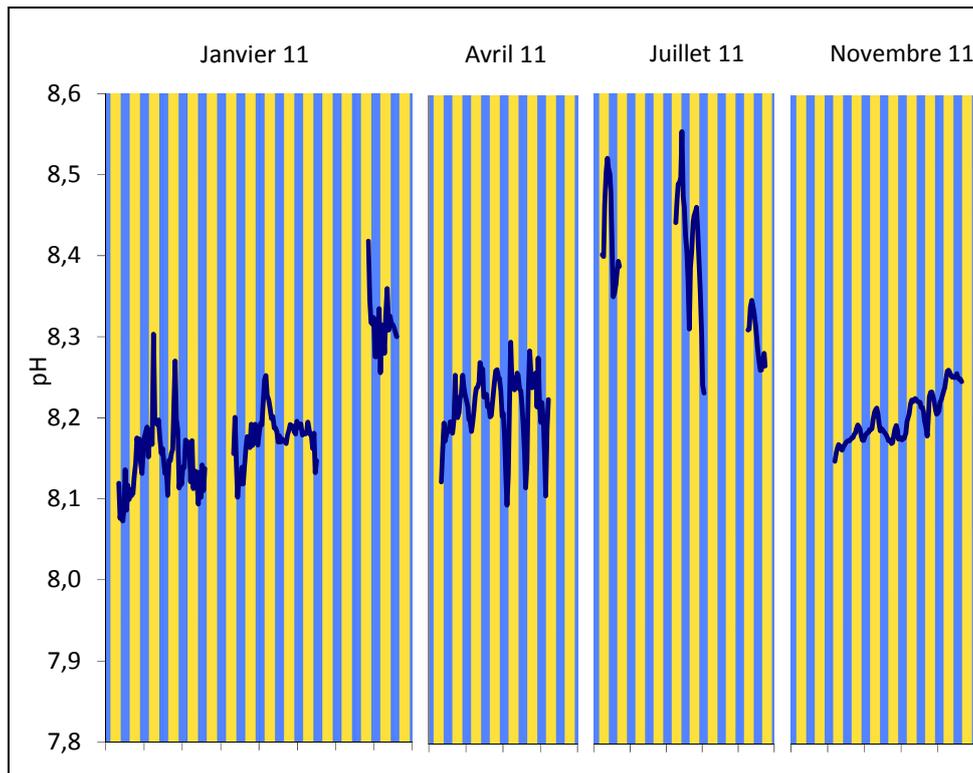


Figure 40 : Variation du pH dans la Deûle sur l'ensemble des campagnes de suivi en 2011.

Le milieu est tamponné par le couple acide carbonique / carbonate de calcium avec son point d'équilibre situé à $\text{pH} = 8,3$ (25 °C et $\text{pCO}_2 = -3,5$). Des calculs d'équilibres thermodynamiques ont été réalisés sur le logiciel Visual Minteq pour connaître l'impact des variations de température et de la pression partielle en CO_2 sur la valeur du pH à l'équilibre de cette solution tampon. Les résultats sont présentés figure 41. Il apparaît que les variations de température observées pendant le suivi annuel n'ont que peu d'impact sur les variations des valeurs du pH (environ 0,03 upH pour $5 < T < 23\text{ °C}$). Les variations de pression partielle annuelles en CO_2 trouvées dans la littérature (Dlugokencky et Tans 2013) sont de l'ordre de $10\ \mu\text{atm}$ et n'entraînent pas non plus une variation significative des valeurs du pH à l'équilibre (figure 41.b). Comme précisé dans le paragraphe III.1.1, l'équilibre $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$

n'est pas forcément atteint, de par la cinétique relativement lente des réactions impliquant les espèces carbonatées présentes (notamment la dissolution de CaCO_3 ainsi que la solubilisation de l'acide carbonique gazeux) et des phénomènes transitoires, comme ceux dus à l'activité biologique qui peuvent alors entraîner la modification des valeurs du pH du système. Ainsi, les valeurs du pH relativement élevées en juillet 2011 (en moyenne de 8,4) peuvent être expliquées par une forte activité biologique entraînant la consommation du dioxyde de carbone. Les mois de campagnes de fin d'automne et d'hiver ont, par comparaison, un pH relativement moins basique (respectivement de 8,20 et 8,18). Le mois d'avril ayant un pH relativement bas (8,22 en moyenne), malgré une activité biologique non négligeable (voir ci-après), on peut supposer que la réponse du système aquatique ne serait pas immédiate et qu'elle se ferait sur plusieurs semaines, le temps de consommer quantitativement le dioxyde de carbone dissous dans la colonne d'eau.

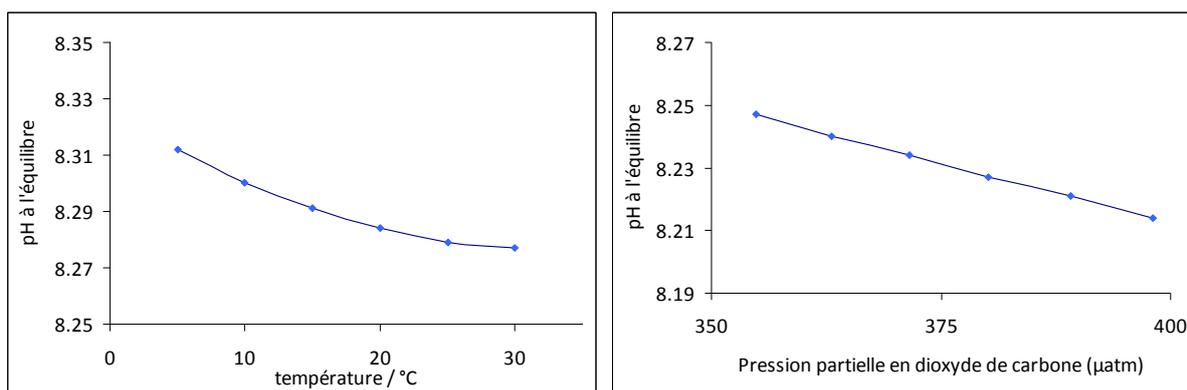


Figure 41 : pH à l'équilibre calculé avec Visual Minteq pour le système $\text{CO}_2(\text{g})$ / calcite(s) en fonction de a) la température (pour $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$ atm) et b) la pression partielle en dioxyde de carbone (avec $T = 25$ °C).

Des variations journalières cycliques ne sont pas systématiquement enregistrées. Pour les quelques données de juillet et pour la campagne d'avril, des augmentations très nettes en journée (avec un maximum en fin d'après-midi, à 17h en moyenne) et des diminutions la nuit se dessinent. Pour novembre, ces cycles sont existants même si moins explicites et leurs amplitudes sont bien moindres. Les maxima y sont atteints plus tôt qu'en été, aux alentours de 14-15h ce qui corrobore, avec le raccourcissement des jours, une explication liée à l'ensoleillement et aux cycles de photosynthèse/respiration. Enfin en janvier, aucune tendance, cyclique ou non, ne peut être observée. Il est donc intéressant de noter, pour la caractérisation des différentes campagnes, que la fin de l'automne, malgré des températures

basses, est encore une période où l'activité biologique est détectable à travers les variations des valeurs du pH, alors qu'elle ne l'est plus au mois de janvier,

Conductivité – La conductivité de la colonne d'eau évolue sur l'ensemble des suivis entre 640 et 840 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 42). Elle semble être relativement dépendante de la période suivie avec des moyennes égales à 790, 745, 657 et 774 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les campagnes de janvier, d'avril, de juillet et de novembre respectivement (il est à noter que la sonde corrige efficacement les effets de la température sur la conductivité). Ces moyennes se corrèlent négativement avec les valeurs de pH moyen (Figure 43) de manière significative ($R^2 = 0,96$). En effet, lorsque la colonne d'eau s'acidifie, des réactions de désorption et de dissolution (notamment la calcite) vont engendrer une augmentation des concentrations en sels dissous et donc des valeurs de la conductivité. Cette hypothèse a été précédemment formulée par Bourg et Bertin (1996) pour des variations journalières.

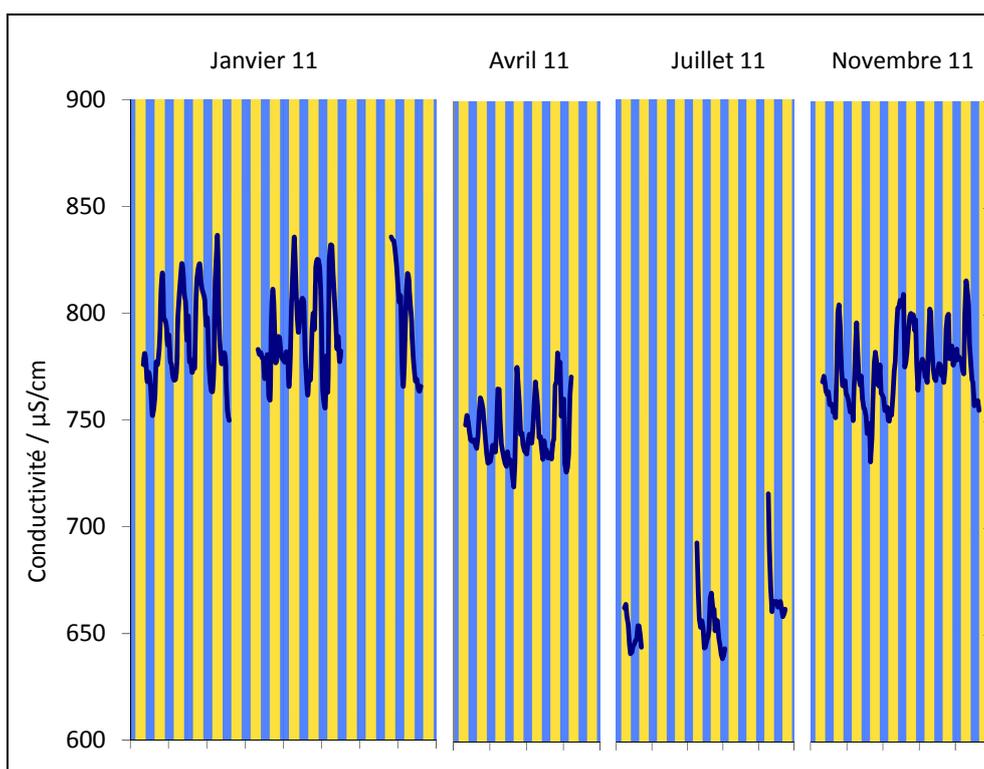


Figure 42 : Variation de la conductivité dans la Deûle sur l'ensemble des campagnes de suivi en 2011.

Des variations journalières régulières ont également été enregistrées pour la conductivité. En journée, une augmentation significative pouvant aller jusqu'à 70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (en janvier) est enregistrée. Contrairement au pH, ces variations ne sont pas moins fortes durant les périodes de faible activité biologique et les augmentations en journée vont à l'encontre d'une variation

due au pH. On peut cependant observer la nuit un léger pic ou épaulement pouvant être dû à l'acidification du milieu (par exemple en avril, voir Figure 46), mais dont l'importance est bien moindre (10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ au maximum) par rapport à celle relevée en journée.

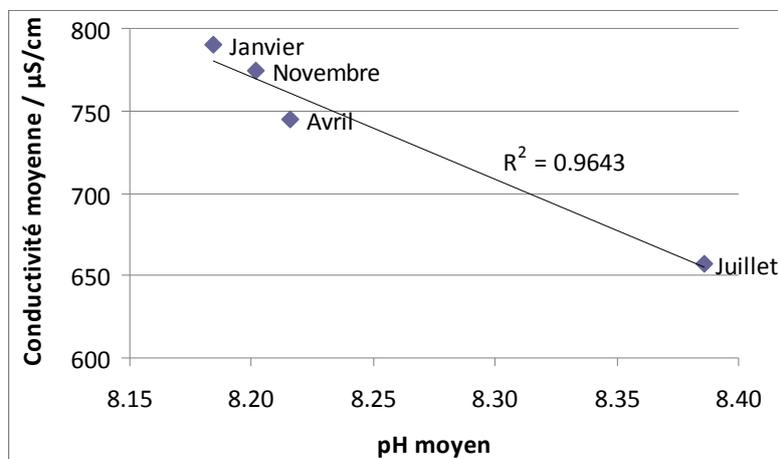


Figure 43 : pH moyen des campagnes de 2011 en fonction de la conductivité moyenne.

Il semble donc que la cyclicité journalière de la conductivité ne soit pas liée au pH. Au laboratoire, des essais de remise en suspension de sédiments ont été mis en place pour savoir si la présence de particules sédimentaires dans l'eau pouvait avoir un impact significatif sur les valeurs de la conductivité de l'eau. Les résultats montrent clairement une absence de variation significative à l'échelle de l'heure pour des teneurs en MES de l'ordre de 50 mg L^{-1} , valeurs couramment rencontrées dans les canaux navigués en journée.

L'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) réalise le suivi à haute fréquence de nombreux paramètres grâce à des stations déplaçables sur le terrain. Trois campagnes sur la Deûle (à Courcelles-Lès-Lens, à 3 km en aval de notre site de suivi à Aubry) ont également permis d'observer les variations journalières de la conductivité (Figure 44) du 25/04/09 au 14/05/09, du 27/09/11 au 14/11/11 et du 14/04/12 au 14/05/12. Les valeurs moyennes de conductivité sont relativement similaires en avril 2009 et en avril 2012 ($\sim 760 \mu\text{S}/\text{cm}$) mais pas en automne 2012 ($\sim 790 \mu\text{S}/\text{cm}$ en septembre et octobre puis $\sim 720 \mu\text{S}/\text{cm}$ en novembre). La linéarité observée Figure 43 n'est pas respectée pour ces 3 campagnes. Les variations journalières sont du même ordre de grandeur ($\sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour avril 2009, $\sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour l'automne 2011 et $\sim 25 \mu\text{S}/\text{cm}$ pour avril 2012) que pour la même période à Aubry ($\sim 760 \mu\text{S}/\text{cm}$ en moyenne pour des variations journalières d'environ $50 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Cependant, le comportement journalier de la conductivité est globalement opposé à celui observé à Auby puisque qu'une augmentation la nuit et une diminution en journée sont

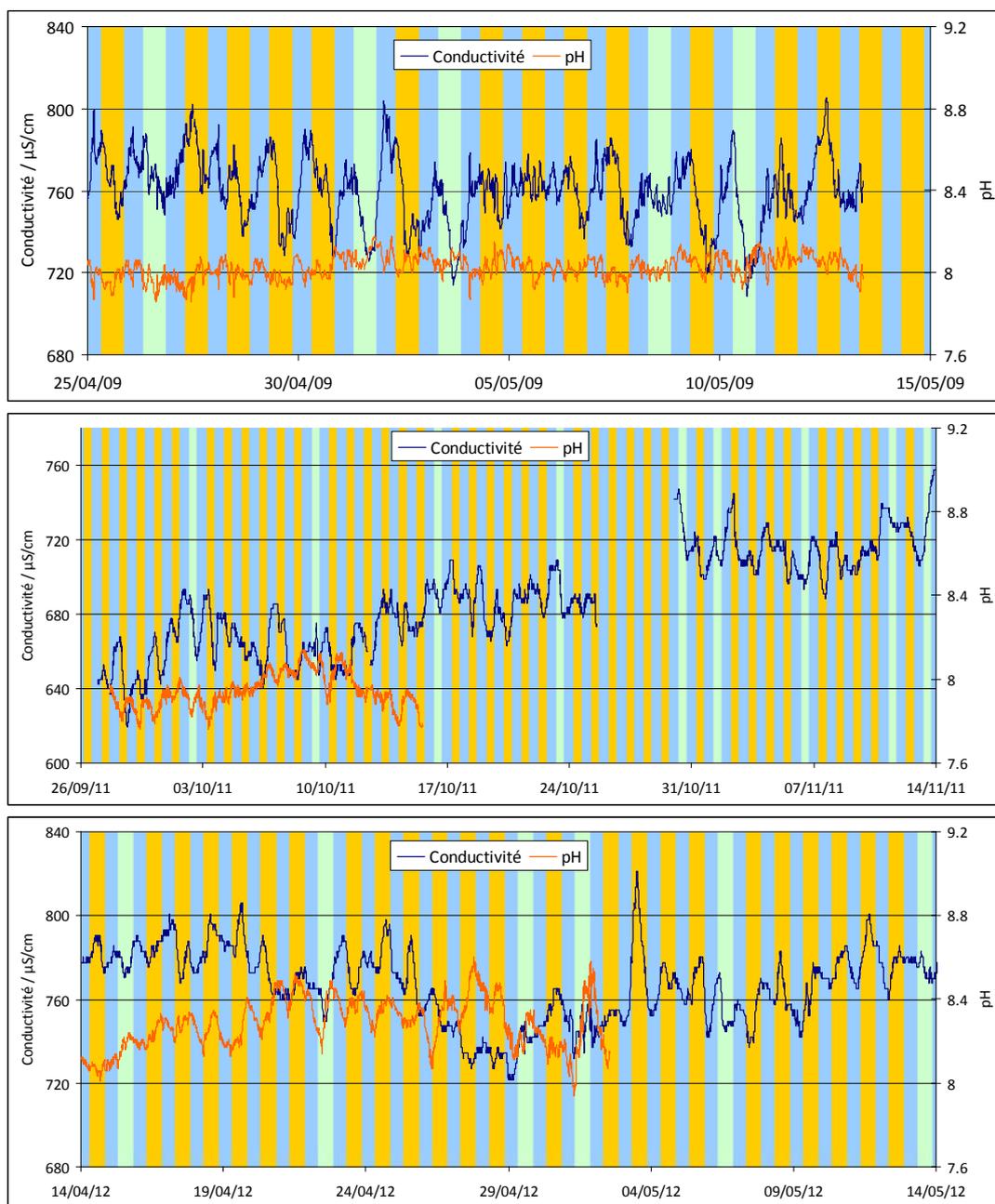


Figure 44 : Suivis de la conductivité et du pH réalisés par l'Agence de l'eau Artois-Picardie a) du 25/04/09 au 14/05/09, b) du 27/09/11 au 14/11/11 et du c) 14/04/12 au 14/05/12

enregistrées sur l'ensemble de ces campagnes. La multitude des points de rejet recensés par Voies Navigables de France (Figure 45) peut hypothétiquement expliquer les différences constatées entre ces deux sites, pourtant géographiquement très proches. Il serait alors possible que les variations détectées, soit à Auby, soit à Courcelles-Lès-Lens, ne soient que le résultat d'un apport extérieur cyclique.

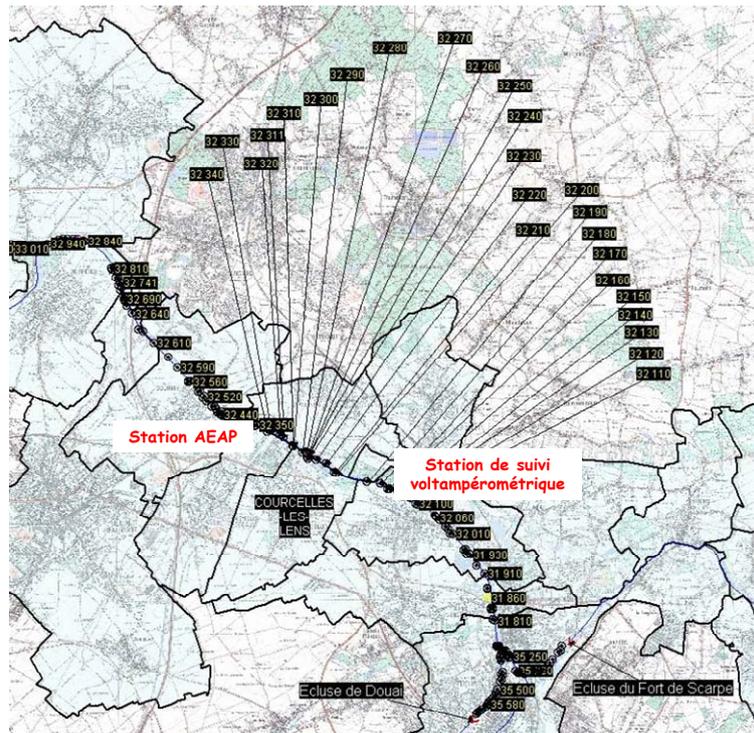


Figure 45 : Points de rejet déclarés à Voies Navigables de France sur le canal de la Haute Deûle.

L'observation du comportement de la conductivité les dimanches où la circulation est fortement réduite, permet également d'obtenir une information intéressante. Ainsi, lors de la campagne d'avril 2011 (Figure 46), tous les maxima de conductivité ont lieu en milieu de journée (en moyenne à 11 heures) alors que pour le dimanche 10 avril, le maximum est situé

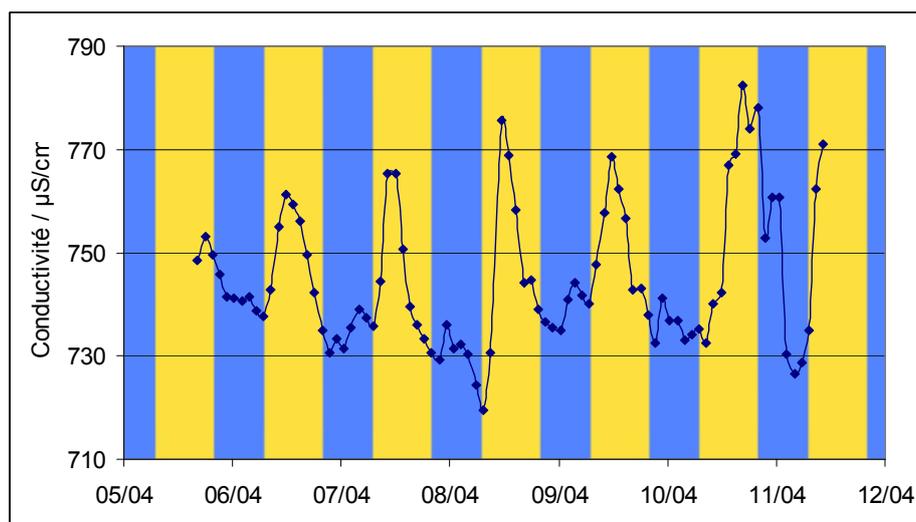


Figure 46 : Variation de la conductivité dans la Deûle lors de la campagne d'avril 2011 à Aubry.

en toute fin d'après-midi, avec une valeur comparable aux autres jours. Et cette observation est récurrente pour tous les autres dimanches du suivi en 2011 et 2012. A noter également que cette singularité a été observée pour le cadmium LpA et l'interprétation de ces résultats sera proposée ultérieurement dans le paragraphe III.2.2.1.

Oxygène dissous (Figure 47) – Les concentrations en dioxygène dissous varient entre 7,1 et 11,1 mg/L. Des tendances d'une saison à l'autre se dessinent clairement : les mois d'hiver présentent des moyennes relativement hautes (10,9 mg/L pour janvier et 10,0 mg/L pour novembre) avec des variations assez faibles (écarts-types de 0,16 et 0,15 mg/L respectivement). Les périodes plus chaudes sont caractérisées par des moyennes plus basses (9,45 et 8,21 mg/L pour avril et juillet respectivement) avec des variations bien plus importantes (écarts-types de 0,65 et 0,67 respectivement). Les différences d'amplitudes de variation sont très certainement dues à l'activité biologique, bien plus forte lorsque que les températures augmentent. Cela signifie aussi que, comme l'intensité du trafic fluvial ne varie pas saisonnièrement, les effets de l'oxygénation de la colonne d'eau par les hélices des moteurs et le batillage et/ou de la consommation de l'oxygène par la remise en suspension de

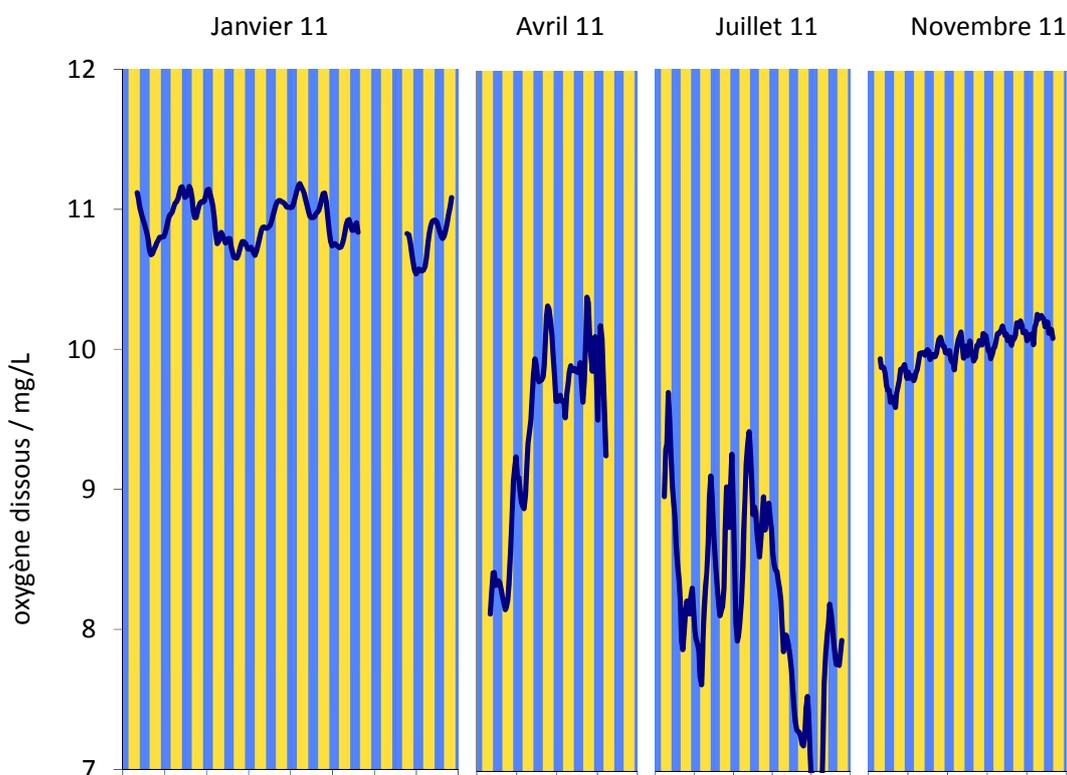


Figure 47 : Variation des concentrations en dioxygène dissous dans la Deûle sur l'ensemble des campagnes de suivi en 2011

sédiments anoxiques (par oxydations chimique ou bactérienne souvent accélérées en présence d'oxygène) sont moins importants que les effets de la respiration/photosynthèse du phytoplancton et du périphyton. Cette hypothèse a d'ailleurs été vérifiée par Prygiel (2013), qui a mis en évidence que le dioxygène était corrélé à la chlorophylle *a*, mais jamais à la turbidité, au tonnage des péniches ou à l'intensité du trafic dans le canal de la Deûle et de la Sensée, lors de suivis en 2011 et 2012.

Les variations des moyennes saisonnières sont dues à la solubilité de l'oxygène dans l'eau qui diminue avec l'augmentation de la température (voir Figure 48). Les variations saisonnières suivent globalement cette tendance, même si on peut observer qu'en janvier et novembre, les concentrations sont inférieures aux valeurs de la saturation, et qu'en avril et juillet, la colonne d'eau est généralement sursaturée en oxygène. Ces variations autour de la courbe de saturation sont expliquées par la compétition entre activité photosynthétique et respiration : en hiver, la photosynthèse est ralentie et la respiration domine, provoquant une légère sous-saturation de l'oxygène dissous. En avril et juillet, une sursaturation est observée en journée, liée à l'activité photosynthétique du phytoplancton et du périphyton.

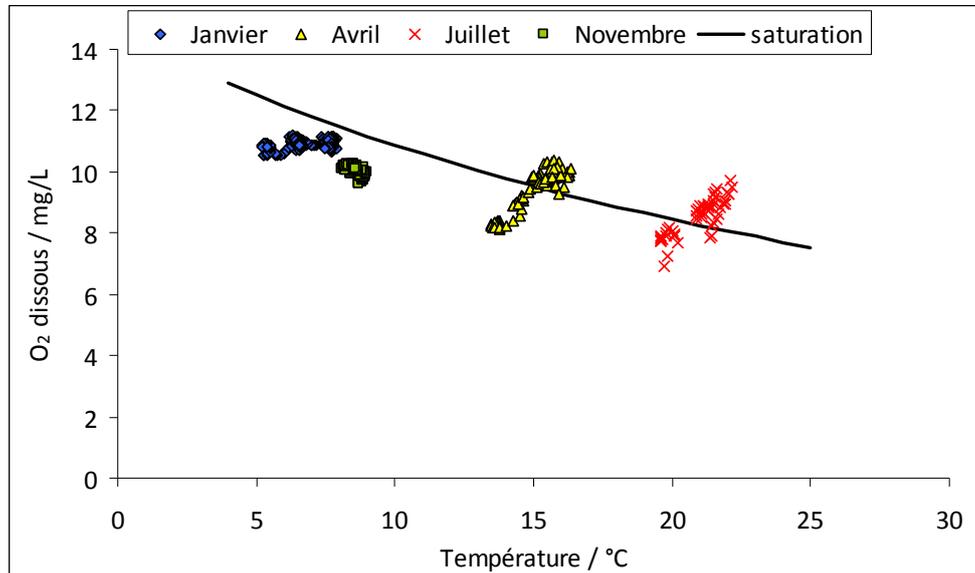


Figure 48 : Concentrations en oxygène dissous en fonction de la température pour les quatre campagnes de 2011 comparées à la saturation en oxygène calculée (en considérant la salinité comme nulle).

Turbidité – La turbidité présente globalement la même allure sur l'ensemble des campagnes (Figure 49). Une augmentation lors de la journée est systématiquement enregistrée avec des maxima allant jusqu'à 49 FNU (en janvier) et un retour à une valeur minimale en fin de nuit

(environ 15 FNU). Une augmentation plus faible en journée est enregistrée pour tous les dimanches et les jours fériés.

Quelques petites différences sont cependant à noter. Une certaine variation des valeurs minimales en fin de nuit et maximales en journée est enregistrée. Elle est probablement imputable aux changements de pompes utilisées pour l’approvisionnement en eau de l’ATMS. En effet, sur l’ensemble des campagnes, deux pompes péristaltiques et deux pompes immergées ont été utilisées en raison de la faiblesse de résistance de ces matériels pour une utilisation en continu. Le point de prélèvement de ces pompes a également pu avoir changé. La position de la crépine ou de la pompe immergée a été systématiquement fixée à environ 50 cm du sédiment mais le manque de visibilité peut avoir conduit à des erreurs de positionnement.

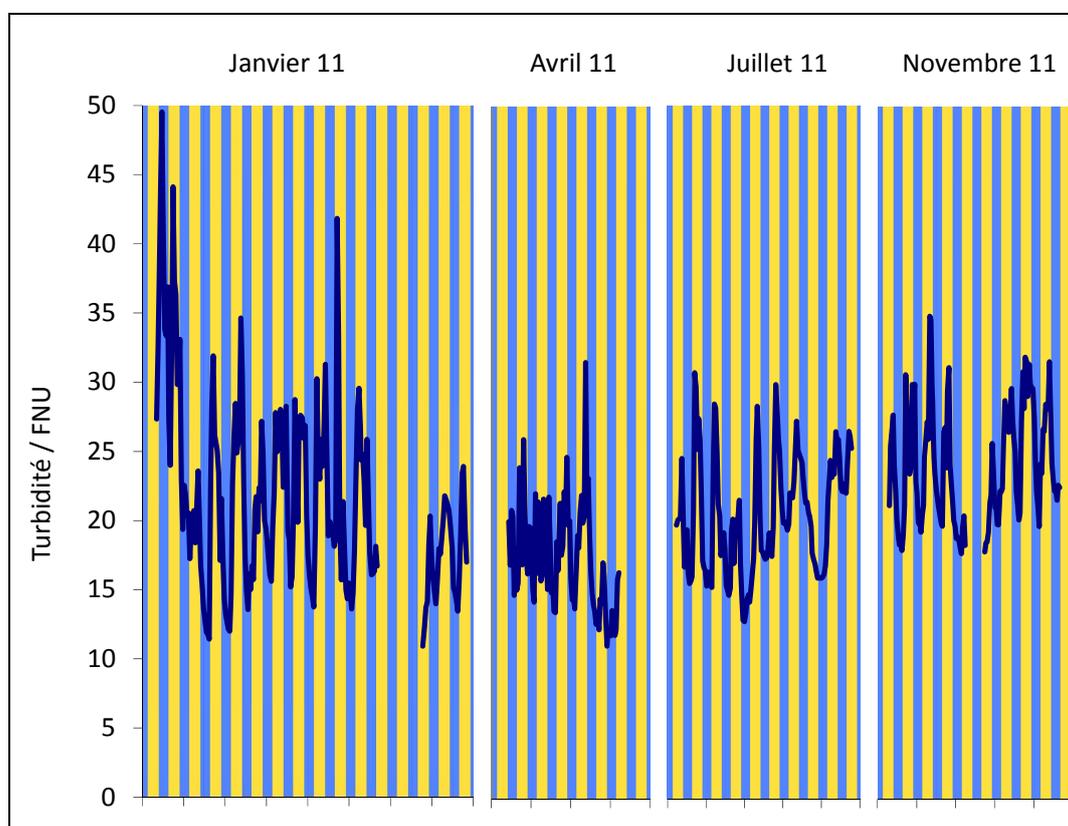


Figure 49 : Variations de la turbidité dans la Deûle lors des campagnes de 2011.

Carbone organique dissous – Le COD a été quantifié ponctuellement en 2011 et 2012 (Figure 50), lors de trois campagnes sur la Deûle (Prygiel 2013). Les concentrations sont comprises entre 1,9 et 4,8 mg L⁻¹. A partir des données rassemblées, il semblerait que les teneurs COD soient relativement constantes sur l’année, sans augmentation au printemps ou en été. Ces observations ne peuvent cependant pas permettre de statuer sur l’évolution

MO augmente sa solubilité et donc la détection de métaux dans le compartiment dissous et dans la phase échangeable des sols.

Fer dissous et particulaire (Figure 51) – Les prélèvements manuels réalisés à chaque passage sur le terrain ont permis de mesurer les concentrations en fer total dissous (un mauvais stockage a cependant entraîné la perte des campagnes de juillet et novembre 2011). La Figure 51 présente donc ces concentrations correspondant à un prélèvement généralement en fin de matinée ou début d'après-midi (toujours en semaine), donc lors de périodes de forte turbidité. Les concentrations varient sur ces deux campagnes entre 15 et 67 $\mu\text{g/L}$ avec une moyenne globalement plus forte en janvier qu'en avril (54 et 23 $\mu\text{g/L}$ respectivement).

Des calculs très grossiers, réalisés à l'aide du logiciel Visual Minteq, ont montré une complexation très importante du fer III par le COD (plus de 99,9 % complexé) qui empêche ainsi la précipitation des hydroxydes de fer. Il est donc difficile de savoir quelle fraction du fer mesuré est effectivement disponible pour la création de colloïdes de fer et pour l'adsorption des ETM.

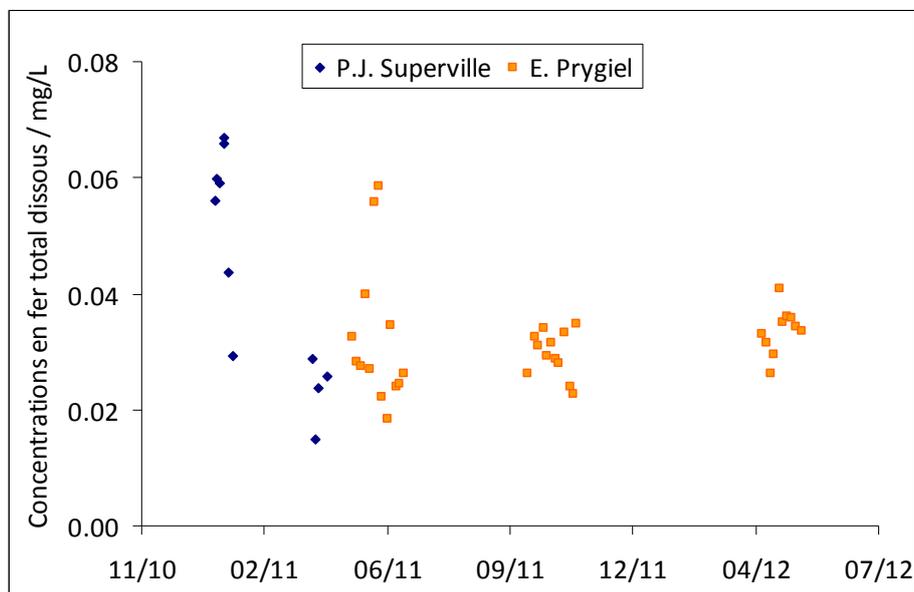


Figure 51 : Concentrations totales dissoutes en fer après prélèvement manuel et analyse par ICP-AES.

Une estimation de la concentration particulaire en fer a également été réalisée. La concentration en fer après attaque totale de particules en suspension recueillies par filtration à 0,45 µm a été mesurée. En considérant l'ensemble du fer particulaire comme des hydroxydes de fer (FeOOH), il a été calculé une concentration maximale d'hydroxydes de fer en suspension de 3 mg/L lors des épisodes de resuspension. Cette valeur est relativement approximative mais permet tout de même d'avoir un ordre de grandeur pour des tests de modélisation avec Visual Minteq.

2.2. Variations des ETM

Les variations journalières des teneurs en ETM dans la colonne d'eau de la Deûle à l'échelle de l'année sont apparues très complexes à interpréter, tant le nombre de paramètres forçants est important. Ainsi, nous avons commencé par émettre une hypothèse sur notre système qui, bien que probable, resterait à confirmer.

Elle concerne l'activité bactérienne dans les sédiments de surface, qui serait plus élevée sur la période printemps-été, en raison d'une température plus importante et d'un apport plus conséquent de matière organique biodégradable. De l'efficacité de la minéralisation de ce carbone organique va ensuite dépendre la quantité d'oxydants présents dans le sédiment de surface qui vont pouvoir être réduits la nuit entre chaque cycle de remise en suspension. Ainsi, si en hiver seul l'oxygène, et peut-être les nitrates seront réduits entre chaque redéposition de particules, il se peut qu'en été, les hydroxydes de manganèse et de fer et les sulfates soient également réduits pendant la nuit. Cette hypothèse n'aura pas été vérifiée, mais va tout de même être confortée par des données voltampérométriques acquises grâce au système automatique.

2.2.1. Métaux lixiviés à pH acide

Cd LpA – Les concentrations en Cd LpA sont comprises entre 0,65 nM et 11,5 nM (Figure 52). Afin d'avoir une vision globale du système, la période de fin janvier, où une forte augmentation de la concentration en Cd LpA est enregistrée, va être mise de côté dans un premier temps, et sera abordée dans la partie sur Zn LpA. De plus, il est à noter qu'avec les

procédures utilisées, les concentrations en Cd EI ont été trouvées inférieures à la détection limite (10 nM) sur les quatre campagnes de 2011.

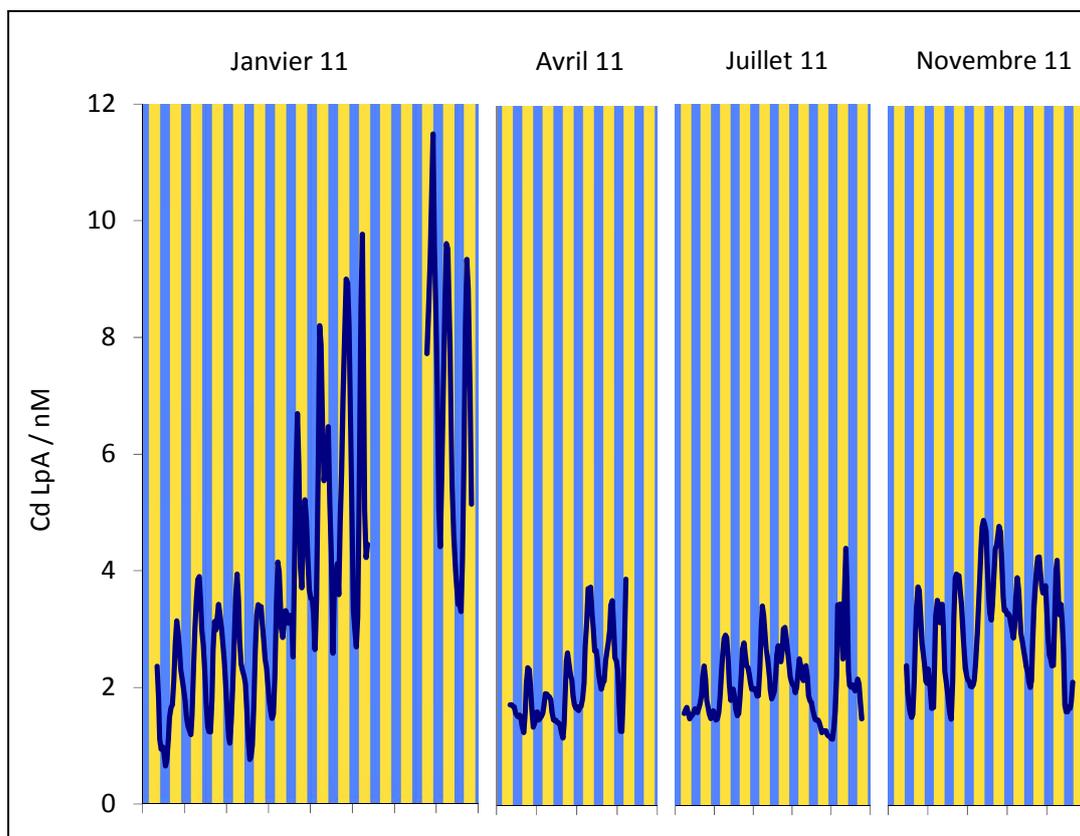


Figure 52 : Variations des concentrations en cadmium lixiviable à pH acide dans la Deûle lors des campagnes de 2011.

Les variations enregistrées sont, hormis la seconde moitié du suivi de janvier, relativement similaires sur l'ensemble de l'année avec des concentrations moyennes de 2,2 ; 2,1 ; 2,1 et 3,0 pour début janvier, avril, juillet et novembre, respectivement. Cela indique que le cadmium est complexé et/ou sorbé sur des phases dont l'existence est indépendante des variations saisonnières. Comme il sera vu plus loin (lors de la discussion sur les autres métaux LpA), l'existence et la qualité des hydroxydes de fer et de manganèse ainsi que de la matière organique semblent relativement dépendantes de la saison. De plus, l'observation de Cd LpA lors des dimanches en janvier, avril et novembre montre que, malgré une faible remise en suspension, les concentrations LpA augmentent autant que le reste de la semaine. Un décalage du pic est tout de même observé avec une concentration maximale atteinte plus tard que les autres jours. Ce comportement suggère la présence de Cd sur des particules fines ou peu denses très facilement remises en suspension. Il est probable qu'il s'agisse de carbonates et d'argiles [carbonate de calcium : $d_{\text{calcite}} = 2,71$ (Lide 2007) ; hydroxylapatite carbonatée : $d =$

2,9-3,2 (Sommerauer et Katz-Lehnert 1985); argiles : $d_{\text{palygorskite}}$ et $d_{\text{sepiolite}} < 1$ (Galan 1996)] reconnus pour être de bonnes phases porteuses du cadmium (Pickering 1983 ; Shirvani et al. 2006 ; Zheng et al. 2007). Le batillage peu important du dimanche serait alors suffisant pour remettre ces particules légères – et donc Cd – en suspension

De plus, elles sont peu sujettes aux variations saisonnières puisque leur présence n'est pas dépendante des variations de la diagenèse précoce dans ces environnements, comme peuvent l'être celles des hydroxydes de fer. Par exemple, les profils de concentration de calcium et de fer totaux dissous dans les eaux interstitielles (Figure 53) mettent en évidence un écart type relatif des valeurs dans le sédiment de 4 % pour Ca, contre 27 % pour Fe. Ces valeurs ont été enregistrées dans une période a priori de forte activité biologique (juin 2012) et montrent bien la plus forte influence de la diagenèse précoce sur la spéciation du fer par rapport à celle du calcium.

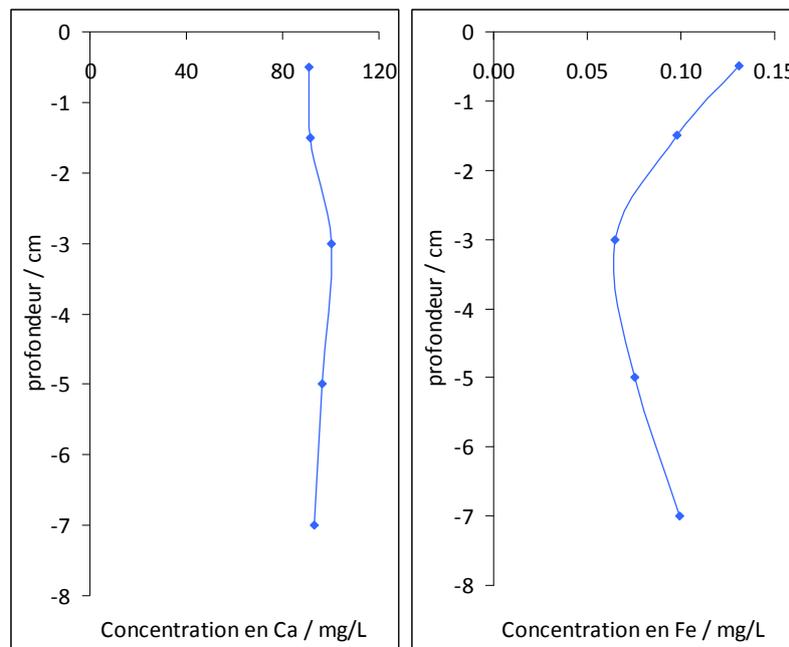


Figure 53 : Profil des concentrations totales dissoutes en calcium et en fer dans les eaux interstitielles d'une carotte prélevée en juin 2012.

Pb LpA – Les concentrations en Pb LpA varient entre 7 et 135 nM (Figure 54). Les saisons chaudes présentent des valeurs plus élevées avec des moyennes de 28, 85, 64 et 19 nM pour janvier, avril, juillet et novembre, respectivement. Plus que les moyennes, les concentrations en fin de nuit, lorsque les particules ont re-sédimenté, semblent pertinentes à discuter. Elles suivent les mêmes variations que les moyennes : hautes en été, basses en hiver. La variation

de ces concentrations nocturnes est alors révélatrice, non pas des espèces LpA remises en suspension mais plutôt de celles restant en permanence dans la colonne d'eau, c'est-à-dire celles des métaux adsorbés sur les colloïdes, notamment d'oxydes de fer (et dans une moindre mesure de manganèse comme il sera vu plus loin), éventuellement complexés par de la matière organique dissoute et/ou colloïdale, ou bien encore adsorbés sur des MES diverses de faible densité, incluant le phytoplancton. Ces variations ne sont en tout cas pas significativement liées aux variations des concentrations de Pb El car elles restent en général faibles et moins variables que celles de Pb LpA.

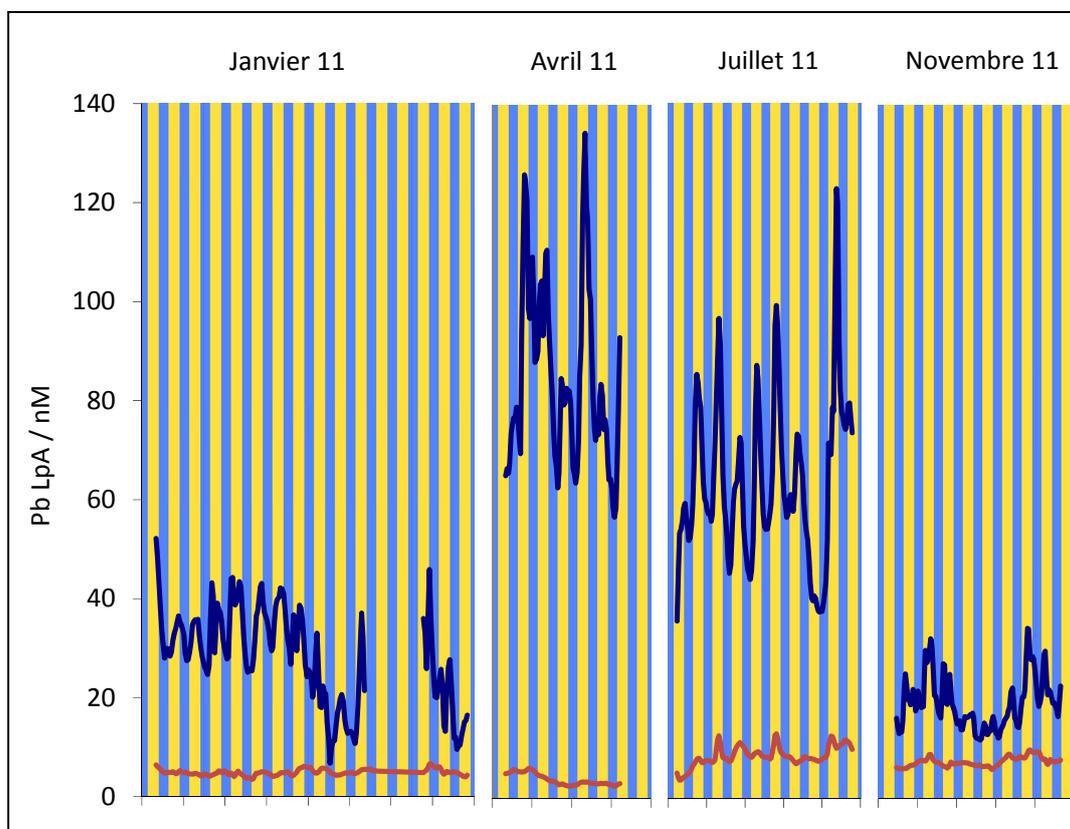


Figure 54 : Variations des concentrations en plomb lixiviable à pH acide (Pb LpA, en bleu) dans la Deûle lors des campagnes de 2011. Les variations des concentrations en plomb électrolabile (Pb El, en rouge) ont été ajoutées pour comparaison.

En ce qui concerne les colloïdes de fer, la remise en suspension du sédiment de surface conduit à la remise en solution et en suspension de phases et d'espèces contenant initialement Fe(II) qui, au contact de la colonne d'eau oxygénée, vont produire Fe(III) puis des hydroxydes. L'hypothèse d'une faible concentration en colloïdes due à une cinétique d'agrégation plus rapide dans les conditions hivernales ne semble pas être réaliste. En effet,

Filella et Buffle (1993) et plus récemment Borgnino (2013) ont étudié la stabilité des colloïdes de fer en fonction du pH, de la force ionique, et de la concentration en matière organique. Il en ressort que pour des valeurs de pH supérieures à 7, la cinétique d'agrégation des colloïdes est relativement indépendante de la température (dans les gammes de concentrations observées dans la Deûle). Dans notre système, où les valeurs du pH sont toujours supérieures à 8, on peut alors considérer la vitesse d'agrégation des colloïdes constante sur l'ensemble de l'année. De plus, Fitzpatrick et al. (2004) ont montré qu'une baisse de la température a tendance à ralentir le phénomène de floculation des colloïdes de fer. L'hypothèse de l'absence de colloïdes en hiver, due à une agglomération plus rapide qu'en été, n'a donc pas été retenue pour expliquer les phénomènes observés.

Une deuxième hypothèse serait de considérer qu'en hiver, la création d'oxydes de fer colloïdaux est très faible. En effet, dus à l'effet combiné d'une diminution des apports de matière organique fraîche et de la diminution de la température, les mécanismes de la diagenèse précoce sont fortement ralentis lors des mois d'hiver (Panutrakul et al. 2001). A cette période, lorsque les particules d'hydroxydes de fer se déposent quotidiennement à la surface des sédiments, les bactéries n'ont pas la possibilité d'oxyder suffisamment de matière organique sur une nuit pour consommer (i) l'oxygène, (ii) les nitrates, (iii) les hydroxydes de Mn et enfin (iv) les hydroxydes de Fe. Ceci est d'autant plus vrai que les concentrations en oxygène dissous sont plus importantes en hiver. Ainsi, en l'absence de la remise en suspension de fer ferreux dans la colonne d'eau, la création de colloïdes de fer ferrique n'est alors plus possible. Quant aux colloïdes formés pendant l'été, les mécanismes de coagulation et de précipitation conduisent à leur disparition à l'échelle de la semaine (Fazelzadeh et al. 2012), ne permettant donc pas de les maintenir en solution pendant la période hivernale suivante.

Concernant la matière organique dissoute (MOD), il a été montré que la concentration en COD semble constante sur l'année. Pour expliquer la baisse de concentration en Pb LpA en hiver, on peut alors supposer que la matière organique, même si toujours présente possède une capacité complexante différente vis-à-vis de métaux lorsqu'elle « vieillit » : soit elle complexe moins efficacement les métaux présents dans la solution, soit ses sites sont devenus suffisamment complexants pour ne pas relarguer le plomb après seulement 15 min d'acidification à pH 2. La littérature n'étant pas concluante sur le sujet (cf. III.2.1 pour la

discussion sur l'évolution saisonnière de la matière organique), il est donc difficile de statuer sur une diminution de complexation des métaux par la matière organique en hiver.

Enfin, il est probable de considérer une MOP plus importante lors des développements algaux estivaux qui conduiraient à une augmentation de la surface d'adsorption des ETM. Ces particules relativement peu denses permettraient alors le maintien dans la colonne d'eau des métaux même en fin de nuit.

Les concentrations de Pb LpA en fin de nuit l'hiver n'étant pas égales aux concentrations de Pb El, on peut alors supposer que la baisse observée est principalement due à la diminution des teneurs en colloïdes de fer et en MOP et que la différence entre Pb LpA et Pb El est due à la fraction complexée par la MOD.

La variabilité des concentrations en Pb LpA est, comme pour les moyennes saisonnières, plus importante en été qu'en hiver : les valeurs des écarts-types par campagne saisonnière sont de 18,3 et 16,7 nM pour avril et juillet contre 9,6 et 5,3 en janvier et novembre, respectivement. Si l'on considère que la concentration en particules remises en suspension est la même en été et en hiver (puisque les valeurs de turbidité ne subissent pas de variations saisonnières), cela signifie que la nature des particules remises en suspension vis-à-vis de leur affinité avec les cations métalliques varie au cours de l'année : les phases porteuses en périodes estivales sont plus efficacement complexantes / adsorbantes qu'en hiver ou sont plus aptes à libérer les métaux dans la limite des 5 minutes d'acidification avant l'analyse.

Par exemple, pour les hydroxydes de fer, plusieurs études (Brümmer et al. 1988 ; Xu et al. 2006) ont montré que leurs vieillissements entraînent la diffusion progressive des ETM adsorbés initialement à la surface vers l'intérieur de la matrice de l'oxyde. Il est alors probable que lors de l'acidification à pH 2 en hiver, ces métaux adsorbés ne seront pas totalement lixiviés au vu de la courte durée laissée pour la substitution des ETM par les protons lors de l'ajout d'acide dans la cellule.

Pour vérifier cette hypothèse, le suivi de la désorption/décomplexation des métaux pendant 24 h après acidification à différentes périodes de l'année pourrait être pertinent. Un premier test a été effectué fin octobre 2013 (Figure 55) et montre une évolution du signal de 20,9 nA (1ère mesure à $t = 0$) à une moyenne 27,2 nA (sur les 15 derniers points, $t = 17$ à 22 h) soit une augmentation de 30 %. Il sera alors intéressant de réaliser cette cinétique pour chaque campagne à l'avenir afin de distinguer la situation où les métaux sont absents de la colonne

d'eau de celle où ils ne sont pas détectés de par leur difficile lixiviation. On notera que le lent relargage de Pb n'est pas forcément dû aux hydroxydes de fer mais peut également provenir d'une complexation par de la matière organique.

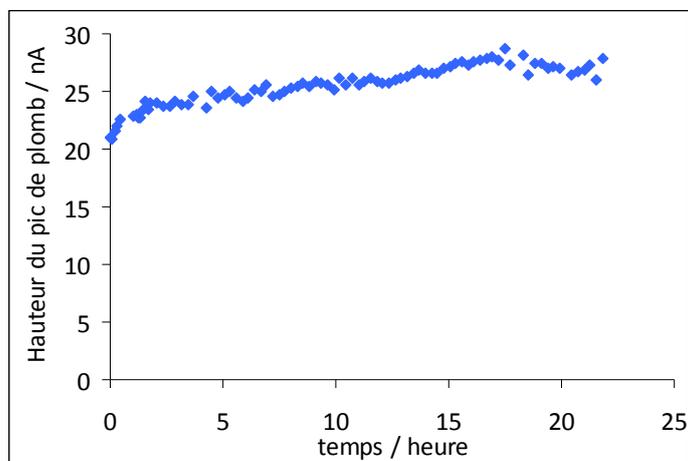


Figure 55 : Evolution du signal du plomb après acidification à pH 2 dans une eau non filtrée prélevée dans la Deûle le 15/10/13.

Zn LpA – Les concentrations en zinc LpA sont comprises entre 34 et 1460 nM sur l'ensemble des 4 campagnes (Figure 56). Les concentrations en fin de nuit (métaux non labiles en suspension dans la colonne d'eau) suivent le même schéma que celles du plomb LpA : faibles en janvier et novembre et hautes en avril et juillet. Ce comportement, comme celui du plomb, est imputé à la diminution de la concentration en colloïdes de fer en suspension dans la colonne d'eau. En hiver, la diminution relative de Zn LpA est même plus forte que celle de Pb LpA puisque le niveau de Zn El est quasiment atteint, en particulier en novembre. Ainsi, il semble qu'en hiver, il n'y ait pas de matière organique (dissoute et particulaire) pouvant complexer fortement le zinc. Des expériences de titrations des eaux naturelles à cette période par ajout de zinc permettraient de confirmer cette observation.

Novembre mis à part, les variations de l'amplitude des pics sont également similaires à celles observées pour le plomb : l'écart type est de 70 nM en janvier contre 77 nM en avril et 123 nM en juillet. Comme précédemment, la formation d'hydroxydes de fer fraîchement précipités dans la colonne d'eau en avril et surtout en juillet, est probablement à l'origine d'une augmentation significative des amplitudes de dissolution-réadsorption du zinc. La période observée en novembre est très particulière : en effet, les pics journaliers y sont bien plus importants qu'à l'habitude, avec des maxima pouvant aller jusqu'à 1400 nM et ce,

malgré des concentrations nocturnes très faibles. Ces pics de concentrations étant étroitement liés à la turbidité, il semblerait que ces fortes augmentations soient dues à la présence de zinc sous forme particulaire et facilement libérable à pH acide, c'est-à-dire Zn adsorbé sur des hydroxydes fraîchement créés ou précipité sous forme de sulfures métalliques. Au vu des concentrations exceptionnelles observées sur cette période, il est probable que l'on puisse les imputer à un apport de particules fortement chargées en Zn. Un tel apport extérieur peut se faire par exemple, par voie aérienne (apport par envol de particules de minerai et/ou de scories provenant du complexe métallurgique produisant du zinc juste en amont et/ou émission de particules chargées en zinc, liée à un dysfonctionnement ponctuel de l'usine). Il est également possible qu'il y ait eu un apport de particules très contaminées sur notre zone d'étude lors de travaux préliminaires pour le remplacement du pont situé juste au niveau de la station. On peut également envisager un déplacement non exceptionnel de sédiments contaminés sur la zone du prélèvement, les teneurs en métaux dans le sédiment de surface n'étant pas forcément homogènes sur la zone entourant notre site d'étude.

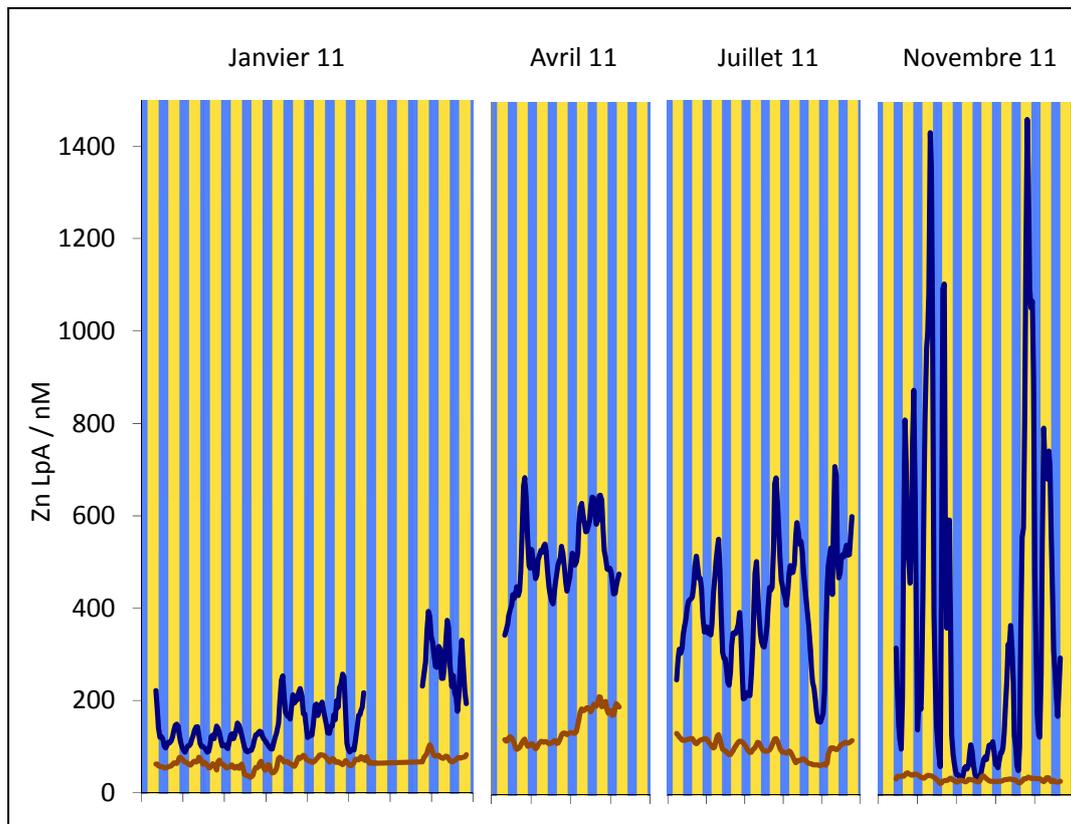


Figure 56 : Variations des concentrations en zinc lixiviable à pH acide (Zn LpA, en bleu) dans la Deûle lors des campagnes de 2011. Les variations des concentrations de zinc électrolabile (Zn EI, en rouge) ont été ajoutées pour comparaison.

Enfin, il est à noter qu'à la fin du mois de janvier, un comportement similaire au Cd est observé avec une augmentation de la moyenne et de l'amplitude des variations journalières. Une bonne corrélation est d'ailleurs trouvée entre Zn LpA et Cd LpA : $R = 0,76$. Cette forte augmentation n'est accompagnée, au niveau des paramètres physico-chimiques, que par une relative baisse de la température (de 7,5 à 5,5 °C). Il a été supposé que la baisse de température pouvait favoriser la désorption de ces deux métaux de leurs phases porteuses lors de l'acidification dans la cellule de mesure (Trivedi et Axe 2000). Thermodynamiquement, cette variation de température est négligeable et ne peut entraîner une telle augmentation des concentrations. De plus, le zinc devrait être, toujours d'après Trivedi et Axe (2000), plus sensible aux variations de température que le cadmium ce qui va à l'encontre des données enregistrées. Il est alors possible qu'une variation de la cinétique de désorption soit également mise en jeu mais la quantification d'un tel phénomène est difficile. Enfin, un apport extérieur de particules est ici aussi une possibilité qui pourrait expliquer cette augmentation relativement rapide.

2.2.2. Métaux électrolabiles

Mn El – Les concentrations en manganèse électrolabile (Mn II) sont comprises entre 3 et 210 nM sur les campagnes de l'année 2011 (Figure 57). Elles restent du même ordre de grandeur en janvier, avril et novembre (moyenne ~ 150 nM) mais chutent en juillet pour atteindre en moyenne 10 nM. L'oxydation du manganèse II n'est, en effet, effective qu'en présence de certains organismes (en particulier de certaines bactéries). Si celles-ci ne sont pas présentes dans le milieu, le manganèse II peut être stable pendant plusieurs années et ce, malgré des conditions de pH relativement basiques et une bonne oxygénation comme il peut y avoir dans la Deûle (Diem et Stumm 1984).

La littérature concernant l'oxydation bactérienne du manganèse porte généralement sur la caractérisation des bactéries et leur rôle dans la formation du sédiment à l'échelle géologique. Cependant, peu d'études portent sur les conditions saisonnières nécessaires au développement de ces bactéries et/ou à leur activité oxydante. En tout cas, il est raisonnable de supposer que la baisse des concentrations en Mn(II) El est due à sa consommation et à la formation d'oxydes de manganèse. Il est donc également raisonnable de penser que peu d'oxydes de

manganèse seront présents dans la colonne d'eau comme phase adsorbante pour les autres ETM pour les périodes de l'année où les concentrations en Mn El sont élevées.

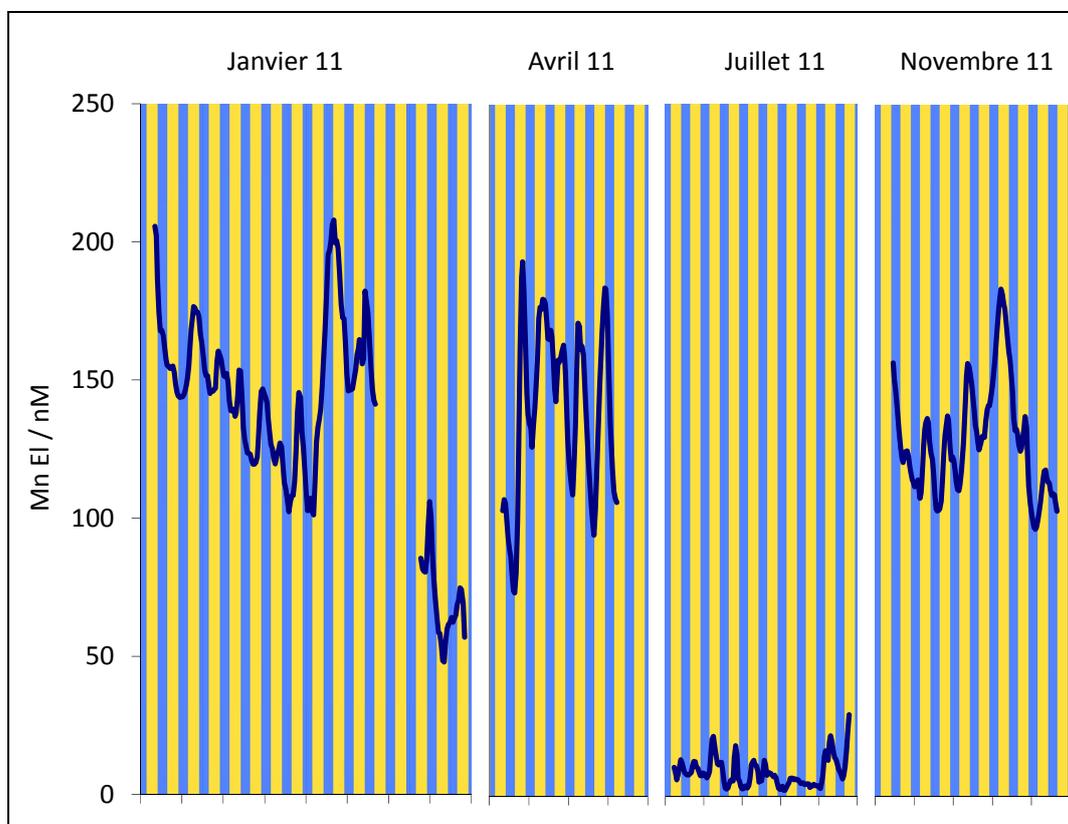


Figure 57 : Variations des concentrations en manganèse électrolabile dans la Deûle lors des campagnes de 2011.

En ce qui concerne les variations journalières des concentrations en Mn El, les pics observés en journée semblent indiquer un comportement similaire à celui décrit en III.1.2.2 pour Zn, et Pb El. Le manganèse II pouvant également s'adsorber sur les oxydes de fer et/ou (co)précipiter avec les sulfures, il est probable que l'on soit ici en présence d'une alternance désorption en journée / adsorption la nuit pour cet élément.

Zn El – Les concentrations en zinc électrolabile varient entre 18 et 213 nM sur l'ensemble de l'année (Figure 58). En ce qui concerne les moyennes sur les différents suivis, on observe une augmentation en avril et en juillet (110 nM sans tenir compte du pic fin avril de la forte diminution due au 14 juillet) par rapport aux autres saisons (66 et 34 nM pour janvier et novembre, respectivement), ainsi qu'un fort pic fin avril, avec des concentrations atteignant

200 nM. La reprise de l'activité biologique, à partir du printemps, va permettre la réduction des hydroxydes de fer accumulés lors de l'hiver et relibérer le zinc qui y est fortement adsorbé. Une réduction rapide de ces oxydes pourrait éventuellement permettre une forte augmentation de la mobilité de Zn dans le sédiment et une augmentation substantielle dans la colonne d'eau, lors des remises en suspension. Par ailleurs, l'augmentation des teneurs en hydroxydes de fer fraîchement précipités (mais également en partie à nouveau réduits la nuit), au printemps et en été, devrait rendre plus dynamique les échanges de zinc, avec, au final, des teneurs plus importantes en Zn El dans la colonne d'eau pendant ces saisons. Concernant la fin de la campagne d'avril, la forte augmentation des concentrations en Zn El semble être en adéquation avec les diminutions nocturnes particulièrement importante du pH lors de cette période : si d'ordinaire le pH varie sur la journée d'environ 0,1 unité de pH (entre 8,2 et 8,3 en avril), des minima à 8,1 sont enregistrés en fin de nuit les trois derniers jours d'avril.

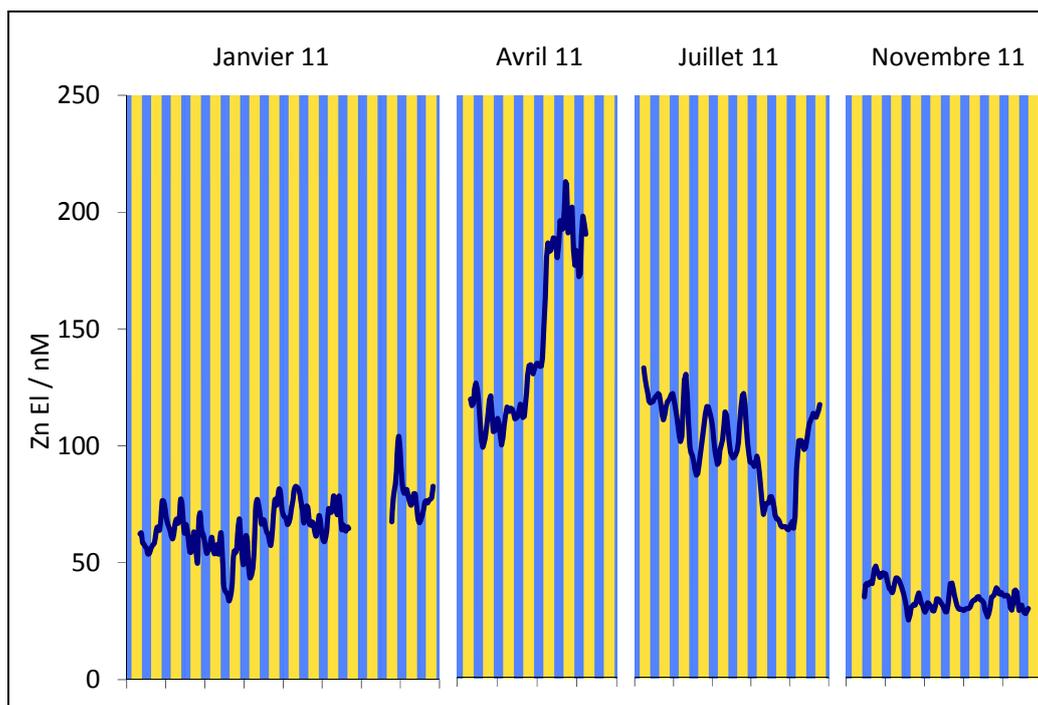


Figure 58 : Variations des concentrations en zinc électrolabile dans la Deûle lors des campagnes de 2011.

En ce qui concerne les variations journalières, les augmentations en journée semblent être présentes pour toutes les périodes observées même si les cycles semblent plus confus en novembre. Le zinc étant intrinsèquement un métal relativement labile, les variations de sa

spéciation sur l'année ne semblent pas modifier fortement sa capacité à se désorber et/ou décomplexer lors des remises en suspension des sédiments.

Pb El – Les teneurs en plomb électrolabile varient entre 2,5 et 13 nM en 2011 (Figure 59). Contrairement à *Zn El*, les concentrations en *Pb El* n'augmentent pas dès la reprise de l'activité biologique en avril 2011, mais plutôt en juillet. La faible mobilité du plomb par rapport au zinc semble être la raison de cette différence. La Figure 60 présente l'évolution calculée (par le logiciel Visual Minteq) de la concentration des groupes d'espèces de Zn et de Pb [inorganiques dissous (composés principalement de Zn^{2+} , $Zn(OH)_{2(aq)}$ et $ZnCO_{3(aq)}$ pour le Zn et de $PbCO_{3(aq)}$ et $Pb(OH)^+$ pour le plomb), organiques, et adsorbés sur des hydroxydes de fer] lorsque la concentration en hydroxyde de fer diminue. Si le zinc se dissout dans la colonne d'eau en se liant à des ligands inorganiques (donc électrolabiles sans modification des valeurs du pH), le plomb va avoir tendance à être complexé à la matière organique. Le test est ici réalisé avec du COD mais la tendance sera similaire avec de la MOP ce qui expliquerait l'absence de relargage de Pb lors de la réduction des hydroxydes de fer en avril. Par contre, les valeurs plus fortes en *Pb El* observées en juillet (et dans une moindre mesure en

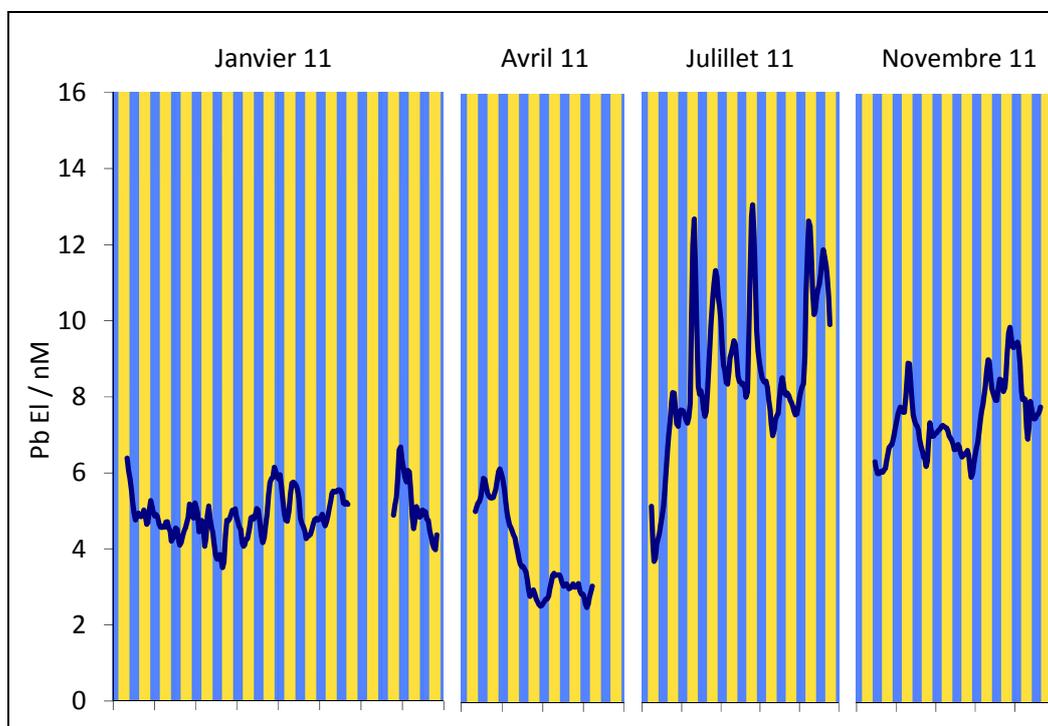


Figure 59 : Variations des concentrations en plomb électrolabile dans la Deûle lors des campagnes de 2011.

novembre) pourraient être liées à une diminution des teneurs en carbone organique dans la colonne d'eau et/ou à une diminution de la capacité complexante de la MON qui rendrait le plomb plus électrolabile.

Les variations journalières discutées au paragraphe III.1.2.2 ne semblent fortement présentes qu'en juillet. Si la désorption des métaux lors des remises en suspension est en lien avec la formation/réduction des hydroxydes de fer et de manganèse à l'échelle de la journée, ces variations concordent avec la création importante de ces hydroxydes en juillet où l'activité bactérienne dans les sédiments de surface est probablement maximale, avec la reformation quotidienne de fer ferreux la nuit juste sous l'interface eau-sédiment.

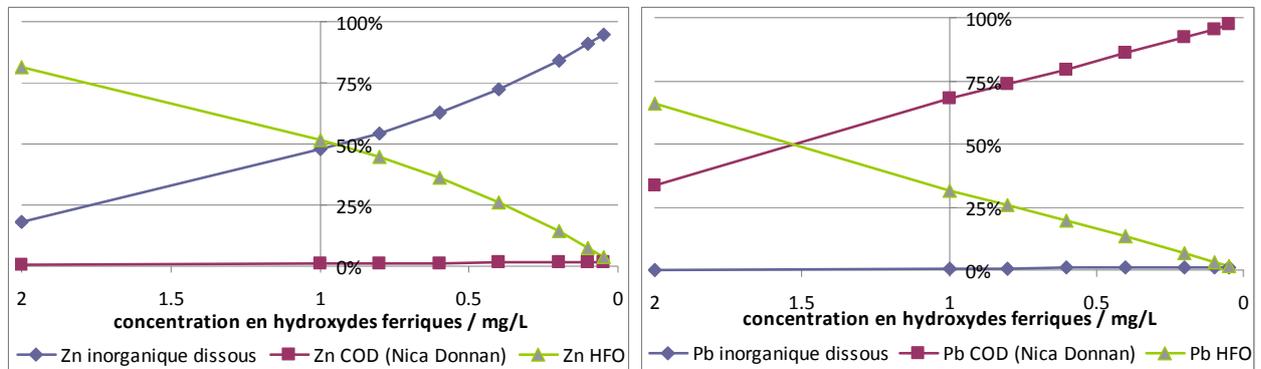


Figure 60 : Variations des pourcentages de différents groupes d'espèces de Zn et Pb en fonction de la concentration en particules d'hydroxydes de fer (calculs réalisés avec le logiciel Visual Minteq). Les teneurs en ions inorganiques, les concentrations en COD (assimilé ici aux COT), la concentration maximale en hydroxydes ferriques et les concentrations en métaux sont similaires à celles trouvées dans la Deûle.

Conclusion

Les données enregistrées à l'aide de l'ATMS développé au cours de cette thèse ont permis d'observer pour la première fois dans ces environnements aquatiques les variations de concentrations en métaux électrolabiles et disponibles en milieu acide, entraînées par la remise en suspension quotidienne de sédiments contaminés en ETM. Il a ainsi été possible de mettre en évidence le relargage de métaux électrolabiles après leur désorption de phases porteuses sédimentaires remises en suspension, en particulier des hydroxydes de fer. Cette désorption semble se faire préférentiellement à une réoxydation des sulfures métalliques dont la cinétique est relativement lente. Le relargage en journée est ensuite dominé par une diminution des concentrations en métaux la nuit, imputée à leur réadsorption sur des hydroxydes fraîchement produits. En juillet 2011, les concentrations en Pb électrolabile passent ainsi d'environ 8 à 12 nM, avec la remise en suspension des sédiments. Le zinc enregistre pour sa part une augmentation de 100 à 125 nM sur la journée.

Le suivi des ETM électrolabiles et lixiviables à pH acide sur l'année 2011 a en outre fourni des informations sur le comportement des ETM dans la Deûle en fonction des saisons. Globalement, les variations journalières seraient influencées par la diagenèse précoce dans les sédiments de surface qui, dans les périodes de forte activité biologique, va entraîner la réduction nocturne et quotidienne de différents oxydants dont au moins une partie des hydroxydes de fer. Cette réduction va alors permettre la remise en solution de fer II dans la colonne d'eau en journée, entraînant son oxydation rapide et sa précipitation, d'abord sous forme de colloïdes, puis de particules d'hydroxydes de fer frais. Ce cycle rédox journalier du fer expliquerait qu'en période estivale, les amplitudes de variations des concentrations en ETM dans la colonne d'eau sont plus importantes. Si des augmentations de 4 et 25 nM pour Pb et Zn électrolabiles sont respectivement enregistrées en juillet, leurs valeurs moyennes chutent à 1 et 15 nM en janvier et novembre.

Cependant, pour consolider cette hypothèse mécanistique, plusieurs expérimentations complémentaires devront être entreprises, notamment : le suivi à l'échelle de la journée et en fonction des saisons des mécanismes de la diagenèse précoce dans les sédiments de surface et de la caractérisation de la matière organique (*cf.* perspectives de recherche).

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

La compréhension du devenir dynamique des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques continentaux nécessite le développement et l'utilisation intensive d'outils de suivi en ligne avec une résolution temporelle de l'ordre de l'heure. Ainsi, au cours de cette thèse, nous avons développé un système de mesure voltampérométrique automatique (ATMS) comprenant un potentiostat-galvanostat, une cellule de mesure, des pompes et des burettes pour alimenter et rincer la cellule, ainsi que pour ajouter éventuellement des réactifs. L'assemblage et l'asservissement de ces modules à un programme pilotant l'ensemble de l'ATMS a été suivi par le développement et l'optimisation d'un ensemble de procédures voltampérométriques, afin notamment de mesurer les concentrations en métaux électrolabiles et en métaux lixiviables à pH acide. En parallèle, nous avons développé avec ce système un second ensemble de procédures original pour mesurer en ligne plusieurs espèces soufrées réduites (ESR) à l'état de traces (c'est-à-dire le glutathion, le soufre élémentaire, le thioacétamide et la thiourée), indicateurs du fonctionnement des masses d'eau et, pour certains, ayant la capacité d'influer sur la mobilité des ETM. Pour ces deux méthodes, nous avons montré que l'ATMS répond parfaitement aux objectifs fixés, dans le sens où il aura permis de mesurer des concentrations en espèces relativement instables pour lesquelles le prélèvement et le retour au laboratoire auraient compromis leur quantification exacte. De plus, les mesures sont effectuées avec une fréquence de mesure de 18 jour^{-1} ce qui permet d'apprécier correctement la dynamique des ETM et des ESR à l'échelle de la journée.

L'application de l'ATMS sur la Deûle à Auby, en aval d'un complexe métallurgique, a permis d'étudier le comportement des contaminants métalliques lors de remises en suspension chroniques de sédiments fortement pollués par Cd, Pb et Zn, dues au trafic fluvial. L'observation des résultats obtenus lors de la campagne de juillet 2011 a permis de montrer pour la première fois dans ce type de masse d'eau canalisée la remise en solution quotidienne dans la colonne d'eau d'ETM initialement contenus dans le compartiment sédimentaire. La cinétique relativement rapide de ce phénomène suggère que l'hypothèse d'une dissolution oxydative des sulfures métalliques (PbS et ZnS) est peu probable. La comparaison entre les données obtenues en ligne et l'analyse ponctuelle du sédiment de surface a permis de conclure

à la désorption des métaux des (hydr)oxydes de fer et/ou de manganèse lors de la remobilisation du sédiment dans la journée. Celle-ci est suivie la nuit par une réadsorption des ETM sur des hydroxydes fraîchement précipités.

L'ensemble des campagnes de suivi en 2011 a permis de mieux comprendre l'évolution de la mobilité des ETM lors des remobilisations sédimentaires en fonction des conditions saisonnières. Il semblerait ainsi que cette mobilité soit principalement régie par l'activité bactérienne dans les sédiments de surface. En effet, lors des périodes estivales, le rétablissement rapide de l'anoxie après la redéposition des particules, au cours de la nuit, en surface des sédiments permettrait la réduction des hydroxydes de fer et donc, le jour suivant, la création d'hydroxydes fraîchement précipités. Une dynamique importante de la distribution des ETM serait ainsi rendue possible par la présence de ces phases fraîchement formées. Au contraire, en hiver, la faible activité bactérienne dans le sédiment ne permettrait pas la réduction des hydroxydes de fer entre chaque cycle journalier de resuspension. Le vieillissement des phases porteuses entraînerait alors l'immobilisation partielle des métaux et donc, des variations journalières de moindre amplitude.

Une campagne de validation de la méthode de spéciation des ESR en ligne est venue compléter le suivi des ETM. Le soufre élémentaire, le glutathion réduit et le thioacétamide ont été quantifiés toutes les heures et demi pendant 8 jours. Le thioacétamide n'a pas présenté de variations significatives sur cette période mais le soufre élémentaire a semblé évoluer en lien avec la remise en suspension du sédiment et le glutathion avec l'activité biologique du milieu.

Dans cette masse d'eau fortement modifiée et soumise à une navigation de commerce intense, ce travail a permis de faire évoluer la vision de l'évolution du comportement des ETM dissous au cours du temps. Si les variations de concentrations sont clairement observables, leurs amplitudes ne sont toutefois pas suffisamment significatives pour remettre en cause la stratégie de surveillance ponctuelle mise en œuvre pour l'évaluation de la qualité de l'eau, dans le cadre de la DCE par exemple. Les résultats obtenus par Prygiel (2013) dans sa thèse vont également dans ce sens. En effet, la comparaison de différents canaux, contaminés ou non, navigués ou non, par différentes analyses chimiques et toxicologiques, n'a pas permis de dégager une tendance claire impliquant la navigation dans la dégradation de la qualité de l'eau des canaux. Il ne sera donc pas forcément nécessaire pour les Agences de l'Eau de développer des systèmes de suivi à haute fréquence pour les ETM dans ce cas précis. En revanche, sur

des cours d'eau moins carbonatés et éventuellement moins modifiés, les variations journalières pourraient alors devenir significatives. Par ailleurs, l'évolution du comportement des ETM en fonction des saisons sur la Deûle peut fournir des informations intéressantes en cas d'opérations de dragage à venir : la période la plus propice serait la période hivernale où la redissolution des ETM dans la colonne d'eau est la moins significative. Cette période est d'ailleurs déjà privilégiée par VNF lorsqu'un intérêt piscicole est mentionné car elle se situe hors période de frai.

La feuille de route européenne concernant le transport vise à terme l'intensification du trafic fluvial au détriment du routier afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre et de désengorger les axes routiers (European Commission 2011). Il est difficile de statuer avec cette étude sur l'impact d'une éventuelle intensification du trafic fluvial la journée et de l'extension des horaires d'ouvertures des écluses toute la nuit. La constante mobilisation du sédiment entraînerait probablement des taux de réduction des hydroxydes de fer moins importants et de fait, comme en hiver actuellement, le vieillissement des phases porteuses et une certaine immobilisation des ETM. Cependant, les conditions nocturnes (faible température, faible pH) seraient plutôt favorables à la désorption des métaux. De plus, Nimick et al. (2007) ont observé que les cycles journaliers des contaminants métalliques étaient moins néfastes pour le biota par rapport à une contamination constante puisque les périodes de faibles concentrations permettaient un « repos » nécessaire à la détoxification des organismes. Cette problématique ouvre des perspectives de recherche, notamment sur la Deûle, dès lors que le trafic nocturne sera mis en place.

Perspectives de recherche

Lors des dernières décennies, beaucoup d'efforts ont été mis dans le développement d'électrodes solides (amalgames, métaux purs, alliages...) pour l'analyse des ETM afin d'éviter l'utilisation du mercure liquide. Des progrès significatifs ont été faits mais les sensibilités et les stabilités des réponses voltampérométriques sont encore à optimiser. C'est pourquoi, au cours de ce travail, l'ATMS a été conçu afin de pouvoir travailler avec l'électrode à goutte stationnaire de mercure. La connaissance des réponses de cette électrode dans des matrices naturelles complexes, découlant d'une littérature abondante depuis des dizaines d'années, permet, de plus, des optimisations plus aisées. Il est toutefois prévu que ce système soit utilisé à terme avec une électrode ne présentant pas de risques environnementaux (notamment pour les études sur site). Les essais réalisés avec une électrode à microfil d'or vont dans cette direction (Annexe IV) et l'optimisation de cette procédure sera une des principales perspectives de ce travail.

En ce qui concerne les suivis en ligne avec la goutte de mercure comme électrode de travail, en plus des campagnes réalisées sur la Deûle, des expérimentations prospectives ont été réalisées sur la Scarpe, rivière canalisée proche de la Deûle, au niveau d'un site non navigué, avec une forte contamination dans les sédiments en zinc, cadmium et plomb. L'estuaire de la rivière Krka, à Šibenik (Croatie), a également été étudié pendant quelques jours avec l'ATMS et des variations de la contamination en cuivre dissous, découlant très probablement des peintures anti-fouling, ont été observées. Cependant, l'étude de contaminants différents, dans d'autres matrices comme l'eau de mer, permettrait de tester la robustesse et l'adaptabilité du système. Ceci est particulièrement vrai pour le jeu de procédures d'analyse des ESR qui a été conçu pour les eaux de la Deûle mais dont les paramètres sont modifiables dans le cas de la présence d'autres ESR.

D'un point de vue biogéochimique, de nombreuses hypothèses émises au cours de cette thèse restent également à vérifier, notamment par des analyses plus fréquentes des sédiments de surface. Des tests ont déjà été effectués notamment en mer du Nord avec le déploiement mensuel de sondes DGT afin de mettre en évidence l'évolution du comportement des ETM et des sulfures dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire et de statuer ainsi sur la mobilité des ETM à l'interface eau-sédiment au cours des saisons. Un suivi journalier du

sédiment sur quelques paramètres essentiels pourrait également être intéressant même si plus difficile à mettre en place. Par exemple, l'utilisation d'optodes pour le suivi de l'oxygène (Glud et al. 2001) permettrait une meilleure visualisation de l'effet de la resuspension des sédiments sur l'oxygénation de l'interface eau-sédiment et donnerait une idée de la vitesse de rétablissement de la stratification redox. Avec ce même objectif, l'utilisation de microélectrodes pour la réalisation de profils *in situ* (Pei et al. 2001) pourrait également être pertinente.

Enfin, dans la colonne d'eau, mais également à l'interface eau-sédiment, des caractérisations de la matière organique, connue pour complexer fortement de nombreux ETM, seraient également intéressantes à mener pour tenter de mettre en évidence une variation de sa capacité complexante au cours de l'année, et donc d'apporter des précisions sur le devenir des ETM : par exemple (i) quantification en ligne de la matière organique par addition de molybdène adaptée de Quentel et al. (2001) ou Pernet Coudrier et al. (2013) ; (ii) titrations régulières de la matière organique dissoute par voltampérométrie; et (iii) suivi qualitatif de cette matière organique par fluorescence, proche infra-rouge ou Raman.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adams, N. W. H. and J. R. Kramer (1999). "Silver speciation in wastewater effluent, surface waters, and pore waters." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(12): 2667-2673.
- Agence de l'Eau Artois-Picardie. (2012). "Etat physico-chimique des masses d'eau "cours d'eau"." from <http://www.eau-artois-picardie.fr/Etat-physico-chimique-des-masses-d.html>.
- Al-Farawati, R. and C. M. G. Van den Berg (1997). "The determination of sulfide in seawater by flow-analysis with voltammetric detection." Marine Chemistry **57**: 277-286.
- Alves, G. M. S., J. M. C. S. Magalhães, P. Salaün, C. M. G. van den Berg and H. M. V. M. Soares (2011). "Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode." Analytica Chimica Acta **703**(1): 1-7.
- Anandhakumar, S., J. Mathiyarasu and K. L. Narasimha Phani (2013). "Anodic stripping voltammetric determination of cadmium using a "mercury free" indium film electrode." Analyst **138**(19): 5674-5678.
- Anwar, Z. M. (2005). "Complexation equilibria of Zn(II), Pb(II) and Cd(II) with reduced glutathione (GSH) and biologically important zwitterionic buffers." Journal of the Chinese Chemical Society **52**(5): 863-871.
- Aouarram, A., M. D. Galindo-Riano, M. Garcia-Vargas, M. Stitou, F. El Yousfi and E. Espada-Bellido (2010). "An efficient approach to designing and optimizing the analysis of Ni(II) by AdCSV in seawater." Talanta **82**(5): 1749-1756.
- Arena, G., S. Musumeci, E. Rizzarelli, S. Sammartano and C. Rigano (1980). "Zinc(II)cysteine and zinc(II)cystine systems: Selection of species from potentiometric data." Transition Metal Chemistry **5**(1): 297-299.
- Aumond, V., M. Waeles, P. Salaün, K. Gibbon-Walsh, C. M. G. van den Berg, P. M. Sarradin and R. D. Riso (2012). "Sulfide determination in hydrothermal seawater samples using a vibrating gold micro-wire electrode in conjunction with stripping chronopotentiometry." Analytica Chimica Acta **753**: 42-47.
- Baker, A. and D. Genty (1999). "Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters." Journal of Hydrology **217**(1-2): 19-34.
- Banks, C. E. and R. G. Compton (2003). "Voltammetric Exploration and Applications of Ultrasonic Cavitation." ChemPhysChem **4**(2): 169-178.
- Banks, J. L., D. J. Ross, M. J. Keough, B. D. Eyre and C. K. Macleod (2012). "Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment." Science of The Total Environment **420**(0): 229-237.
- Barbarella, G., P. Dembech, A. Garbesi and A. Fava (1976). "13C NMR of organosulphur compounds: I—the effects of sulphur substituents on the 13C chemical shifts of alkyl chains and of S-heterocycles." Organic Magnetic Resonance **8**(2): 108-114.
- Bard, A. J. and L. R. Faulkner (2001). Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications. Austin, John Wiley & Sons.
- Baron, S., C. G. Tamas, B. Cauuet and M. Munoz (2011). "Lead isotope analyses of gold-silver ores from Rosia Montana (Romania): a first step of a metal provenance study of Roman mining activity in Alburnus Maior (Roman Dacia)." Journal of Archaeological Science **38**(5): 1090-1100.

- Barrow, N. J. (1992). "A brief discussion on the effect of temperature on the reaction of inorganic ions with soil." Journal of Soil Science **43**(1): 37-45.
- Billon, G., A. Magnier, B. Lourião-Cabana, W. Bayens, J.-C. Fischer and B. Ouddane (2010). Mise en place d'un suivi en continu d'éléments traces métalliques dans la colonne d'eau du canal de la Deûle, Agence de l'Eau Artois-Picardie. <http://www.eau-artois-picardie.fr/IMG/BaseDoc/aegis/2497/B%2022187.pdf>
- Billon, G. and C. M. G. Van Den Berg (2004). "Gold and silver micro-wire electrodes for trace analysis of metals." Electroanalysis **16**(19): 1583-1591.
- Biscombe, A., M. Nimmo, M. Gledhill and E. P. Achterberg (2004). "An automated monitor to determine trace metal particle/dissolved interactions in natural waters." Analytica Chimica Acta **521**(1): 69-76.
- Borgnino, L. (2013). "Experimental determination of the colloidal stability of Fe(III)-montmorillonite: Effects of organic matter, ionic strength and pH conditions." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **423**(0): 178-187.
- Bourg, A. C. M. and C. Bertin (1996). "Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals-Natural biological cycling and anthropic influence." Water, Air and Soil Pollution **86**: 101-116.
- Braungardt, C., E. P. Achterberg and M. Nimmo (1998). "On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain." Analytica Chimica Acta **377**(2-3): 205-215.
- Brick, C. M. and J. N. Moore (1996). "Diel variation of trace metals in the upper Clark Fork River, Montana: Environmental Science and Technology." Environmental Science and Technology **30**: 1953-1960.
- Brunland, K. W., K. H. Coale and L. Mart (1985). "Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: An intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods." Marine Chemistry **17**(4): 285-300.
- Brümmer, G. W., J. Gerth and K. G. Tiller (1988). "Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals." Journal of Soil Science **39**(1): 37-52.
- Buffle, J. and G. Horvai (2000). In situ Monitoring of Aquatic Systems. Chemical Analysis and Speciation. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Chichester, John Wiley & Sons Ltd.
- Buffle, J. and M. L. Tercier-Waeber (2005). "Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: From laboratory to in situ measurements." TrAC - Trends in Analytical Chemistry **24**(3 SPEC. ISS.): 172-191.
- Burton, E. D., R. T. Bush and L. A. Sullivan (2006a). "Acid-Volatile Sulfide Oxidation in Coastal Flood Plain Drains: Iron-Sulfur Cycling and Effects on Water Quality." Environmental Science & Technology **40**(4): 1217-1222.
- Burton, E. D., R. T. Bush and L. A. Sullivan (2006b). "Elemental sulfur in drain sediments associated with acid sulfate soils." Applied Geochemistry **21**(7): 1240-1247.
- Cai, W.-J. and C. E. Reimers (1993). "The development of pH and pCO₂ microelectrodes for studying the carbonate chemistry of pore waters near the sediment-water interface." Limnology and Oceanography **38**: 1762-1787.
- Charriau, A., L. Lesven, Y. Gao, M. Leermakers, W. Baeyens, B. Ouddane and G. Billon (2011). "Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides." Applied Geochemistry **26**(1): 80-90.
- Cicerone, D. S., A. J. Stewart and Y. Roh (1999). "Diel cycles in calcite production and dissolution in a eutrophic basin." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(10): 2169-2177.

- Ciglonecki, I. and B. Cosovic (1996). "Electrochemical study of sulfur species in seawater and marine phytoplankton cultures." Marine Chemistry **52**(1): 87-97.
- Cleveland, W. S. and S. J. Devlin (1988). "Locally Weighted Regression: An Approach to Regression Analysis by Local Fitting." Journal of the American Statistical Association **83**(403): 596-610.
- Cline, I. and F. Richards (1969). "Oxygenation of hydrogen sulphide in seawater in constant salinity, temperature and pH." Environmental Science and Technology **3**: 838-843.
- Cobelo-Garcia, A. and R. Prego (2004). "Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments." Analytica Chimica Acta **524**(1-2): 109-114.
- Company, R., A. Serafim, B. Lopes, A. Cravo, T. J. Shepherd, G. Pearson and M. J. Bebianno (2008). "Using biochemical and isotope geochemistry to understand the environmental and public health implications of lead pollution in the lower Guadiana River, Iberia: A freshwater bivalve study." Science of The Total Environment **405**(1-3): 109-119.
- Compton, R. G., J. S. Foord and F. Marken (2003). "Electroanalysis at Diamond-Like and Doped-Diamond Electrodes." Electroanalysis **15**(17): 1349-1363.
- Compton, R. G., G. G. Wildgoose, N. V. Rees, I. Streeter and R. Baron (2008). "Design, fabrication, characterisation and application of nanoelectrode arrays." Chemical Physics Letters **459**(1-6): 1-17.
- Constantz, J., C. L. Thomas and G. Zellweger (1994). "Influence of diurnal variations in stream temperature on streamflow loss and groundwater recharge." Water Resources Research **30**(12): 3253-3264.
- Cotton, F. A., G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann (1999). Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley.
- Couceiro, F., W. Rauen, G. E. Millward, B. Lin, A. Turner and R. Falconer (2009). "Transport and reactivity of nickel in estuarine sediments: Results from a high capacity flume." Marine Chemistry **117**(1-4): 71-76.
- Cozic, A., E. Viollier, J.-F. Chiffolleau, J. I. Knoery and E. Rozuel (2008). "Interactions between Volatile Reduced Sulfur Compounds and Metals in the Seine Estuary (France)." Estuaries and Coasts **31**(6): 1063-1071.
- Damgaard, L. R. and N. P. Revsbech (1997). "A Microscale Biosensor for Methane Containing Methanotrophic Bacteria and an Internal Oxygen Reservoir." Analytical Chemistry **69**(13): 2262-2267.
- Davis, J. A., C. C. Fuller and A. D. Cook (1987). "A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation." Geochimica et Cosmochimica Acta **51**: 1477-1490.
- Davison, W., G. W. Grime, J. A. W. Morgan and K. Clarke (1991). "Distribution of dissolved iron in sediment pore waters at submillimetre resolution." Nature **352**(6333): 323-325.
- Davison, W. and H. Zhang (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels." Nature **367**: 546-548.
- De Beer, D., A. Schramm, C. M. Santegoeds and M. Kuhl (1997). "A nitrite microsensor for profiling environmental biofilms." Appl Environ Microbiol **63**(3): 973-7.
- De Carvalho, L. M., P. C. Do Nascimento, D. Bohrer, E. J. Pilau, R. Stefanello and M. Lauer (2006). "Voltammetric behavior of arsenic(III) in the presence of sodium diethyl dithiocarbamate and its determination in water and highly saline samples by adsorptive stripping voltammetry." Electroanalysis **18**(11): 1081-1089.
- De Marco, R., G. Clarke and B. Pejcic (2007). "Ion-Selective Electrode Potentiometry in Environmental Analysis." Electroanalysis **19**(19-20): 1987-2001.

- de Montety, V., J. B. Martin, M. J. Cohen, C. Foster and M. J. Kurz (2011). "Influence of diel biogeochemical cycles on carbonate equilibrium in a karst river." Chemical Geology **283**(1-2): 31-43.
- Di Toro, D. M., J. D. Mahony, D. J. Hansen, K. J. Scott, A. R. Carlson and G. T. Ankley (1992). "Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments." Environmental Science & Technology **26**(1): 96-101.
- Diem, D. and W. Stumm (1984). "Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts?" Geochimica et Cosmochimica Acta **48**(7): 1571-1573.
- Dlugokencky, E. and P. Tans. (2013). "Trends in carbon dioxide." from www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/.
- Drysdale, R., S. Lucas and K. Carthew (2003). "The influence of diurnal temperatures on the hydrochemistry of a tufa-depositing stream." Hydrological Processes **17**(17): 3421-3441.
- Dytrtová, J. J., I. Šestáková, M. Jakl and T. Navrátil (2009). "Electrochemical Detection of Cadmium and Lead Complexes with Low Molecular Weight Organic Acids." Electroanalysis **21**(3-5): 573-579.
- Dzombak, D. A. and F. M. M. Morel (1990). Surface complexation modeling : hydrous ferric oxide. New York, Wiley.
- Economou, A. and P. R. Fielden (1998). "Selective determination of Ni(II) and Co(II) by flow injection analysis and adsorptive cathodic stripping voltammetry on a wall jet mercury film electrode." Talanta **46**(5): 1137-1146.
- Edmonds, T. E. (1985). "Electroanalytical applications of carbon fibre electrodes." Analytica Chimica Acta **175**(0): 1-22.
- Eggleton, J. and K. V. Thomas (2004). "A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events." Environment International **30**(7): 973-980.
- European Commission (2011). Roadmap to a single European transport area—towards a competitive and resource efficient transport system. [COM/2011/0144]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0144:FIN:en:PDF>
- Fazelzadeh, M., A. R. Karbassi and N. Mehrdadi (2012). "An investigation on the role of flocculation processes in geo-chemical and biological cycle of estuary (Case study: Gorganrood river)." International Journal of Environmental Research **6**(2): 391-398.
- Feier, B., D. Floner, C. Cristea, E. Bodoki, R. Sandulescu and F. Geneste (2012). "Flow electrochemical analyses of zinc by stripping voltammetry on graphite felt electrode." Talanta **98**(0): 152-156.
- Feldmann, J., P. Salaün and E. Lombi (2009). "Critical review perspective: Elemental speciation analysis methods in environmental chemistry—moving towards methodological integration." Environmental Chemistry **6**(4): 275-289.
- Fethi, B., B. Denise, L. Myriam, C. Claude and C. Gérard (1999). "Voltampérométrie sur électrode solide. Introduction." Techniques de l'ingénieur : Méthodes électrochimiques TIB388DUO: 2125.
- Filella, M. and J. Buffle (1993). "Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **73**(C): 255-273.
- Fitzpatrick, C. S. B., E. Fradin and J. Gregory (2004). Temperature effects on flocculation, using different coagulants. Water Science and Technology. **50**: 171-175.
- Forget, M.-H. I. n., R. Carignan and C. Hudon (2009). "Influence of diel cycles of respiration, chlorophyll, and photosynthetic parameters on the summer metabolic balance of temperate lakes and rivers." Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences **66**(7): 1048-1058.

- Fuller, C. C. and J. A. Davis (1989). "Influence of coupling of sorption and photosynthesis processes on trace element cycles in natural waters." Nature **340**: 52-54.
- Galan, E. (1996). "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays." Clay Minerals **31**(4): 443-453.
- Gammons, C. H., D. A. Nimick, S. R. Parker, T. E. Cleasby and R. B. McCleskey (2005). "Diel behavior of iron and other heavy metals in a mountain stream with acidic to neutral pH: Fisher Creek, Montana, USA." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**(10): 2505-2516.
- Garnier, C., L. Lesven, G. Billon, O. Mikkelsen and I. Pižeta (2006). "Voltammetric procedure for trace metal analysis in natural waters using home-made gold-disk microelectrodes." Analytical and Bioanalytical Chemistry **386**(2): 313-323.
- Gartman, A., M. Yücel, A. S. Madison, D. W. Chu, S. Ma, C. P. Janzen, E. L. Becker, R. A. Beinart, P. R. Girguis and G. W. Luther III (2011). "Sulfide Oxidation across Diffuse Flow Zones of Hydrothermal Vents." Aquatic Geochemistry **17**(4): 583-601.
- Ghoneim, E. M. (2010). "Simultaneous determination of Mn(II), Cu(II) and Fe(III) as 2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol complexes by adsorptive cathodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode." Talanta **82**(2): 646-652.
- Gibbon-Walsh, K., P. Salaün and C. M. G. van den Berg (2010). "Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry." Analytica Chimica Acta **662**(1): 1-8.
- Glud, R. N., A. Tengberg, M. Kühl, P. O. J. Hall and I. Klimant (2001). "An in situ instrument for planar O₂ optode measurements at benthic interfaces." Limnology and Oceanography **46**(8): 2073-2080.
- Greenwood, R., G. A. Mills and B. Roig (2007). "Introduction to emerging tools and their use in water monitoring." TrAC Trends in Analytical Chemistry **26**(4): 263-267.
- Grill, D., M. Tausz and L. Kok (2002). Significance of Glutathione to Plant Adaptation to the Environment. Plant Ecophysiology. Springer Netherlands.
- Heyrovský, M., P. Mader, S. Vavříčka, V. Veselá and M. Fedurco (1997). "The anodic reactions at mercury electrodes due to cysteine." Journal of Electroanalytical Chemistry **430**(1-2): 103-117.
- Ho, H. H., R. Swennen, V. Cappuyns, E. Vassilieva, T. Van Gerven and T. V. Tran (2012). "Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation." Science of The Total Environment **435-436**(0): 487-498.
- Hooda, P. S. and B. J. Alloway (1994). "Changes in operational fractions of trace metals in two soils during two-years of reaction time following sewage sludge treatment." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **57**(4): 289-311.
- Howarth, R. W., J. W. B. Stewart and M. V. Ivanov (1992). Sulfur Cycling on the continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems and Associated Water Bodies., John Wiley & Sons.
- Huffman, G. P., N. Shah, F. E. Huggins, L. M. Stock, K. Chatterjee, J. J. Kilbane II, M.-I. M. Chou and D. H. Buchanan (1995). "Sulfur speciation of desulfurized coals by XANES spectroscopy." Fuel **74**(4): 549-555.
- Hutton, E. A., B. Ogorevc, S. B. Hocevar and M. R. Smyth (2006). "Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples." Analytica Chimica Acta **557**(1-2): 57-63.
- Jahnke, R. A. (1990). "Early diagenesis and recycling of biogenic debris at the seafloor, Santa Monica Basin, California." Journal of Marine Research **48**(2): 413-436.

- Jones, C. A., D. A. Nimick and R. B. McCleskey (2004). "Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in prickly pear creek, Montana." Water, Air, and Soil Pollution **153**(1-4): 95-113.
- Kadara, R. O., J. D. Newman and I. E. Tothill (2003). "Stripping chronopotentiometric detection of copper using screen-printed three-electrode system: application to acetic-acid bioavailable fraction from soil samples." Analytica Chimica Acta **493**(1): 95-104.
- Kalnejais, L. H., W. R. Martin and M. H. Bothner (2010). "The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension." Marine Chemistry **121**(1-4): 224-235.
- Kelada, S. N., E. Shelton, R. B. Kaufmann and M. J. Khoury (2001). "δ-aminolevulinic acid dehydratase genotype and lead toxicity: a huge review." American Journal of Epidemiology **154**(1): 1-13.
- Kirchner, J. W., X. Feng, C. Neal and A. J. Robson (2004). "The fine structure of water-quality dynamics: The (high-frequency) wave of the future." Hydrological Processes **18**(7): 1353-1359.
- Koyama, T., M. Nishimura and H. Matsuda (1979). "Early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments in terms of methane fermentation." Geomicrobiology Journal **1**(4): 311-327.
- Kühl, M., C. Steuckart, G. Eickert and P. Jeroschewski (1998). "A H₂S microsensor for profiling biofilms and sediments: application in an acidic lake sediment." Aquatic Microbial Ecology **15**(2): 201-209.
- Laglera, L. M. and A. Tovar-Sanchez (2012). "Direct recognition and quantification by voltammetry of thiol/thioamide mixes in seawater." Talanta **89**(0): 496-504.
- Larsen, L. H., T. Kjaer and N. P. Revsbech (1997). "A Microscale NO₃- Biosensor for Environmental Applications." Analytical Chemistry **69**(17): 3527-3531.
- Le Gall, A.-C. and C. M. G. van den Berg (1993). "Cathodic stripping voltammetry of glutathione in natural waters." Analyst **118**(11): 1411-1415.
- Le Goff, T., J. Braven, L. Ebdon and D. Scholefield (2003). "Automatic continuous river monitoring of nitrate using a novel ion-selective electrode." Journal of Environmental Monitoring **5**(2): 353-358.
- Leather, J. M., D. B. Chadwick and G. H. Koon (1995). Contaminant flux measurements across the sediment-water interface in San Diego Bay. OCEANS '95. MTS/IEEE. Challenges of Our Changing Global Environment. Conference Proceedings.
- Lesven, L. (2008). Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Lille, France, Université des Sciences et Technologies de Lille. **Thèse de Doctorat**.
- Lesven, L., B. Lourião-Cabana, G. Billon, N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J. C. Fischer and A. Boughriet (2010). "On metal diagenesis in contaminated sediments of Deûle river (northern France)." Applied Geochemistry
- Lesven, L., S. M. Skogvold, Ø. Mikkelsen and G. Billon (2009). "Determination of manganese in natural media by anodic stripping voltammetry using a rotating solid silver amalgam electrode." Electroanalysis **21**(3-5): 274-279.
- Lide, D. R. (2007). CRC Handbook of Chemistry and Physics. London, UK, Marquardt, D.
- Liu, N. and J.-F. Song (2005). "Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of copper(II) on a carbon paste electrode." Analytical and Bioanalytical Chemistry **383**(2): 358-364.
- Locatelli, C. and G. Torsi (2000). "Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure." Microchemical Journal **65**(3): 293-303.

- Louis, Y., P. Cmok, D. Omanović, C. Garnier, V. Lenoble, S. Mounier and I. Pižeta (2008). "Speciation of trace metals in natural waters: The influence of an adsorbed layer of natural organic matter (NOM) on voltammetric behaviour of copper." *Analytica Chimica Acta* **606**(1): 37-44.
- Louriño-Cabana, B., G. Billon, A. Magnier, E. Prygiel, W. Baeyens, J. Prygiel, Ø. Mikkelsen and B. Ouddane (2011a). "Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deule river (northern France)." *Journal of Environmental Monitoring* **13**(8): 2124-2133.
- Louriño-Cabana, B., S. Iftekhhar, G. Billon, O. Mikkelsen and B. Ouddane (2010). "Automatic trace metal monitoring station use for early warning and short term events in polluted rivers: application to streams loaded by mining tailing." *J Environ Monit* **12**(10): 1898-1906.
- Louriño-Cabana, B., L. Lesven, G. Billon, L. Denis, B. Ouddane and A. Boughriet (2012). Benthic exchange of sedimentary metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in the Deule River (Northern France). *Environmental Chemistry*. **9**: 485-494.
- Louriño-Cabana, B., L. Lesven, A. Charriau, G. Billon, B. Ouddane and A. Boughriet (2011b). "Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deule river in Northern France." *Journal of Hazardous Materials* **186**(2-3): 2129-2137.
- Lundquist, J. D. and D. R. Cayan (2002). "Seasonal and Spatial Patterns in Diurnal Cycles in Streamflow in the Western United States." *Journal of Hydrometeorology* **3**(5): 591-603.
- Luther III, G., C. Reimers, D. Nuzzio and D. Lovalvo (1999a). "In Situ Measurement of Porewater: Sub-millimeter resolutions of dissolved elements." *SEA TECHNOLOGY* **40**: 10-16.
- Luther III, G. W. and T. M. Church (1992). An Overview of the Environmental Chemistry of Sulphur in Wetland Systems. *Sulphur Cycling on the Continents*. R. W. Howarth, J. W. B. Stewart and M. V. Ivanov. Toronto, John Wiley & Sons. **48**: 125-144.
- Luther III, G. W., T. M. Church, J. R. Scudlark and M. Cosman (1986). "Inorganic and organic sulfur cycling in salt-marsh pore waters." *Science* **232**(4751): 746-749.
- Luther III, G. W., A. E. Giblin and R. Varsolona (1985). "Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters." *Limnology & Oceanography* **30**(4): 727-736.
- Luther III, G. W., B. T. Glazer, L. Hohmann, J. I. Popp, M. Taillefert, T. F. Rozan, P. J. Brendel, S. M. Theberge and D. B. Nuzzio (2001). "Sulfur speciation monitored with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters." *Journal of Environmental Monitoring* **3**(1): 61-66.
- Luther III, G. W. and D. T. Rickard (2005). "Metal sulfide cluster complexes and their biogeochemical importance in the environment." *Journal of Nanoparticle Research* **7**(4): 389-407.
- Luther III, G. W., S. M. Theberge and D. T. Rickard (1999b). "Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20): 3159-3169.
- Luther III, G. W. and E. Tsamakis (1989). "Concentration and form of dissolved sulfide in the oxic water column of the ocean." *Marine Chemistry* **27**(3): 165-177.
- Ma, S. and J. F. Banfield (2011). "Micron-scale Fe²⁺/Fe³⁺, intermediate sulfur species and O₂ gradients across the biofilm-solution-sediment interface control biofilm organization." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(12): 3568-3580.
- Madison, A. S., B. M. Tebo, A. Mucci, B. Sundby and G. W. Luther III (2013). "Abundant porewater Mn(III) is a major component of the sedimentary redox system." *Science* **341**(6148): 875-878.

- Martínez, C. E. and M. B. McBride (1999). "Dissolved and Labile Concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in Aged Ferrihydrite-Organic Matter Systems." Environmental Science & Technology **33**(5): 745-750.
- McKnight, D. M., B. A. Kimball and K. E. Bencala (1988). "Iron photoreduction and oxidation in acidic mountain stream." Science **240**: 637-640.
- Metzger, E., C. Simonucci, E. Viollier, G. Sarazin, F. Prévot, F. Elbaz-Poulichet, J. L. Seidel and D. Jézéquel (2007). "Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes." Estuarine, Coastal and Shelf Science **72**(3): 497-510.
- Mikkelsen, Ø. and K. H. Schrøder (2003). "Amalgam Electrodes for Electroanalysis." Electroanalysis **15**(8): 679-687.
- Mikkelsen, Ø., K. Strasunskiene, S. M. Skogvold and K. H. Schrøder (2008). "Solid alloy electrodes in stripping voltammetry." Current Analytical Chemistry **4**(3): 202-205.
- Miller, M. P. and D. M. McKnight (2010). "Comparison of seasonal changes in fluorescent dissolved organic matter among aquatic lake and stream sites in the Green Lakes Valley." Journal of Geophysical Research: Biogeosciences **115**(G1): G00F12.
- Morgan, J. J. (2005). "Kinetics of reaction between O₂ and Mn(II) species in aqueous solutions." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**(1): 35-48.
- Morse, J. W. (1993). Release of Toxic Metals via Oxidation of Authigenic Pyrite in Resuspended Sediments. Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, American Chemical Society. **550**: 289-297.
- Morse, J. W. and G. W. Luther III (1999). "Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(19/20): 3373-3378.
- Mullens, J., J. Yperman, R. Carleer, D. Franco, L. C. Van Poucke and J. Van der Biest (1993). "Sulphur determination (TPR) and evolved gas analysis (TGA-FTIR) of Kortemark Clay." Applied Clay Science **8**(2-3): 91-99.
- Müller, B., K. BUIS, R. STIERLI and B. WEHRLI (1998). High spatial resolution measurements in lake sediments with PVC based liquid membrane ion-selective electrodes. Waco, TX, ETATS-UNIS, American Society of Limnology and Oceanography.
- Muller, F. L. L. (1999). "Evaluation of the effects of natural dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep, Scotland." Marine Chemistry **67**(1-2): 43-60.
- Muyssen, B. T. A., K. A. C. De Schampelaere and C. R. Janssen (2006). "Mechanisms of chronic waterborne Zn toxicity in *Daphnia magna*." Aquatic Toxicology **77**(4): 393-401.
- Nicolau, R., Y. Louis, D. Omanović, C. Garnier, S. Mounier and I. Pižeta (2008). "Study of interactions of concentrated marine dissolved organic matter with copper and zinc by pseudopolarography." Analytica Chimica Acta **618**(1): 35-42.
- Nimick, D. A., T. E. Cleasby and R. B. McCleskey (2005). "Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a rocky mountain stream." Environmental Geology **47**: 603-614.
- Nimick, D. A., C. H. Gammons and S. R. Parker (2011). "Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review." Chemical Geology **283**(1-2): 3-17.
- Nimick, D. A., D. H. Gammons, T. E. Cleasby, J. P. Madison, D. Skaar and C. M. Brick (2003). "Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes." Water Resources Research **39**(9): 1247.

- Nimick, D. A., D. D. Harper, A. M. Farag, T. E. Cleasby, E. MacConnell and D. Skaar (2007). "Influence of in-stream diel concentration cycles of dissolved trace metals on acute toxicity to one-year-old cutthroat trout (*Oncorhynchus clarki lewisi*)."
Environ Toxicol Chem **26**(12): 2667-78.
- O'Reilly, J. W., G. W. Dicinoski, M. J. Shaw and P. R. Haddad (2001). "Chromatographic and electrophoretic separation of inorganic sulfur and sulfur-oxygen species." Analytica Chimica Acta **432**(2): 165-192.
- Omanović, D. and M. Branica (1998). "Automation of Voltammetric Measurements by Polarographic Analyser PAR 384B." Croatica Chimica Acta **71**(2): 421-433.
- Omanović, D. and M. Branica (2003). "Pseudopolarography of trace metals: Part I. The automatic ASV measurements of reversible electrode reactions." Journal of Electroanalytical Chemistry **543**(1): 83-92.
- Omanović, D. and M. Branica (2004). "Pseudopolarography of trace metals. Part II. The comparison of the reversible, quasireversible and irreversible electrode reactions." Journal of Electroanalytical Chemistry **565**(1): 37-48.
- Österberg, R., R. Ligaarden and a. Persson (1979). "Copper(I) complexes of penicillamine and glutathione." Journal of Inorganic Biochemistry **10**(4): 341-355.
- Pan, J., J. Plant, N. Voulvoulis, C. Oates and C. Ihlenfeld (2010). "Cadmium levels in Europe: implications for human health." Environmental Geochemistry and Health **32**(1): 1-12.
- Panutrakul, S., F. Monteny and W. Baeyens (2001). "Seasonal variations in sediment sulfur cycling in the Ballastplaat mudflat, Belgium." Estuaries **24**(2): 257-265.
- Parham, H. and B. Zargar (2002). "Simultaneous coulometric determination of iodide, bromide and chloride in a mixture by automated coupling of constant current chronopotentiometry and square wave voltammetry." Analytica Chimica Acta **464**(1): 115-122.
- Parker, S., S. Poulson, M. G. Smith, C. Weyer and K. Bates (2010). "Temporal Variability in the Concentration and Stable Carbon Isotope Composition of Dissolved Inorganic and Organic Carbon in Two Montana, USA Rivers." Aquatic Geochemistry **16**(1): 61-84.
- Parker, S. R., C. H. Gammons, S. R. Poulson and M. D. DeGrandpre (2007). "Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA." Applied Geochemistry **22**(7): 1329-1343.
- Pei, J., M. L. Tercier-Waeber and J. Buffle (2000). "Simultaneous Determination and Speciation of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Natural Water with Minimum Handling and Artifacts, by Voltammetry on a Gel-Integrated Microelectrode Array." Analytical Chemistry **72**: 161-171.
- Pei, J., M. L. Tercier-Waeber, J. Buffle, G. C. Flaccabrino and M. Koudelka-Hep (2001). "Individually addressable gel-integrated voltammetric microelectrode array for high-resolution measurement of concentration profiles at interfaces." Analytical Chemistry **73**(10): 2273-2281.
- Pernet-Coudrier, B., M. Waeles, M. Filella, F. Quentel and R. D. Riso (2013). Simple and simultaneous determination of glutathione, thioacetamide and refractory organic matter in natural waters by DP-CSV. **463-464**: 997-1005.
- Pesavento, M., G. Alberti and R. Biesuz (2009). "Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review." Analytica Chimica Acta **631**(2): 129-141.
- Peuravuori, J. and K. Pihlaja (1999). Structural characterization of humic substances. limnology of humic waters, J. Keskitalo & P. Eloranta.
- Pickering, W. F. (1983). "Extraction of copper, lead, zinc or cadmium ions sorbed on calcium carbonate." Water, Air, and Soil Pollution **20**(3): 299-309.

- Pradit, S., Y. Gao, A. Faiboon, S. Galan, W. Baeyens and M. Leermakers (2013). "Application of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques in the study of the mobility of sediment-bound metals in the outer section of Songkhla Lake, Southern Thailand." Environmental Monitoring and Assessment **185**(5): 4207-4220.
- Prygiel, E. (2013). Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau. Application au bassin Artois-Picardie. Laboratoire Géosystèmes. Lille, France, Université Lille 1. **Thèse de Doctorat**: 332.
- Pueyo, M., J. Mateu, A. Rigol, M. Vidal, J. F. López-Sánchez and G. Rauret (2008). "Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils." Environmental Pollution **152**(2): 330-341.
- Quentel, F. and C. Elleouet (2001). "Square-Wave Voltammetry of Molybdenum-Fulvic Acid Complex." Electroanalysis **13**(12): 1030-1035.
- Rainbow, P. S. (2002). "Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what?" Environmental Pollution **120**(3): 497-507.
- Rainbow, P. S. (2007). "Trace metal bioaccumulation: Models, metabolic availability and toxicity." Environment International **33**(4): 576-582.
- Rauret, G. (1998). "Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment." Talanta **46**(3): 449-455.
- Revsbech, N. P., L. P. Nielsen, P. B. Christensen and J. Sorensen (1988). "Combined oxygen and nitrous oxide microsensor for denitrification studies." Appl Environ Microbiol **54**(9): 2245-9.
- Rickard, D. and G. W. Luther III (2006). "Metal sulfide complexes and clusters." Reviews in Mineralogy and Geochemistry **61**(1): 421-504.
- Rickard, D. and J. W. Morse (2005). "Acid volatile sulfide (AVS)." Marine Chemistry **97**: 141-197.
- Riu, J., A. Maroto and F. X. Rius (2006). "Nanosensors in environmental analysis." Talanta **69**(2): 288-301.
- Roubaty, J.-L. and J.-C. Boeglin (2007). "Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure." Techniques de l'ingénieur tiaw0.
- Rozan, T. F., G. Benoit and G. W. Luther III (1999). "Measuring metal sulfide complexes in oxic river waters with square wave voltammetry." Environmental Science & Technology **33**(17): 3021-3026.
- Rozan, T. F., M. E. Lassman, D. P. Ridge and G. W. Luther III (2000a). "Evidence for iron, copper and zinc complexation as multinuclear sulphide clusters in oxic rivers." Nature **406**(6798): 879-882.
- Rozan, T. F., S. M. Theberge and G. Luther III (2000b). "Quantifying elemental sulfur (S⁰), bisulfide (HS⁻) and polysulfides (S²⁻) using a voltammetric method." Analytica Chimica Acta **415**(1-2): 175-184.
- Sadovnikova, L., E. Otabong, O. Iakimenko, I. Nilsson, J. Persson and D. Orlov (1996). "Dynamic transformation of sewage sludge and farmyard manure components. 2. Copper, lead and cadmium forms in incubated soils." Agriculture, Ecosystems & Environment **58**(2-3): 127-132.
- Salaün, P., K. Gibbon-Walsh and C. M. G. Van Den Berg (2011). "Beyond the hydrogen wave: New frontier in the detection of trace elements by stripping voltammetry." Analytical Chemistry **83**(10): 3848-3856.
- Salaün, P., B. Planer-Friedrich and C. M. G. van den Berg (2007). "Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode." Analytica Chimica Acta **585**(2): 312-322.

- Saulnier, I. and A. Mucci (2000). "Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada." Applied Geochemistry **15**(2): 191-210.
- Scarpa, M., F. Momo, P. Viglino, F. Vianello and A. Rigo (1996). "Activated oxygen species in the oxidation of glutathione: a kinetic study." Biophysical Chemistry **60**(1-2): 53-61.
- Scott, D. T., D. M. McKnight, B. M. Voelker and D. C. Hrcir (2002). "Redox processes controlling manganese fate and transport in a mountain stream." Environmental Science and Technology **36**: 453-459.
- Seddon, B. J., Y. Shao and H. H. Girault (1994). "Printed microelectrode array and amperometric sensor for environmental monitoring." Electrochimica Acta **39**(16): 2377-2386.
- Serrano, N., J. M. Díaz-Cruz, C. Ariño and M. Esteban (2007). "Stripping Chronopotentiometry in Environmental Analysis." Electroanalysis **19**(19-20): 2039-2049.
- Shafer, M. M. and D. E. Armstrong (1991). Trace element cycling in southern Lake Michigan: Role of water column particle components. Organic Substances and Sediments In Water. R. A. Baker. Chelsea, MI, Lewis Publ. **2**.
- Shiller, A. M. and E. Boyle (1985). "Dissolved zinc in rivers." Nature **317**(6032): 49-52.
- Shibley, H. J., Y. Gao, A. T. Kan and M. B. Tomson (2011). "Mobilization of trace metals and inorganic compounds during resuspension of anoxic sediments from Trepangier Bayou, Louisiana." Journal of Environmental Quality **40**(2): 484-491.
- Shirvani, M., H. Shariatmadari, M. Kalbasi, F. Nourbakhsh and B. Najafi (2006). "Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: Equilibria and organic ligand affected kinetics." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **287**(1-3): 182-190.
- Shope, C. L., Y. Xie and C. H. Gammons (2006). "The influence of hydrous Mn-Zn oxides on diel cycling of Zn in an alkaline stream draining abandoned mine lands." Applied Geochemistry **21**(3): 476-491.
- Sigg, L., M. Sturm, W. Stumm, L. Mart and H. W. Nürnberg (1982). "Schwermetalle im Bodensee; Mechanismen der Konzentrationsregulierung." Naturwissenschaften **69**(11): 546-548.
- Simpson, S. L., S. C. Apte and G. E. Batley (1998). "Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments." Environmental Science and Technology **32**(5): 620-625.
- Simpson, S. L., S. C. Apte and G. E. Batley (2000). "Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments." Environmental Science and Technology **34**: 4533-4537.
- Simpson, S. L. and D. A. Spadaro (2011). "Performance and sensitivity of rapid sublethal sediment toxicity tests with the amphipod *Melita plumulosa* and copepod *Nitocra spinipes*." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(10): 2326-2334.
- Simpson, S. L., D. Ward, D. Strom and D. F. Jolley (2012). "Oxidation of acid-volatile sulfide in surface sediments increases the release and toxicity of copper to the benthic amphipod *Melita plumulosa*." Chemosphere **88**(8): 953-961.
- Sloof, J. E., A. Viragh and B. Veer (1995). "Kinetics of cadmium uptake by green algae." Water, Air, & Soil Pollution **83**(1): 105-122.
- Sommerauer, J. and K. Katz-Lehnert (1985). "A new partial substitution mechanism of CO_3^{2-} / $\text{CO}_3\text{OH}^{3-}$ and SiO_4^{4-} for the PO_4^{3-} group in hydroxyapatite from the Kaiserstuhl alkaline complex (SW-Germany)." Contributions to Mineralogy and Petrology **91**(4): 360-368.

- Stueben, D., R. Koelbl, P. Haushahn and P. Schaupp (1998). "Measuring and sampling diffuse submarine hydrothermal vents." International Ocean Systems Design **2**: 6-12.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic Chemistry, 3rd edition. New York, Wiley-Interscience Publication.
- Sukola, K., F. Wang and A. Tessier (2005). "Metal-sulfide species in oxic waters." Analytica Chimica Acta **528**(2): 183-195.
- Sullivan, A. B., J. I. Drever and D. M. McKnight (1998). "Diel variation in element concentrations, Peru Creek, Summit County, Colorado." Journal of Geochemical Exploration **64**(1-3): 141-145.
- Superville, P.-J., Y. Louis, G. Billon, J. Prygiel, D. Omanović and I. Pižeta (2011). "An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters." Talanta **87**: 85-92.
- Superville, P.-J., I. Pižeta, D. Omanović and G. Billon (2013). "Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters." Talanta **112**: 55-62.
- Superville, P.-J., E. Prygiel, A. Magnier, L. Lesven, Y. Gao, W. Baeyens, B. Ouddane, D. Dumoulin and G. Billon (2014). "Daily variations of Zn and Pb concentrations in the DeÅ»le River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments." **470-471**: 600-607.
- Surmann, P. and H. Zeyat (2005). "Voltammetric analysis using a self-renewable non-mercury electrode." Analytical and Bioanalytical Chemistry **383**(6): 1009-1013.
- Tang, D., K. W. Warnken and P. H. Santschi (2002). "Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Galveston Bay waters." Marine Chemistry **78**(1): 29-45.
- Tercier-Waeber, M.-L., T. Hezard, M. Masson and J. Schäfer (2009). "In Situ Monitoring of the Diurnal Cycling of Dynamic Metal Species in a Stream under Contrasting Photobenthic Biofilm Activity and Hydrological Conditions." Environmental Science & Technology **43**(19): 7237-7244.
- Tercier-Waeber, M. L., J. Pei, J. Buffle, G. C. Fiaccabrino, M. Koudelka-Hep, G. Riccardi, F. Confalonieri, A. Sina and F. Graziottin (2000). "A novel voltammetric probe with individually addressable gel-integrated microsensor arrays for real-time high spatial resolution concentration profile measurements." Electroanalysis **12**(1): 27-34.
- Tercier, M. L., J. Buffle and F. Graziottin (1998). "A Novel Voltammetric In-Situ Profiling System for Continuous Real-Time Monitoring of Trace Elements in Natural Waters." Electroanalysis **10**(6): 355-363.
- Tesoriero, A. and J. Pankow (1996). "Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 1053-1063.
- Tobias, C. and J. K. Böhlke (2011). "Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: Implications for reach scales and beyond." Chemical Geology **283**(1-2): 18-30.
- Tolli, J. and G. M. King (2005). "Diversity and Structure of Bacterial Chemolithotrophic Communities in Pine Forest and Agroecosystem Soils." Applied and Environmental Microbiology **71**(12): 8411-8418.
- Town, R. M. and H. P. Van Leeuwen (2003). "Stripping chronopotentiometry at scanned deposition potential (SSCP): Part 2. Determination of metal ion speciation parameters." Journal of Electroanalytical Chemistry **541**: 51-65.
- Trivedi, P. and L. Axe (2000). "Modeling Cd and Zn Sorption to Hydrous Metal Oxides." Environmental Science & Technology **34**(11): 2215-2223.
- Troelsen, H. and B. B. Jorgensen (1982). "Seasonal dynamics of elemental sulfur in two coastal sediments." Estuarine, Coastal and Shelf Science **15**(3): 255-266.

- Umiker, K. J., M. J. Morra and I. Francis Cheng (2002). "Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography." Microchemical Journal **73**(3): 287-297.
- USEPA (2005). Procedures for the derivation of equilibrium partitioning sediment benchmarks (ESBs) for the protection of benthic organisms: Metals mixtures (cadmium, copper, lead, nickel, silver and zinc). Washington, DC, USA, Office of Research and Development
- Van der Linden, W. E. and J. W. Dieker (1980). "Glassy carbon as electrode material in electro-analytical chemistry." Analytica Chimica Acta **119**(1): 1-24.
- Verboost, P. M., G. Flik, R. A. C. Lock and S. E. Wendelaar Bonga (1988). "Cadmium inhibits plasma membrane calcium transport." Journal of Membrane Biology **102**(2): 97-104.
- Véron, A. J., T. M. Church and A. R. Flegal (1998). "Lead Isotopes in the Western North Atlantic: Transient Tracers of Pollutant Lead Inputs." Environmental Research **78**(2): 104-111.
- Viollier, E., C. Rabouille, S. E. Apitz, E. Breuer, G. Chaillou, K. Dedieu, Y. Furukawa, C. Grenz, P. Hall, F. Janssen, J. L. Morford, J. C. Poggiale, S. Roberts, T. Shimmield, M. Taillefert, A. Tengberg, F. Wenzhöfer and U. Witte (2003). "Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey." Journal of Experimental Marine Biology and Ecology **285-286**(0): 5-31.
- Volkmar, E. C., S. S. Henson, R. A. Dahlgren, A. T. O'Geen and E. E. Van Nieuwenhuysse (2011). "Diel patterns of algae and water quality constituents in the San Joaquin River, California, USA." Chemical Geology **283**(1-2): 56-67.
- Wang, F., A. Tessier and J. Buffle (1998). "Voltammetric determination of elemental sulfur in pore waters." Limnology and Oceanography **43**(6): 1353-1361.
- Wang, J. (2002). Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring: a Review of Recent Technology, USEPA. LV-94-012. http://www.clu-in.org/download/char/sensr_ec.pdf
- Wang, J. (2006). Analytical Electrochemistry, Third Edition. New Jersey, Jon Wiley & Sons, Inc.
- Wang, J., J. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias and B. Ogorevc (2000). "Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry." Analytical Chemistry **72**(14): 3218-3222.
- Windom, H. L., J. T. Byrd, R. G. Smith and F. Huan (1991). Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the Nation's rivers. Washington, DC, ETATS-UNIS, American Chemical Society.
- Wood, C. M., A. P. Farrell and C. J. Brauner (2012). Homeostasis and Toxicology of Essential Metals. Fish Physiology. Elsevier Academic Press.
- Worms, I., D. F. Simon, C. S. Hassler and K. J. Wilkinson (2006). "Bioavailability of trace metals to aquatic microorganisms: importance of chemical, biological and physical processes on biouptake." Biochimie **88**(11): 1721-1731.
- Xu, Y., T. Boonfueng, L. Axe, S. Maeng and T. Tyson (2006). "Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies." Journal of Colloid And Interface Science **299**(1): 28-40.
- Zheng, W., X.-m. Li, Q. Yang, G.-m. Zeng, X.-x. Shen, Y. Zhang and J.-j. Liu (2007). "Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste." Journal of Hazardous Materials **147**(1-2): 534-539.
- Zhuang, Y., H. E. Allen and G. Fu (1994). "Effect of aeration of sediment on cadmium binding." Environmental Toxicology and Chemistry **13**(5): 717-724.

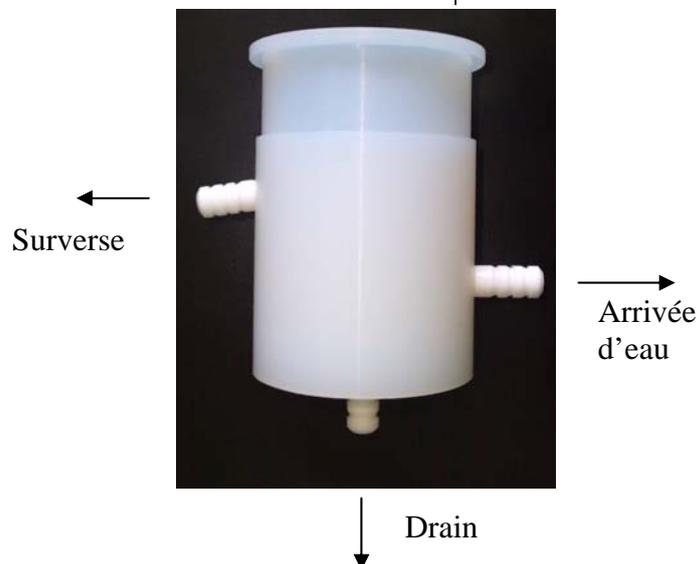
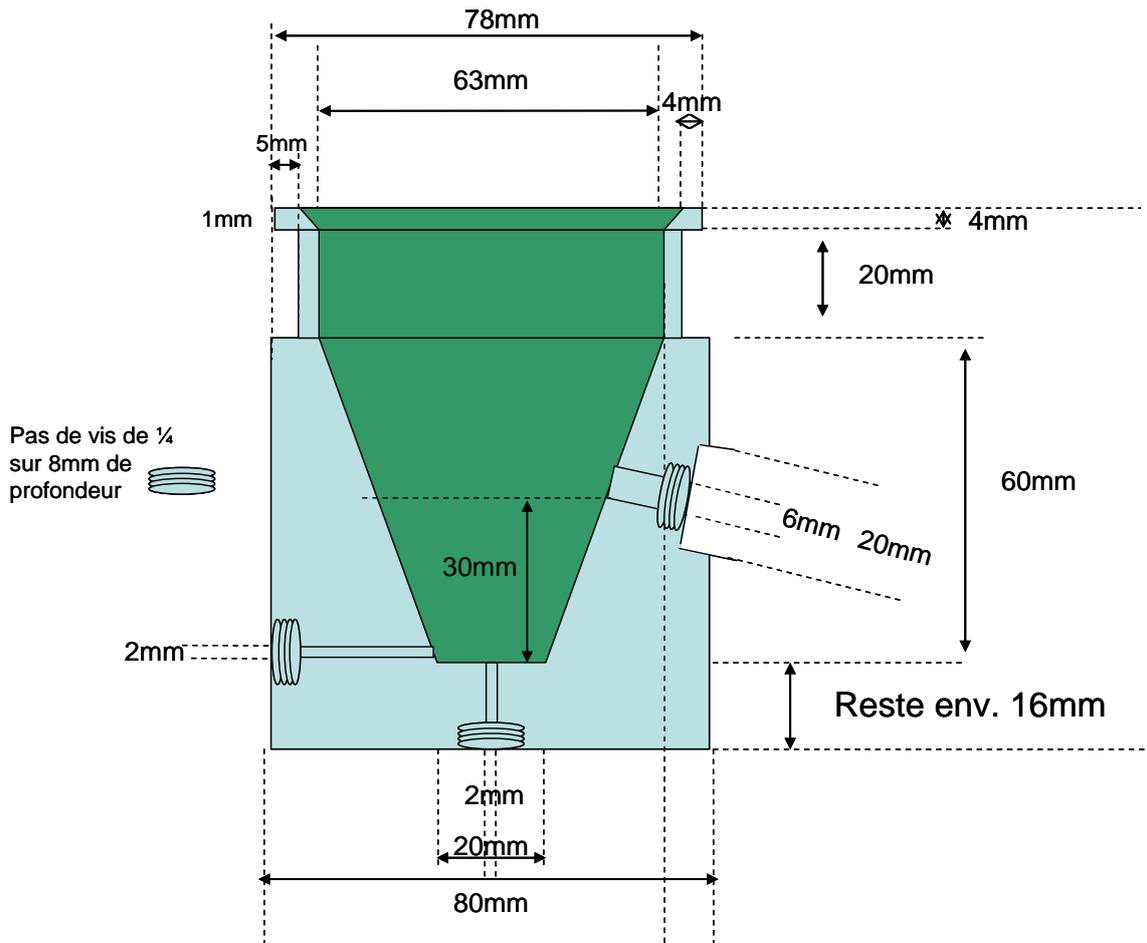
Annexes

Annexes

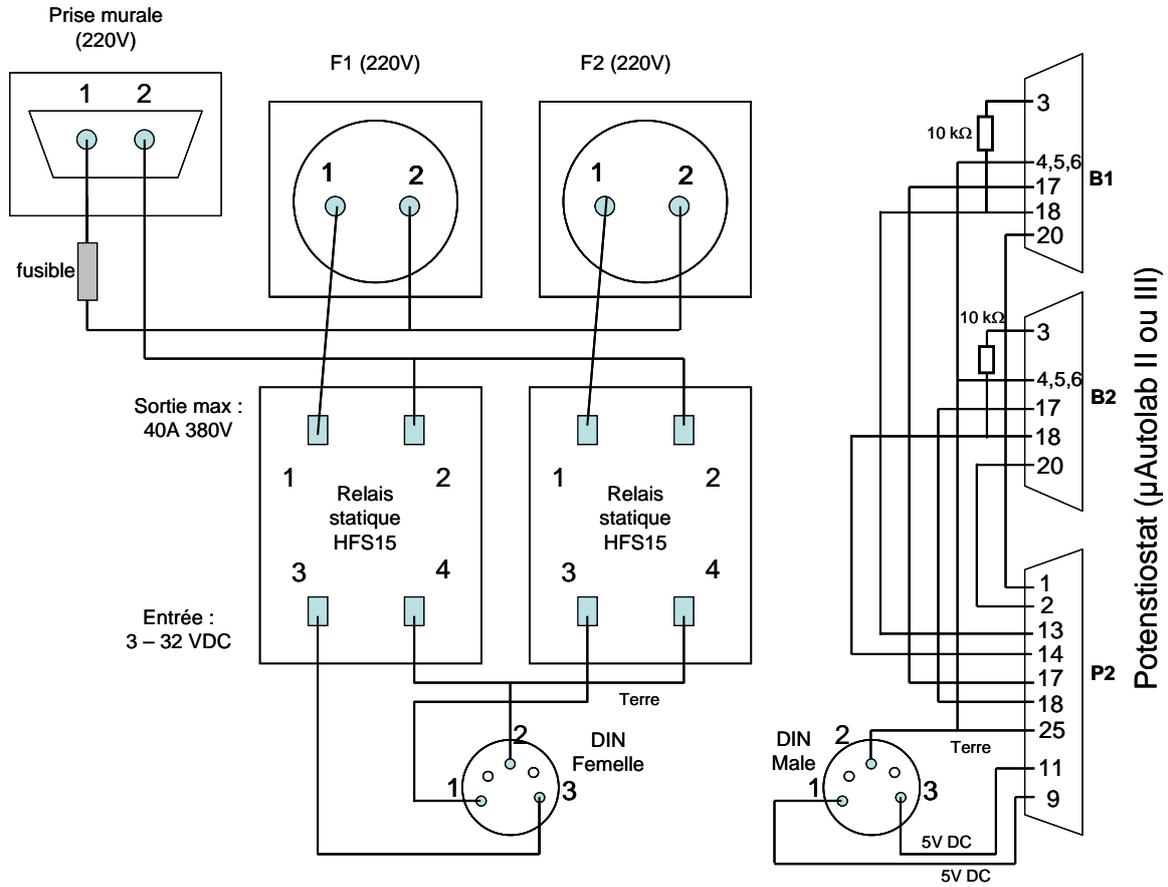
Annexe I. Eléments de montages des différentes parties du système conçues pour l'automatisation du suivi voltampérométrique.	ii
I.1. Schéma de la cellule trois voies en FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) utilisée pour le suivi en ligne et montée sur le stand 633VA.	ii
I.2. Schéma synoptique du système pour le déclenchement automatisé des pompes péristaltiques.	iii
I.3. Eléments de montages des microburettes automatiques (Tecan).	iv
Annexe II. Automatisation des procédures grâce au mode Projet de GPES.	v
II.1. Remplissage et vidange de la cellule par démarrage des pompes péristaltiques	v
II.2. Commande des burettes automatiques	vi
II.3. Projet complet pour la mesure des ETM dans la Deûle	vi
Annexe III. Superville et al., 2011 : An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters.	ix
Annexe IV. Utilisation du système de suivi automatique avec un microfil d'or	xix
Annexe V. Superville et al., 2013 : Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters.	xxiii
Annexe VI. Superville et al., 2014 : Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments.	xxxiii

Annexe I. Eléments de montages des différentes parties du système conçues pour l'automatisation du suivi voltampérométrique.

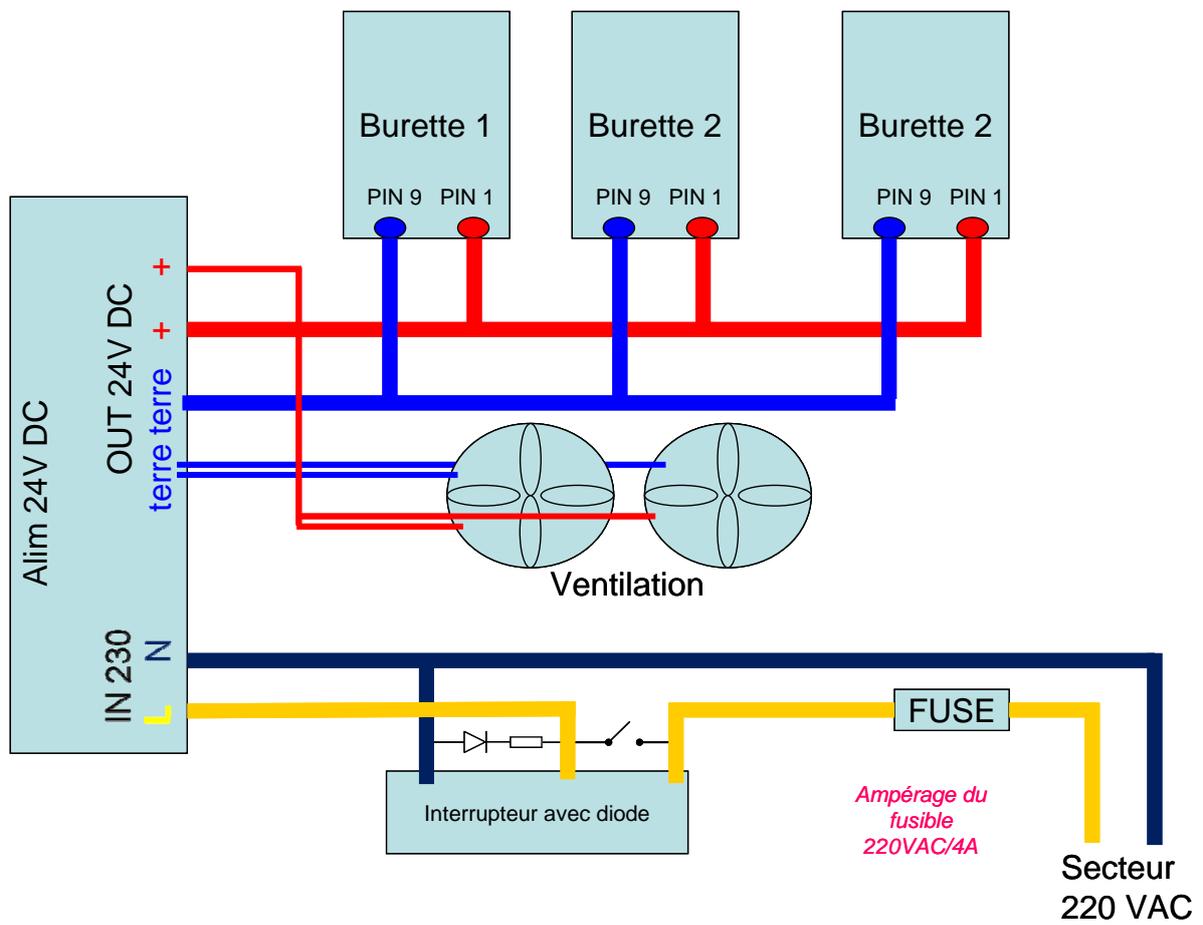
I.1. Schéma de la cellule trois voies en FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) utilisée pour le suivi en ligne et montée sur le stand 633VA.



I.2. Schéma synoptique du système pour le déclenchement automatisé des pompes péristaltiques.



I.3. Eléments de montages des microburettes automatiques (Tecan).

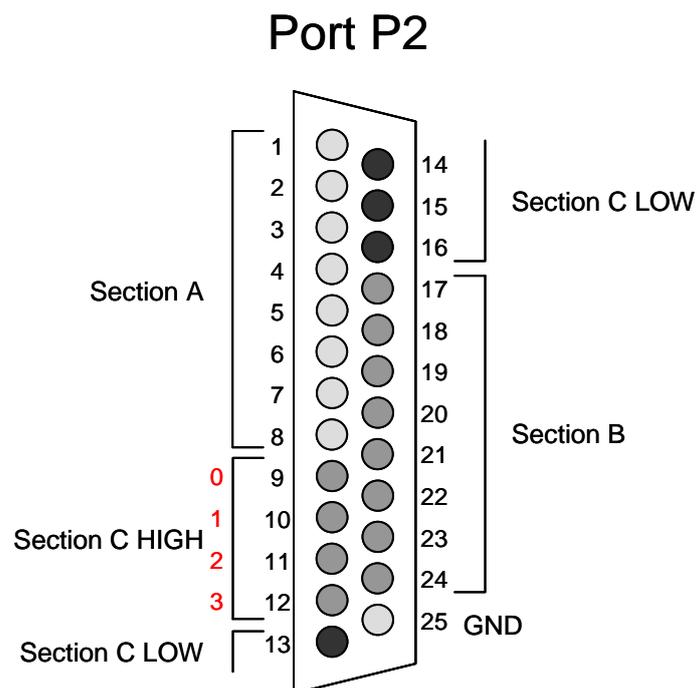


Photos du système des microburettes automatiques : vues intérieure et extérieure.

Annexe II. Automatisation des procédures grâce au mode Projet de GPES.

II.1. Remplissage et vidange de la cellule par démarrage des pompes péristaltiques

Le câble DIN est connecté au potentiostat par le port P2. Celui-ci se compose lui-même de plusieurs sections :



Les deux relais sont connectés aux bits 9 et 11 du P2 soit les bits 0 et 2 de la section C HIGH.

Les relais sont alors utilisés grâce aux fonction suivantes :

`DIO!SetMode("P2", "CHIGH", "OUT")` : on va travailler avec la section C HIGH du P2 en sortie.

`DIO!SetBit("P2", "CHIGH", "x", "ON")` : on met le bit x ($0 < x < 3$) de la section C HIGH sous tension (5 V DC).

`DIO!SetBit("P2", "CHIGH", "x", "OFF")` : équivalent de la commande précédente pour éteindre le bit.

`DIO!SetByte("P2", "CHIGH", "y")` : on assigne le byte y ($0 < y < 15$) préalablement converti en binaire à l'ensemble du port C HIGH. Par exemple, pour $y = 5$, on obtient en binaire (0 1 0 1) et on met donc sous tension les bits 9 et 11 (ou 0 et 2) :

3	2	1	0
0	1	0	1

Les deux pompes sont alors en marche. Autre exemple, pour $y = 0$, tous les bits sont mis hors tension.

II.2. Commande des burettes automatiques

Les burettes Tekan sont branchées sur port USB et peuvent être contrôlées grâce à un logiciel de commande développé par Dario Omanovic : ADD.exe disponible sur <http://gss.srce.hr/pithos/rest/omanovic@irb.hr/files/Software/>. Le programme est ensuite déclenché par l'ouverture de fichiers .bat dont le contenu suit la syntaxe suivante :

```
add B V P
```

où B correspond au numéro de burette (1, 2 ou 3), V au volume de l'ajout en mL et P au numéro de port USB sur lequel sont branchées les burettes. L'ouverture du fichier .bat est alors réalisée grâce à la fonction de Projet suivante :

```
System!Run("emplacement\nom du fichier")
```

II.3. Projet complet pour la mesure des ETM dans la Deûle

Fonctions principales nécessaires pour l'utilisation du mode Projet :

DIO!SetByte("P1", "A", "4") : démarre la purge à l'azote (le stand et l'IME sont branchés sur le port P1).

DIO!SetByte("P1", "A", "7") : démarre l'agitation.

DIO!SetByte("P1", "A", "6") : démarre la purge et l'agitation.

DIO!SetByte("P1", "A", "5") : arrête la purge et l'agitation

DIO!SetByte("P1", "A", "1") : renouvelle la goutte de mercure

Utility!Delay=n : fait patienter le système (sans arrêter la purge ou l'agitation) pendant n secondes.

Repeat(n) EndRepeat : répète n fois l'ensemble des actions placées entre les deux commandes.

DataSet!AutoReplace("xxxx") : définit une variable xxxx (4 chiffres) qui s'incrémentera pour nommer les différents scans.

DataSet!AutoNum=n : définit la valeur initiale n de cette variable.

Procedure!Open("emplacement\nom") : ouvre une procédure électrochimique.

Procedure!Start : démarre la dernière procédure ouverte.

DataSet!SaveAs("emplacement\nom_xxxx"): enregistre les données sous le nom additionné de la variable incrémentée xxxx.

Le projet complet pour la mesure des métaux utilisé en novembre 2011 est le suivant :

```
; Messages de rappel
Message("Cell ON et goutte sur SMDE ?")
Message("Pression en N2 ?")
Message("Réactifs en quantité suffisante ?")
Message("Mise en veille de l'ordinateur désactivée ?")

; Définition et initialisation de la numérotation automatique
DataSet!AutoNum=1
DataSet!AutoReplace("xxxx")
Procedure!Method=VA

; Initialisation des burettes
System!Run("C:\Autolab\All_ini")
Utility!Delay=5

; Début de la boucle
Repeat(500)

; Commande des pompes
DIO!SetMode("P2","CHIGH","OUT")
DIO!SetByte("P2","CHIGH","0") ; reset the pumps

; Trois rinçages de la cellule (les durées sont fonctions de la cellule et des
pompes utilisées).
Repeat(3)
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","ON")
Utility!Delay = 30
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","OFF")
Utility!Delay=2
DIO!SetBit("P2","CHIGH","2","ON")
Utility!Delay = 17
DIO!SetBit("P2","CHIGH","2","OFF")
EndRepeat
; Remplissage de la cellule
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","ON")
Utility!Delay = 10
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","OFF")
; Remplissage du tuyau d'évacuation pour éviter des fuites.
DIO!SetByte("P2","CHIGH","5")
Utility!Delay = 10
DIO!SetByte("P2","CHIGH","0")
;Re-remplissage de la cellule au cas ou le niveau n'est pas bien fait.
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","ON")
Utility!Delay = 5
DIO!SetBit("P2","CHIGH","0","OFF")

;I) Première mesure en SWCV (0.15V to -1.65V).
Repeat(3)
Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\I")
Procedure!Start
DataSet!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\I\I_xxxx")
EndRepeat

AutomaticElectrode("OFF")
; purge à N2
DIO!SetByte("P1","A","6")
```

```

        Utility!Delay=300
        DIO!SetByte("P1","A","5")
AutomaticElectrode("ON")

; II) Deuxième mesure en SWCSV après la purge (-0.2V to -1.65V).
Repeat(3)
    Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\II")
    Procedure!Start
    Dataset!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\II\II_xxxx")
EndRepeat

; III) Première mesure en SWASV (-1.65V to 0V)
Repeat(3)
    Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\III")
    Procedure!Start
    Dataset!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\III\III_xxxx")
EndRepeat

; Acidification à pH 2. Ajout de 200 µL de HNO3
AutomaticElectrode("OFF")
    DIO!SetByte("P1","A","6")
    System!Run("C:\Autolab\add1_200")
    Utility!Delay=300
    DIO!SetByte("P1","A","5")
AutomaticElectrode("ON")

; IV) Deuxième mesure en SWASV (-0.8V to 0.15V)
Repeat(3)
    Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\IV")
    Procedure!Start
    Dataset!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\IV\IV_xxxx")
EndRepeat

; Retour à pH 4,5. Ajout de 100 µL de NaCH3COO.
AutomaticElectrode("OFF")
    DIO!SetByte("P1","A","6")
    System!Run("C:\Autolab\add2_100")
    Utility!Delay=300
    DIO!SetByte("P1","A","5")
AutomaticElectrode("ON")

;V) Troisième mesure en SWASV (-1.2V to 0.15V)
Repeat(3)
    Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\V")
    Procedure!Start
    Dataset!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\V\V_xxxx")
EndRepeat

; VI) Troisième mesure en SWCSV(0.15V to -1.2V)
Repeat(2)
    Procedure!Open("C:\POLARO\Yoann\Projet Auby\VI")
    Procedure!Start
    Dataset!SaveAs("C:\Users\CHIMIE~1\Desktop\Auby\scan\VI\VI_xxxx")
EndRepeat

; Vidange de la cellule
DIO!SetBit("P2","CHIGH","2","ON")
Utility!Delay = 15
DIO!SetBit("P2","CHIGH","2","OFF")

; Remplissage des burettes
System!Run("C:\Autolab\All_Fil")
Utility!Delay=10

EndRepeat

```

Annexe III. Superville et al., 2011 : An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters.



An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters

Pierre-Jean Superville^a, Yoann Louis^{a,b}, Gabriel Billon^{a,*}, Jean Prygiel^{a,c},
Dario Omanović^d, Ivanka Pižeta^d

^a Laboratoire Géosystèmes, FRE 3298, Equipe Chimie & Sédiment, Université Lille 1, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Université de Lyon, INSA-Lyon, Laboratoire LGCIE, Bât. Carnot, 9 rue de la Physique, F-69621 Villeurbanne, France

^c Agence de l'Eau Artois-Picardie, Service Ecologie du Milieu, 200 rue Marceline, 59500 Douai, France

^d Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 June 2011

Received in revised form

12 September 2011

Accepted 19 September 2011

Available online 1 October 2011

Keywords:

Monitoring station

Stripping voltammetry

Trace metals

SMDE

River

Lake

ABSTRACT

An adaptable automatic trace metal monitoring system (ATMS) was assembled and embedded in a mobile monitoring station belonging to the French Water Agency Artois-Picardie (AEAP) and deployed in the field to measure the concentration of trace metals (electroactive and acid leachable fractions) in natural waters by anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. Cathodic stripping voltammetry procedures were included to estimate the concentration of dissolved oxygen and reduced sulphur species. The concept of the measuring system enables easy adaptation of methods and procedures to analytes of concern and gives the opportunity to undertake in real-time a routine analysis of the dynamic behaviour of trace metals in river, pond and seawater. The system was tested in two aquatic bodies: in a pond where eutrophication processes occur recurrently and in the Deûle River, where sediments are highly contaminated by several metals such as Pb and Zn and frequently resuspended because of the river traffic. Preliminary field studies demonstrated that trace metal concentrations can evolve quickly as a function of time, depending on the turbidity and luminescence, *i.e.* day–night cycles. The obtained results were compared with an Environmental Quality Standard (EQS), the Criteria Maximum Concentration (CMC) and the Criterion Continuous Concentration (CCC). The whole system is also prepared for the task of “early warning”.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Now-a-days there is a well expressed need to measure trace metal concentrations in aquatic systems on a regular basis. When the measurements are carried out in the laboratory after a sampling campaign, numerous precautions must be taken to avoid artefacts bound to sample contamination, adsorption processes, and/or evolution of the sample before the analyses. In addition, if the obtained information concerns only a few discrete samples, and if the sampling frequency is not high enough, it is difficult to go further in the understanding of the dynamic behaviour of trace metals in the aquatic systems. It is already known from the literature that the concentrations of total dissolved metals and/or their labile fractions evolved quickly with time. It could be ascribed to the variation of phytoplanktonic activity or the temperature fluctuation at the scale of the day and in this case, daily cycles have been evidenced

[1–4]. Local perturbations and particularly the resuspension of contaminated sediments (like barge traffic or dredging) could also have a transitional effect on the concentration and the speciation of trace elements [5–9] that could be of a great importance for the aquatic organisms when these phenomena occur recurrently. Some of such events could be the reason for “early warning” signalisation.

Up to now, only a few studies were dedicated to the “on line” measurements of trace metals in aquatic systems, probably because the implementation of a compact and automated system close to the river bank and in a protected area being supplied by electricity is not an easy task if the measurements last several days [1–4,7,10–12]. Although several techniques can be applied to the determination of trace metals in samples, only electrochemical techniques, to our best knowledge, can be really deployed in the field with a sufficient sensitivity.

Voltammetric techniques are widely used in laboratories to measure trace metal concentrations (*e.g.* [13]). They permit also to study metal speciation because electroactive species detected by voltammetry represent only the part of the total metal concentration, which mostly consists of free metal hydrated ions and labile metal complexes [14–16]. Addition of reagents into the

* Corresponding author. Tel.: +33 0320434929; fax: +33 0320434822.

E-mail address: gabriel.billon@univ-lille1.fr (G. Billon).

voltammetric cell, treatment of the samples by UV radiations and titration experiments consisting of addition of either a ligand or an analyte, result in a better knowledge about the metal complexation processes in the dissolved phase [17,18].

In the last decades, a lot of effort has been put in developing solid mercury-free electrodes for trace metal analysis [19–22]. The progress is evident, but sensitivity and stability of the response with time are still prone to improvements. However, we preferred to use the knowledge and the experience that already exist with the mercury drop electrode regarding possible complications in analytics of trace metals in a complex natural matrix. So, an automatic voltammetric system containing mercury drop electrode was assembled with the idea of eventually replacing the electrode by a solid mercury-free one.

Through a scientific collaboration of the French Water Agency Artois-Picardie (AEAP) who built two mobile monitoring stations (MMS) for the continuous evaluation of water quality by measuring key physico-chemical and chemical parameters such as temperature, conductivity, pH, turbidity and oxygen concentrations, and the Laboratory Géosystèmes from the University Lille 1 where adaptable ATMS was assembled, the conditions for continuous on-site measurement of trace metals were achieved.

The aim of this paper is firstly to describe the conception and the optimisation of an adaptable ATMS to measure the concentration of electrochemically active and acid leachable fractions of trace metals present in a natural sample at about 1 h rate for several days. The second part of this paper is focused on applications in the field to display what kind of paramount information such an ATMS can provide in order to better understand the dynamic behaviour of trace metals in the aquatic environments. The first site was a pond located in the town of Le Quesnoy, where eutrophication processes occur recurrently [23] and the second site was the Deûle River impacted by metal smelting plants [24–26] with daily sediment resuspension due to barge traffic.

2. Monitoring sites, materials and methods

2.1. Sites description

Two study sites located in northern France were considered to test and validate the ATMS. The first one is a pond situated in the town Le Quesnoy. Its surface is around 13 ha with an average depth of 1.9 m and a water volume estimated to 240,000 m³. Water supply represents on average over 1 year 70 L s⁻¹ and comes essentially from rainfalls and in a lesser extent from a small stream located in the south-east of the pond. The water residence time is about 39 days [23] and the outlet is situated in the north of the pond, close to the implementation of the MMS belonging to the AEAP. The pond is used for recreation activities including mainly fishing, and swimming. No industries are located in the vicinity of the pond, but agriculture and cattle breeding contribute to accelerate and enhance the pond eutrophication processes, as pointed out by high concentrations of nutrients and organic matter in the water [23]. The ATMS was embedded in the MMS from 3rd to 6th July 2010 in order to test it and carry out the first on line measurements.

The second site is located in the Deûle River, in the town of Aubry, close to the city of Douai, France). It is a small water system included in the watershed of the Scheldt River. The Deûle River is about 60 km long, has a catchment area of around 1071 km² and an average flow of 8 m³ s⁻¹ (measured near Wambrechies city). As the river is intensively used for fluvial traffic, most of its riverbanks are channelled, especially between the cities of Douai and Lille. Along the water course of the Deûle River, several areas have been severely polluted by metallurgical activities, especially in the area where the ATMS was located. The system was implemented in a small cabin belonging to “Voies Navigables de France (VNF)” built

just downstream the UMICORE and NYRSTAR factories that produce high quantity of Zn sold as standard zinc cathodes and high quality battery-grade cathodes. The ATMS was installed in the VNF cabin from 5th to 11th April 2011 and as the MMS was not available, analytical apparatus was also added in the cabin to routinely measure temperature, conductivity, pH and turbidity.

2.2. Chemicals and instrumentation

All the vessels and the tubing used were cleaned with 10% nitric acid (Fisher Scientific, *analytical grade*) and rinsed with ultra-pure water (Millipore, mQ system). Metal solutions used for calibration were prepared from standard 1 g L⁻¹ (Merck). Acidifications of samples were performed from concentrated HNO₃ (Fisher, *Optima*). 5 M sodium acetate prepared from NaCH₃COO Ultrapure (Prolabo, *Normatom*) was used to buffer solution at pH 4 for zinc measurements. Saturated KCl used in the reference electrode is from suprapur KCl (Merck, *suprapur*). For UV digestion the sample was prepared with 5 µL of suprapur concentrated HNO₃ and 100 µL of H₂O₂ 30% (Merck) for 10 mL of river solution. The sample was then irradiated for at least 24 h with 6 UV lamps (Philips, PL-L 55W TUV UV-C) [27].

All voltammetric measurements were carried out with voltammetric analyser µAutolab II (Metrohm, Switzerland) controlled by GPES 4.9.007 software (Eco Chemie) coupled with the three electrode system of 663VA Stand (Metrohm, Switzerland). The working electrode was a static mercury drop electrode (SMDE) (size 3, 0.52 mm² of area). Potentials were given versus Ag|AgCl (sat. KCl) reference electrode. A platinum wire was used as a counter electrode. Electrochemical experiments were done in a home made 3 ways (one input and two outputs) flow-through cell (see voltammetric cell in Fig. 1) designed to fit to the 663VA Stand (Metrohm, Switzerland) and having by its construction a fixed sample volume of 22 mL. The solution was stirred with a Teflon rotating stirrer at 1500 rpm (position 3 on the 663VA Stand). When needed, prior to analysis, dissolved oxygen was removed from the solution by purging with ultra-pure nitrogen, for at least 5 min. Two Burettes Dosimat 765 (Metrohm, Switzerland) or a home made system with three Cavro XE 1000 syringe pumps, (Tecan, Switzerland) controlled with a home made program were used to automate pH modification.

Three peristaltic pumps were used for sample circulation: MasterFlex I/P Model 77600–62, Cole-Parmer; MasterFlex, Model 77800–50, Cole-Parmer; and Gilson, Minipuls2 or Watson-Marlow, 503S. The two pumps used to fill and empty the cell were connected to a home made box containing relays in order to control their power ON/OFF via µAutolab PIO2 Port C by the GPES software.

In the small cabin belonging to VNF, turbidity, oxygen, temperature, conductivity and pH were measured with the turbidimeter Hach Lange, TSS portable; with its LXG321.99.00001 probe, the multimeter WTW, 197i with its TA 197 OXI probe for oxygen and temperature, the multimeter WTW multi 350i with its Tetracon 325 probe for conductivity and with its Crison 52–21 pH electrode.

In the pond Le Quesnoy, the MMS was already equipped with several apparatus allowing measurements every 10 min of several physico-chemical and chemical parameters: conductivity, pH, temperature and dissolved oxygen were measured with probes provided by the company Yokogawa, whereas turbidity was recorded with a Metrawatt multimeter.

Ca and Mg for hardness calculations were measured by Flame Atomic Absorption Spectroscopy with a Varian SpectrAA-10 and 1 g L⁻¹ standard solutions (Merck) were used for calibration.

2.3. Sampling and measuring protocols

In order to minimise sample modification before analysis, the adaptable online monitoring voltammetric platform was

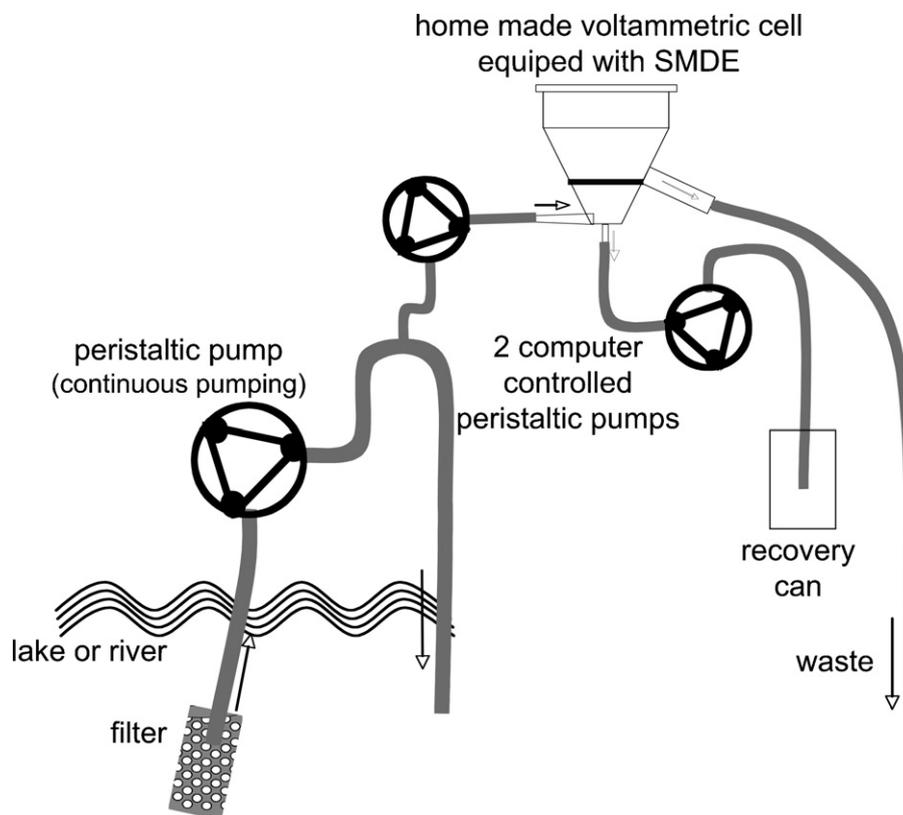


Fig. 1. On line pumping scheme of the ATMS.

positioned as close as possible to the studied water body (Fig. 1). A PTFE tube with a metal free filtering extension (1 mm pore diameter) was placed in the river in order to avoid entering of bigger particles into the voltammetric cell. The tube was fixed at about 1 m depth during all the monitoring experiments.

A first peristaltic pump working continuously was used to make a water circulation from the river, passing by the monitoring platform and going back to the river with a flow of 3.5 L min^{-1} . A second computer-controlled peristaltic pump was used to take the sample from the by-passing flow to rinse and fill the voltammetric cell, using a flow rate of 0.1 L min^{-1} . The output tube placed at the middle height of the cell wall served as an overflow and as regulation of the sample volume at 22 mL. A third peristaltic pump, also computer-controlled, was used to empty the cell through the output at its bottom. At the same time the knocked off mercury drops from preceding measurements were removed, so any adsorption of the new sample on old mercury drops was avoided, which is particularly essential for reduced sulphur species measurements [28]. Before each sample analysis, the electrochemical cell was rinsed three times with the river/lake water using alternatively the second and the third peristaltic pump.

For the purpose of automatic monitoring a program was written in the Project mode of the GPES software, where six different measurement methods were applied consecutively, each one in triplicate. The two pumps and the two burettes were addressed from the same Project. Each curve was stored in a separate file with auto-incrementing numbers. According to these operating conditions, the duration of one cycle was about one hour and a half. If not stated otherwise, the measurement parameters were the following: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) or Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry (DPCSV) (or DPCV when no deposition step was applied) pulse amplitude = 25 mV; potential step increment = 2 mV; time between pulses = 0.1 s; pulse duration = 0.05 s; equilibration time = 5 s.

The first measuring method was a cathodic scan (DPCV) adjusted for oxygen measurement. After degassing, DPCSV was used as second method to evaluate reduced sulphur species. The third method used to determine metal concentrations at natural pH was the DPASV. By the fourth method after acidification to pH 2, acid leachable fractions of metals were determined applying DPASV. After adjusting the pH to 4, the fifth method, also DPASV, was used to measure acid leachable Zn. The sixth method, again DPCSV at pH 4, was applied to check the evolution of the sample during the cycle. A representative curve for each method is shown in Fig. 2.

The six chosen methods could of course be changed in any of their parameters and be adapted to the content of the monitored water system. More burettes with specific reagents could be envisaged in order to detect and determine another specific analyte. Literature acknowledges a lot of possibilities. For example, Al, As, Co, Fe, Mo, Ni, Pt, Sb, Se, Sn, Ti, U or V can be detected by AdCSV if the proper ligand is added [29], as well as nitrates [30], low concentrations of fulvic acid [31] and specific organic molecules like pesticides (for instance, see [32]). Also, a quick pseudopolarography, as an appropriate method that needs no addition of any analyte, could be included as well, to give information about speciation/complexation of particular metal at natural or acidified pH [33–35].

2.4. Data treatment and calibration

By continuous measurement during several days, numerous voltammetric curves are produced and registered. The commercial software for peak height determination is not appropriated for automatic determination of many signals, while manual treatment of each curve would require a lot of time. To overcome it, a home written program was adapted to treat the whole set of curves at a time [36]. This specific software offers visualisation of the whole set of curves in 2D and 3D,

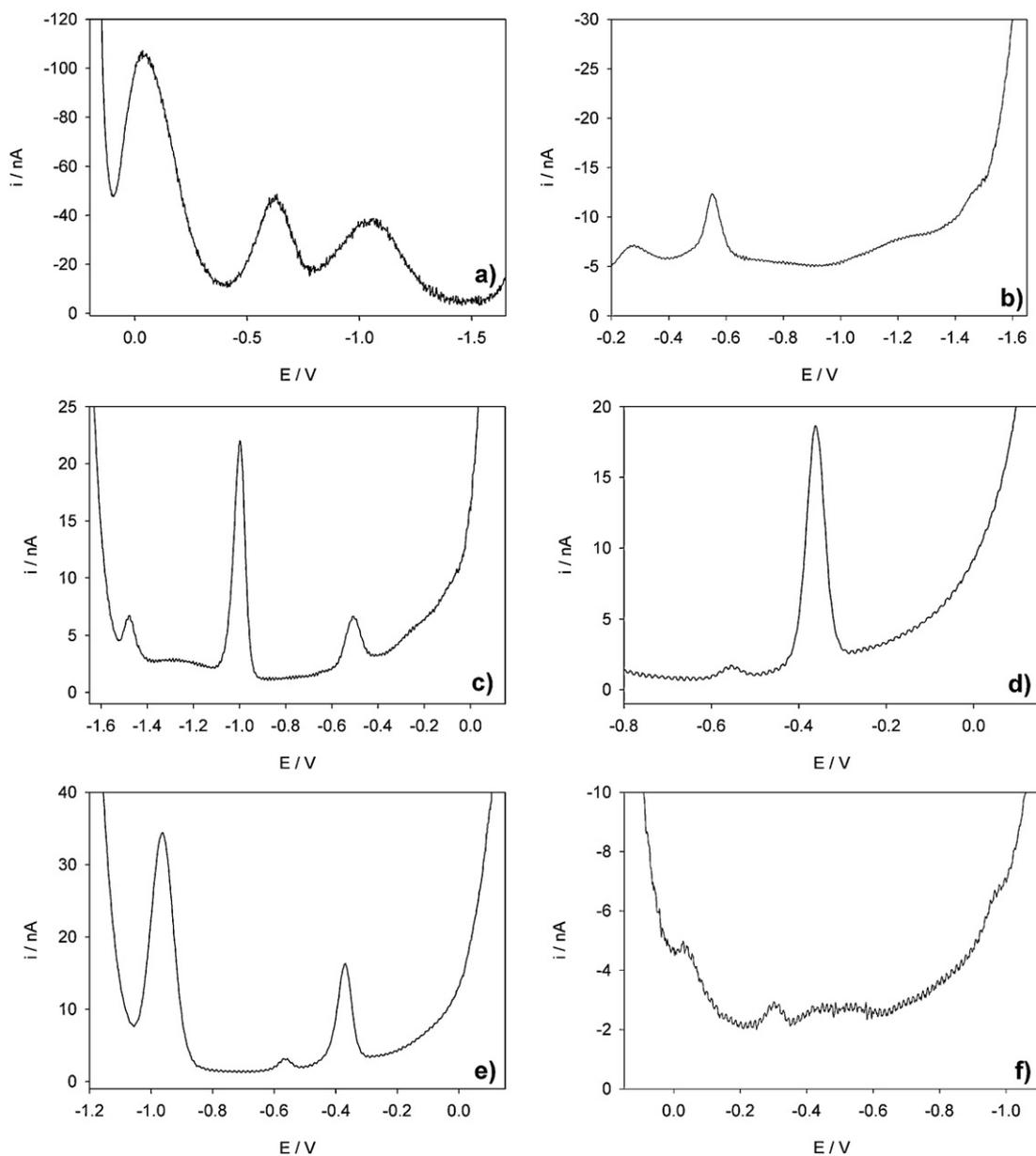


Fig. 2. Examples of signals obtained for the 6 voltammetric procedures. Methods: DPCV (a), DPCSV (b and f), DPASV (c, d and e); potential step increment = 2 mV, pulse amplitude = 25 mV; deposition time: 0 s (a and f), 120 s (b), 300 s (c, d and e); pH natural (a, b and c), pH 2 (d), pH 4 (e and f).

selection of different curve smoothing options, ranges selection of each peak positions, application of linear tangent fit baseline subtraction before peak height or peak surface determination (the updated version of the software (ECDSOFT) can be found on <http://www.irb.hr/en/str/zimo/laboratoriji/lfkt/djelatnici/DarioOmanovic/Software/>).

Calibration curves for Mn, Zn, Cd and Pb at natural pH were obtained in the laboratory, using the samples taken at the monitoring sites. To properly calibrate the voltammetric signals, two main approaches can be proposed: (i) a sample treatment by UV radiations to destroy natural organic matter (NOM) present in the sample. Namely, NOM contains surface active substances which could strongly influence voltammetric signal, while in addition, active complexing sites of NOM (ligands) could bind added metal producing curvature calibration response. After such UV treatment, standard addition method permits to obtain a linear calibration curve with a slope value (also called sensitivity) characteristic of the electroactive species without organic surfactant interferences

[37]; and (ii) a titration curve where the slope is determined from the part where the NOM complexing ligands have been saturated by the addition of the titrating metal into the solution. In some cases linear part of the calibration line is hardly assessed because saturation of the electrode can coincide with saturation of the organic ligands. For that reason, we decided to calibrate our apparatus after UV radiations of the samples. However, to diminish as much as possible adsorption of OM onto the mercury drop electrode during the monitoring experiments, the accumulation step of 3 s duration at -1.65 V was introduced in the measuring as well as in the calibration procedure [34]. Note further that these calibration procedures must be considered as semi-quantitative since a fraction of metal bound to NOM is electrolabile but has undoubtedly a mass transfer and a charge transfer kinetic quite different than the free hydrated metallic cation added.

The other fractions of the sample were acidified to pHs 2 and 4. Before measurement samples were left 20 min for equilibration. At least four standard additions of metal ions were added, each

Table 1
Sensitivities in $A M^{-1}$ and their 95% confidence interval at natural pH, pH 2 and pH 4 obtained from the calibration experiment for the measured metals in corresponding matrices.

		Sensitivities ($A M^{-1}$)	
		Le Quesnoy	Deûle
Natural pH	Mn	0.020 ± 0.002	0.022 ± 0.002
	Zn	–	0.44 ± 0.05
	Pb	–	1.21 ± 0.04
pH 2	Cd	–	0.343 ± 0.004
	Pb	0.70 ± 0.04	0.54 ± 0.01
pH 4	Zn	0.281 ± 0.007	0.237 ± 0.006

concentration measured three times. The obtained calibration line slopes, *i.e.* sensitivities, were used to estimate the concentrations of the measured analytes (Table 1).

The effect of the temperature variation of $4^\circ C$ (that is the maximal variation observed during our monitoring experiments) has been tested on voltammetric response for Zn, Cd and Pb because diffusion coefficient of the species and the dynamic viscosity of the solvent depend on the temperature and play a paramount role during the deposition process. A maximal variation of 5% on the voltammetric signal was measured. As the calibration of the curves was carried out at about $25^\circ C$ in July and $18^\circ C$ in April and these temperatures were close enough with those during the field experiments, no temperature correcting factor was applied to recalculate metal concentrations. However, to compare data recorded during the summer and the winter times, a temperature correction must be undertaken.

3. Results and discussion

3.1. Measuring protocols

Immediately after filling the cell with a new sample, DPCV technique was applied with a scan from 0.2 V to -1.65 V in order to detect two oxygen reduction waves at 0 V and -1 V, corresponding respectively to the reduction of O_2 to H_2O_2 and of H_2O_2 to H_2O [38]. As the first peak measured at 0 V was higher than the peak at -1 V and also with a smaller background noise, it was mainly used for O_2 monitoring (Fig. 2a). A third peak with similar variations (not identified) has been detected at a potential of -0.64 V. Oxygen calibration was carried out by adding or removing oxygen from the Deûle River solution by purging it with O_2 or N_2 respectively. The WTW oxygen probe results were used as reference. Linearity was found in the range from 2.61 to 25 $mg L^{-1}$ of O_2 with a R^2 of 0.996 and a sensitivity of 11.3 ± 0.2 $nA mg^{-1} L$.

After the O_2 measurement, it was necessary to remove it from the solution to enable reduced sulphur and metal species measurement. A purge with N_2 during 300 s was applied and DPCSV with a deposition time of 120 s at -0.2 V was performed, followed by a stripping step from -0.2 V to -1.65 V (Fig. 2b). Deposition at -0.2 V was chosen as the most positive potential before which thiols start to deposit as well [28]. Separated measurements of these sulphur species after acidifying, purging and returning to natural pH showed that they were not completely volatile sulphides. However, their response to variation of deposition potential appeared to be similar to the one of HS^- . Further investigation should be done to determine the exact nature of those analytes if the study requires it.

As indicated by the peak at -0.25 V, iodide measurements and calibration could as well be included with this scan by depositing and stripping from around -0.15 V [39].

To analyse electrochemically active manganese, zinc, cadmium, lead and copper at natural pH, the DPASV technique was applied

as the next protocol (Fig. 2C). A deposition potential of -1.65 V and a scan from -1.65 V to 0.15 V were chosen in order to span all the present metals in the potential window of the method, available at the natural pH. Deposition time of 300 s was chosen. The applied deposition potential was suitable for avoiding surface-active substances interferences that could arise during the deposition step in untreated natural samples [34]. Calibration was conducted in UV-digested water in separate samples for each metal. Obtained sensitivities for Mn, Zn and Pb are given in Table 1.

In order to monitor the acid leachable metal concentration, a pre-programmed automatic addition of 400 μL of 10% nitric acid was carried out with equilibration time lag of 300 s. As the acidification to pH 2 causes the foot of the hydrogen reduction wave to appear more positively, only total cadmium, lead and copper could be analysed. The previously presented DPASV conditions were used but applying a deposition and an initial stripping potential of -0.8 V (Fig. 2d). Calibration curves were obtained with non UV-digested acidified samples. Sensitivities of 0.343 ± 0.004 and 0.54 ± 0.01 $A M^{-1}$, for Cd and Pb respectively were calculated.

To determine the acid leachable zinc concentration, a pre-programmed automatic addition of 400 μL of 5 M sodium acetate was carried out in order to increase the pH from 2 to 4. DPASV procedure using deposition and initial stripping potential of -1.2 V was applied (Fig. 2e). Sensitivity of Zn in a non UV-digested sample at pH 4 was found to be 0.237 ± 0.006 $A M^{-1}$.

For the last measurement step of the same sample in the cell, another cathodic scan was performed, in order to check the behaviour of the sample after pH adjustments to 2 and 4. In case of our monitoring stations, cathodic scans from 0.15 V to -1.1 V gave the signals with some peaks (Fig. 2f). In case of expressed interest, especially for non volatile reduced sulphur species, characterization, identification and calibration of the analytes detected by this procedure could be performed.

3.2. On-line continuous measurement applications

3.2.1. Le Quesnoy

At the location Le Quesnoy, the ATMS was put into the mobile monitoring station of the Water Agency. Together with voltammetric measurements there were continuous measurements of temperature, conductivity, pH, turbidity and oxygen. The results for the period of three days measurements are shown in Fig. 3. From the measurements the signals for oxygen, reduced sulphur species, labile Mn, total Zn and total Pb were sorted out and identified. Their peak heights (average of three measurements) are shown versus time. At natural pH, the voltammetric signals of Pb were generally not detectable ($DL_{Pb} = 1$ nM) and those of Zn were often too close to the detection limit ($DL_{Zn} = 3$ nM) to calculate concentration values (data not shown). Signals of oxygen match well with the results of oxygen probe and together with temperature, conductivity and pH clearly show daily variations. These variations could be explained by biological activity cycles induced by light and temperature as seen in Bourg and Bertin [40]. However, variations of acid leachable Zn and Pb species and at natural pH electroactive Mn and sulphur species, which are periodic as well but not so clearly, seem to be linked to the turbidity. All of these parameters are indeed showing an increase during the day especially on 5th July and a relative decrease at night. A substantial augmentation on 6th July around 05:00 is also recorded for all variables. This could be interpreted by bioturbation and resuspension of the sediments especially since Mn and sulphur species are markers of this resuspension from anoxic sediments [6]. Additionally, since Mn(II) species are generally more stable than reduced sulphur species in oxic conditions, the concentration peaks related to manganese are more scattered in time than those related to sulphides (Fig. 3) This observation was also clearly noticed in the Deûle River. Sensitivities for Mn, Zn and Pb, obtained

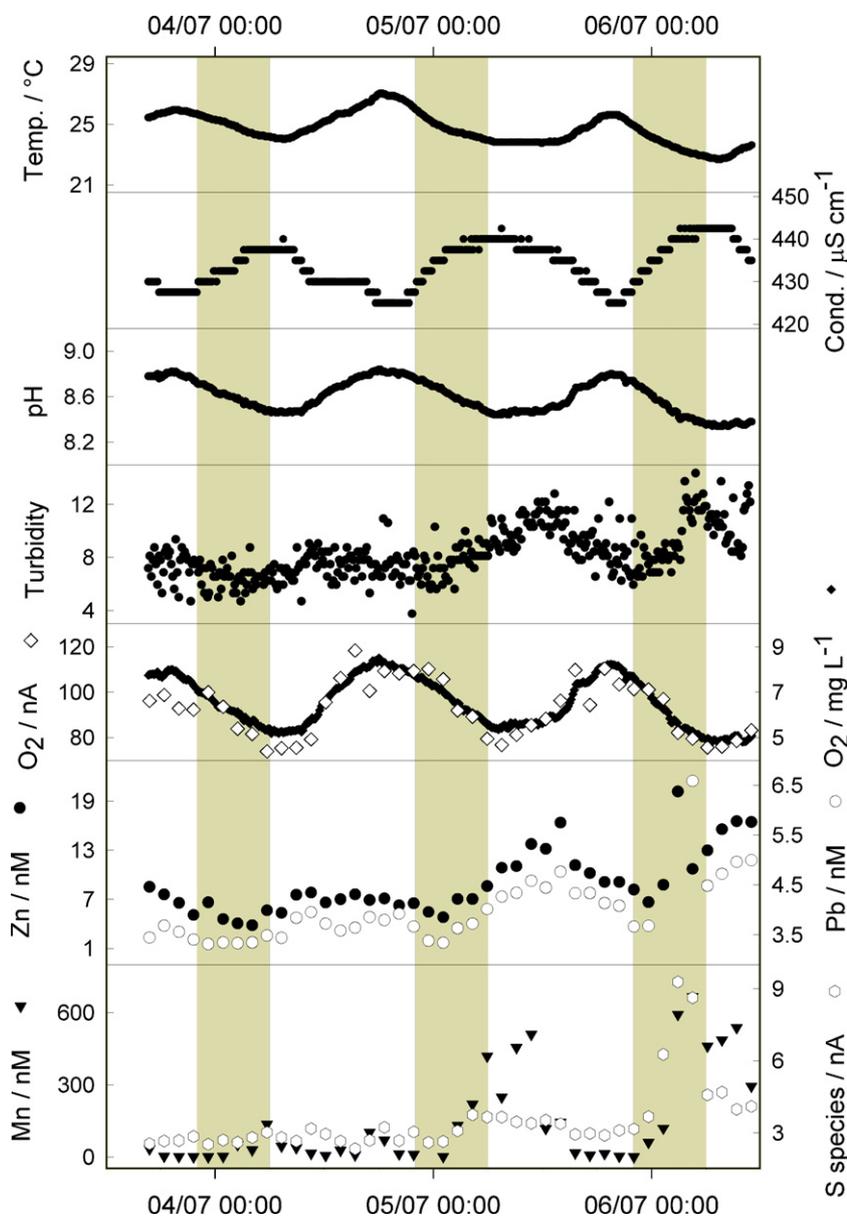


Fig. 3. Variation of different parameters measured from 03/07/2010 to 06/07/2010 at Le Quesnoy. Temperature, conductivity, pH, oxygen and turbidity taken over from the Water Agency; voltammetric measurements of oxygen, Zn and Pb (pH 2), Mn and sulphur species (natural pH) – for parameters of measurements see the text.

from calibration lines are given in Table 1 and the corresponding variations of Mn, Zn and Pb in those three days were estimated to be from 0.71 to 709.9 nM, from 3.03 to 22.3 nM and from 3.15 to 11.3 nM, respectively.

3.2.2. The Deûle River

At the location Auby on the Deûle River six days continuous on-site measurements were performed. The same parameters were measured as in Le Quesnoy, except that oxygen was measured only by voltammetry. Voltammetric results were shown as average from three consecutive measurements (Fig. 4). Comparing to the first location, day–night periodicity was less expressed except for temperature, probably because that at this period, the phytoplanktonic development is more limited with mainly diatoms development. However, certain day–night regularity does exist. Two other differences between the two locations are also pointed out through the turbidity (from 10.4 to 64.7 instead of 3.75–14.4 in Le Quesnoy) due to intensive boat traffic and through the temperature (from 13.4 to 16.6 instead of 22.7–27.1 °C in Le Quesnoy). Thus it seems that in

the Deûle River at this period, resuspension of sediments is playing a greater, and biological activity a lesser role in most parameters variations, explaining more apparent randomized variations.

According to calibration and obtained sensitivity (shown in Table 1), the variations of Mn, Zn and Pb at natural pH, of Pb at pH 2 and of Zn at pH 4 in those six days were estimated to be from 64.0 to 230 nM, from 82.8 to 223 nM, from 2.21 to 5.57 nM, from 27.4 to 109 nM and from 227 to 934 nM, respectively. Furthermore, we calculated that the extractable fractions of Pb and Zn measured at natural pH (data not shown) compared to the acid leachable fractions ranged between 4 and 15% and between 16 and 49% respectively.

If we compare these results with the results obtained in Le Quesnoy we must point out that the measurements at the first location were done in summer, while the second were done in spring. The temperature was quite stable in summer, with only day–night variation, while in spring, there was a clear rising of the temperature during the six days of the experiment, superimposed to daily variations. Conductivity and pH variations were less regular in the

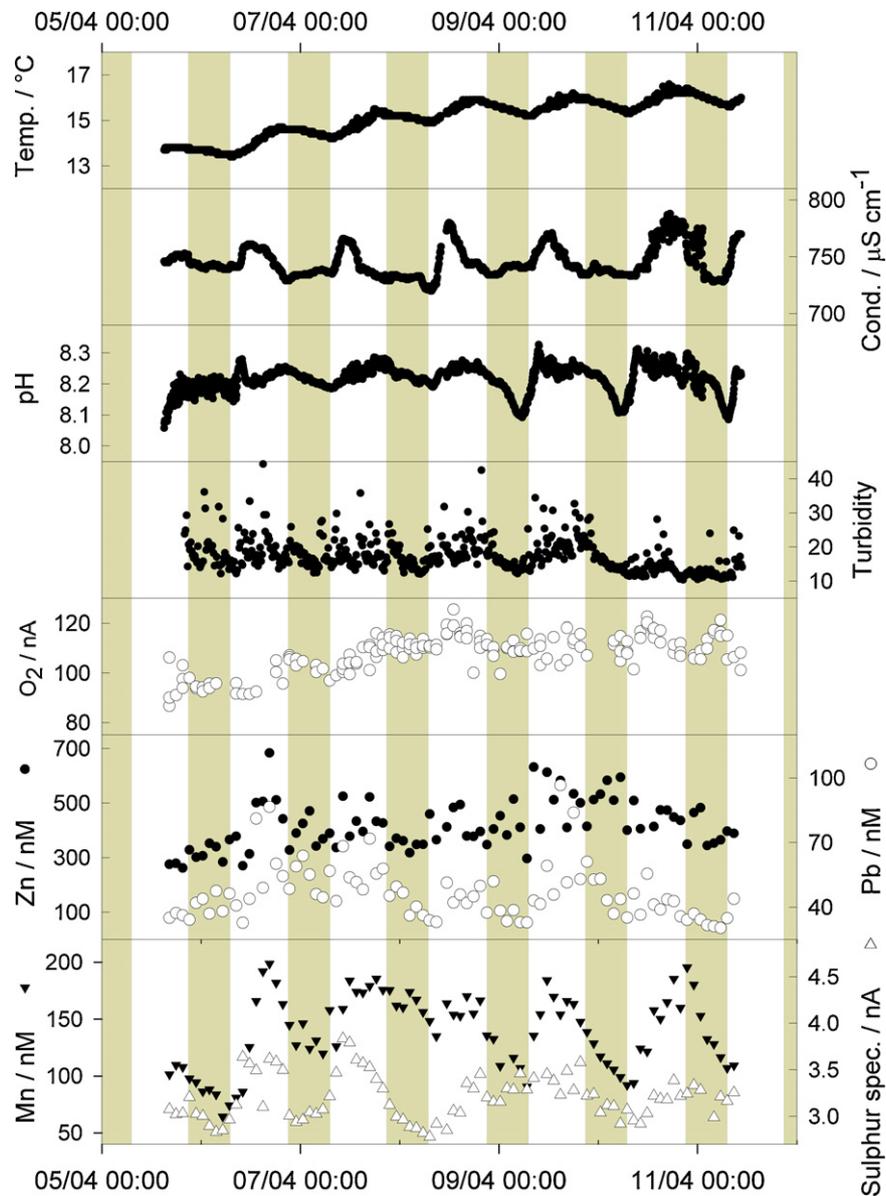


Fig. 4. Variation of different parameters measured from 05/04/2011 to 11/04/2011 in the Deûle River. Temperature, conductivity, pH and turbidity measured with corresponding probes; voltammetric measurements of oxygen, Zn and Pb (pH 2), Mn and sulphur species (natural pH) – for parameters of measurements see the text.

Deûle River, showing a more complex system with more overlapping influences at a time. Results for oxygen were also less periodic in the Deûle River, however, showing day–night oscillations and a certain rising trend over the days of the experiment. The values for turbidity were also higher in average because of the boat traffic in the Deûle River. For the metals, we see that in Le Quesnoy, manganese concentrations varied in a larger range with a background concentration approximately 50–100 times lower than in the Deûle River. As shown previously, the relative stability of Mn(II) in oxic conditions coupled with the frequent anoxic sediment resuspension events in the Deûle River contribute to the high background dissolved concentration of manganese. As for lead and zinc, the total concentrations were 10–50 times higher in the river than in the pond due to the presence of Pb and Zn smelting plants in the Deûle River banks.

3.2.3. Environmental quality estimation

In order to evaluate the water quality of the two sites, the measured concentrations were compared with Environmental Quality Standard on the Annual Average (EQS-AA) of dissolved metals from

the European Union Water Framework Directives [41] and with the Criteria Maximum Concentration (CMC) and the Criterion Continuous Concentration (CCC) calculated according to the United States Environmental Protection Agency [42] (Table 2). The CMC is an estimate of the highest concentration of a material in a surface water to which an aquatic community can be exposed briefly without resulting in an unacceptable effect; the EQN-AM and the CCC are an estimate of the highest concentration of a material in a surface water to which an aquatic community can be exposed indefinitely without resulting in an unacceptable effect. The CMC and CCC are a function of the metal of interest and of water hardness. These three parameters are defined for the concentration of total metal in 0.45- μ m-filtered water. For this study, it does not correspond to any of the two measured unfiltered fractions of metals, but could serve for orientation. The acid-leachable concentrations of zinc and lead have then been used for the comparison, thus overestimating the toxicity (Table 2). No acute toxicity has been detected for Pb and Zn on both sites. For Le Quesnoy, Zn presents no chronic toxicity and no conclusions can be drawn for Pb. The Deûle River seems to exhibit chronic toxicity for Pb while Zn is ambivalent.

Table 2

Environmental Quality Standard for Annual Average (EQS-AA) of dissolved metal concentrations and Criteria Maximum Concentrations (CMCs) and Criterion Continuous Concentrations (CCCs) of dissolved Zn and dissolved Pb for Le Quesnoy and the Deûle River. EQNs were found in European Union Water Framework Directives (WFDs) and CMCs and CCCs were calculated from water hardness as recommended in USEPA [42]. For Pb, $CMC = \exp[1.273 \times \ln(\text{hardness}) - 1.460] \times [1.46203 - 0.145712 \times \ln(\text{hardness})]$ and $CCC = \exp[1.273 \times \ln(\text{hardness}) - 4.705] \times [1.46203 - 0.145712 \times \ln(\text{hardness})]$. For Zn, $CMC = \exp[0.8473 \times \ln(\text{hardness}) - 0.884] \times 0.978$ and $CCC = \exp[0.8473 \times \ln(\text{hardness}) - 0.884] \times 0.986$. Quality of the two studied sites according to the different norms: NT – non toxic (acid-leachable < norm) or T – toxic (norm < acid-leachable).

Site – hardness (mg L ⁻¹ of CaCO ₃ equivalent)	Metal	EQS-AA (nM)	CMC (nM)	CCC (nM)
Le Quesnoy – 79	Pb	34.75	161	2.59
		NT	T	NT
	Zn	119.2	1278	1288
		NT	NT	NT
Deûle – 127	Pb	34.75	271	4.35
		T	T	NT
	Zn	119.2	1916	1931
		T	NT	NT

4. Conclusion

An adaptable automatic trace metal monitoring system for on-line measurement, based on voltammetric methods, has been assembled with commercially available and rather inexpensive parts. Static mercury drop electrode was deployed as a working electrode for its still best stability, sensitivity and reproducibility. Mn, Zn, Cd, Pb, oxygen and reduced sulphur species were successfully monitored up to 16 times per day in two different water systems: Le Quesnoy pond and the Deûle River at Aubry city in northern France. Two main controlling factors were distinguished for both places. First was turbidity with irregular but with cyclic variations, some large and sudden peaks being detected mostly during the day. Second was luminosity and temperature. All other parameters were then evolving with at least one of these two factors [40]. Biological activity was supposed and was deducible from the measured parameters. For orientation, the obtained results were compared with an Environmental Quality Standard, the Criteria Maximum Concentration and the Criterion Continuous Concentration. Calculated for filtered water fractions, they were compared with non-filtered metal fraction, overestimating a potential hazard. Biological tests will now be needed to study the pertinence of the non-filtered water fractions toward toxicity, especially since these are the fractions the living organisms are exposed to.

In the future, the challenge would be to follow more in detail and more quantitatively the effects of biological uptake and chemical speciation of dissolved metals. Also, in the future, a system such as the one described in the present work, could be easily adapted to new demands, depending on the water system that should be monitored, on a possible particular analyte that should be measured, on the improvement of mercury-free sensors that are expected and on the application of “early warning” protocols, which are important for the sustainable environmental management of the water bodies.

Acknowledgements

The authors wish to thank very much Romain Descamps, Christine Grare from the University Lille 1 for their technical assistance and Michel Arold from the French Water Agency for the management of the MMS in the pond Le Quesnoy. This work was partly

funded from a cooperation agreement between the French Water Agency, the University Lille 1 and Voies Navigables de France. Financial support to P.J. Superville was provided in the form of a PhD scholarship from the French Minister of Higher Education and Research. Financial support of the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia Grant No. 098-0982934-2720 is gratefully acknowledged.

References

- [1] C.H. Gammons, D.A. Nimick, S.R. Parker, T.E. Cleasby, R.B. McCleskey, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005) 2505–2516.
- [2] D. McKnight, K.E. Bencala, *Artic Alpine Res.* 20 (1988) 492–500.
- [3] D.M. McKnight, B.A. Kimball, K.E. Bencala, *Science* 240 (1988) 637–640.
- [4] D.A. Nimick, D.H. Gammons, T.E. Cleasby, J.P. Madison, D. Skaar, C.M. Brick, *Water Res.* 39 (2003) 1247.
- [5] H. Goossens, J.G. Zwolsman, *Terra Aqua* 62 (1996) 20–28.
- [6] L. Lesven, S.M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon, *Electroanalysis* 21 (2009) 274–279.
- [7] B. Lourino-Cabana, G. Billon, A. Magnier, E. Prygiel, W. Baeyens, J. Prygiel, O. Mikkelsen, B. Ouddane, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 2124–2133.
- [8] I. Saulnier, A. Mucci, *Appl. Geochem.* 15 (2000) 191–210.
- [9] G.A. van den Berg, G.G.A. Meijers, L.M. van der Heijdt, J.J.G. Zwolsman, *Water Res.* 35 (2001) 1979–1986.
- [10] B. Lourino-Cabana, S. Iftekhar, G. Billon, Ø. Mikkelsen, B. Ouddane, *J. Environ. Monitor.* 12 (2010) 1898–1906.
- [11] M. Taillefert, T.F. Rozan, *Environmental Electrochemistry: Analyses of Trace Element Biogeochemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 2002.
- [12] M.L. Tercier-Waerber, T. Hezard, M. Masson, J. Schafer, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7237–7244.
- [13] C. Locatelli, G. Tors, *Environ. Monit. Assess.* 75 (2002) 281–292.
- [14] K.A.C. De Schampelaere, C.R. Janssen, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 48–54.
- [15] F.M.M. Morel, *Principles of Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [16] A. Tessier, D.R. Turner, *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Chichester, 1995.
- [17] Y. Louis, C. Garnier, V. Lenoble, S. Mounier, N. Cukrov, D. Omanović, I. Pižeta, *Mar. Chem.* 114 (2009) 110–119.
- [18] M. Pesavento, G. Alberti, R. Biesuz, *Anal. Chim. Acta* 631 (2009) 129–141.
- [19] C. Prado, S.J. Wilkins, F. Marken, R.G. Compton, *Electroanalysis* 14 (2002) 2627–272.
- [20] S.M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, *Electroanalysis* 20 (2008) 1738–1747.
- [21] S.M. Skogvold, Ø. Mikkelsen, G. Billon, C. Garnier, L. Lesven, J.-F. Barthe, *Anal. Bioanal. Chem.* 384 (2006) 1567–1577.
- [22] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, third ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2006.
- [23] S. Jourdan, *Suivi de l'impact d'un procédé technique de lutte contre les conséquences du processus d'eutrophisation des plans d'eau, Fédération du Nord pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique*, 2006, p. 62.
- [24] A. Boughriet, N. Proix, G. Billon, P. Recourt, B. Ouddane, *Water Air Soil Pollut.* 180 (2007) 83–95.
- [25] L. Lesven, B. Lourino-Cabana, G. Billon, N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J.C. Fischer, A. Boughriet, *Water Air Soil Pollut.* 198 (2009) 31–44.
- [26] N. Vdovič, G. Billon, C. Gabelle, J.-L. Potdevin, *Environ. Pollut.* 141 (2006) 359–369.
- [27] E.P. Achterberg, C.M.G. Van den Berg, *Anal. Chim. Acta* 291 (1994) 213–232.
- [28] R. Al-Farawati, C.M.G. Van den Berg, *Mar. Chem.* 57 (1997) 277–286.
- [29] E.P. Achterberg, C. Braungardt, *Anal. Chim. Acta* 400 (1999) 381–397.
- [30] K. Markusová, *Anal. Chim. Acta* 221 (1989) 131–138.
- [31] F. Quentel, C. Elleouet, *Electroanalysis* 13 (2001) 1030–1035.
- [32] S. Morais, O. Tavares, P.C. Baptista-Paiga, C. Delerue-Matos, *Anal. Lett.* 37 (2004) 3271–3286.
- [33] P. Croot, J.W. Moffet, G.W. Luther III, *Mar. Chem.* 67 (1999) 219.
- [34] Y. Louis, P. Cmuk, D. Omanović, C. Garnier, V. Lenoble, S. Mounier, I. Pižeta, *Anal. Chim. Acta* 606 (2008) 37–44.
- [35] I. Pižeta, G. Billon, D. Omanović, V. Cuculić, C. Garnier, J.-C. Fischer, *Anal. Chim. Acta* 551 (2005) 65–72.
- [36] D. Omanović, M. Branica, *Croat. Chem. Acta* 71 (1998) 421–433.
- [37] W. Siriangkhawut, K. Grudpan, J. Jakmunee, *Talanta* 84 (2011) 1366–1373.
- [38] J. Buffle, G. Horvai, *In Situ Monitoring of Aquatic Systems. Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [39] G.W. Luther III, H. Cole, *Mar. Chem.* 24 (1988) 315–325.
- [40] A.C.M. Bourg, C. Bertin, *Water Air Soil Pollut.* 86 (1996) 101–116.
- [41] European Parliament, DIRECTIVE 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:EN:PDF>, 2008.
- [42] USEPA, National Recommended Water Quality Criteria (4304T), <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/current/upload/nrwqc-2009.pdf>, 2009.

Annexe IV. Utilisation du système de suivi automatique avec un microfil d'or

Similairement aux analyses réalisées avec la goutte de mercure stationnaire, une procédure a été développée pour le suivi d'ETM avec une microélectrode d'or de type microfil (Figure 1). Pour cela, un fil de 25 μ m de diamètre a été scellé dans un embout de pipette de 100 μ L et dépasse d'environ 1-2 mm. Le contact est assuré par un fil de cuivre dénudé qui vient en butée à l'intérieur de l'embout de pipette. Le tout est lié à un vibreur de téléphone qui se connecte en parallèle au moteur de l'agitateur rotatif. Ainsi, si la couche de diffusion pendant l'accumulation est contrôlée par vibration de l'électrode, le mélange des réactifs est tout de même possible avec l'agitation classique.

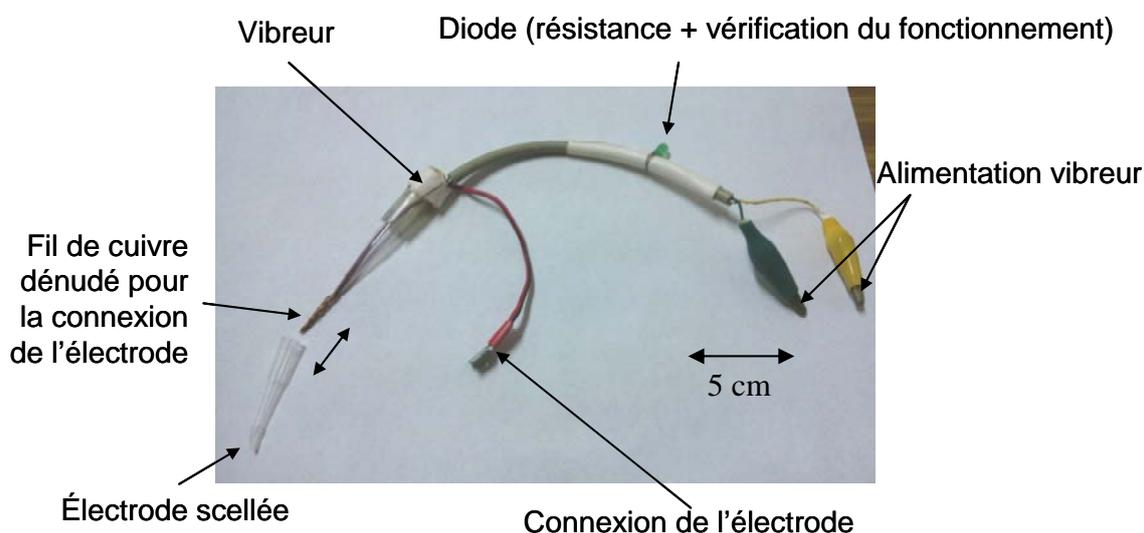


Figure 1 : Microfil d'or monté sur vibreur.

Une procédure automatisée a été mise au point pour la mesure du plomb dans la Deûle avec une résolution temporelle d'environ 25 min (Figure 2). Seul les concentrations en plomb électrolabile (El) et lixiviable à pH acide (LpA) sont mesurées dans une solution préalablement purgée à l'azote. Le zinc n'est pas quantifiable avec cette électrode. Le cadmium est réoxydé à un potentiel très proche de celui du plomb et ne peut donc pas être distingué (il est cependant une interférence négligeable pour la mesure du plomb).

La purge à l'azote pourrait éventuellement être évitée grâce à la soustraction d'un voltampérogramme correspondant à la ligne de base (obtenue sans accumulation). Cependant,

pour un premier test en eau douce, la désaération a été préférentiellement choisie pour éviter au maximum les interférences.

Contrairement à l'électrode à goutte de mercure, l'électrode d'or nécessite un préconditionnement pour « nettoyer » électrochimiquement d'éventuels résidus de métaux réduits toujours adsorbés à sa surface : un potentiel le plus positif possible avant l'oxydation de l'or (0,6 V à pH naturel et 0,8 V à pH 2) est ainsi maintenu pendant 30 s avant la période d'accumulation.

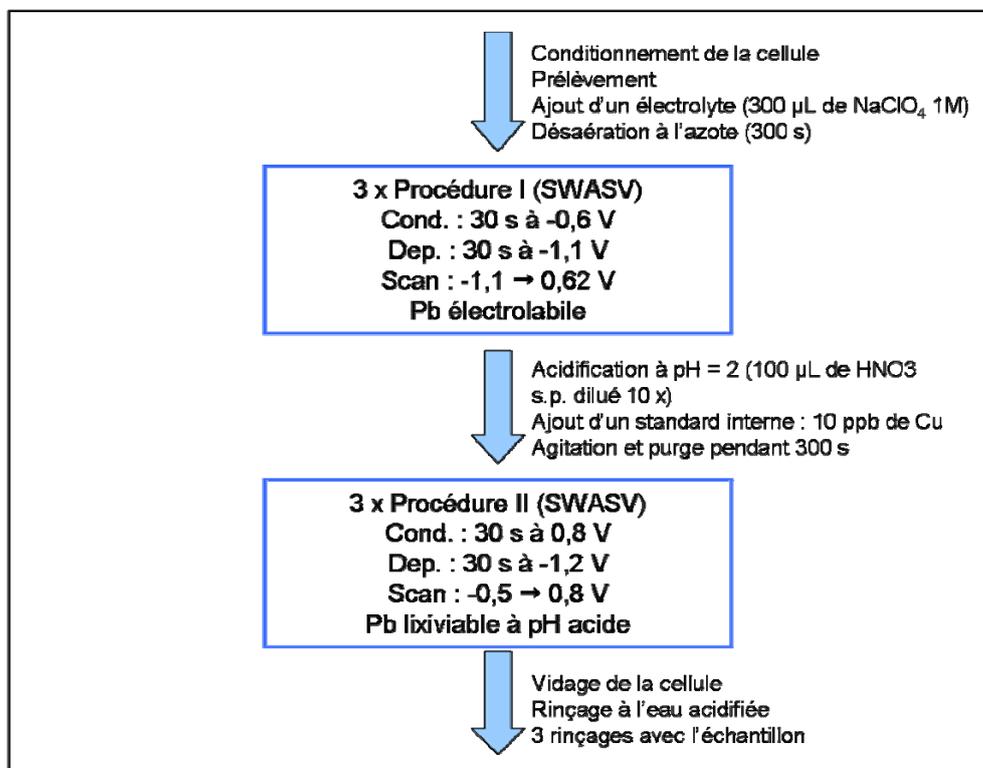


Figure 2 : procédure développée pour la mesure en ligne du plomb dans la Deûle à l'aide d'un microfil d'or comme électrode de travail.

A pH 2, pendant deux jours, 10 µg/L de Cu sont également ajoutés comme standard interne pour pouvoir suivre l'évolution de la surface de l'électrode et si nécessaire, faire des corrections. Cela permet également de corriger les variations dues aux différences de température, en supposant que l'analyte réponde de la même façon. La Figure 3 présente l'évolution de ce pic de cuivre pendant deux jours de suivi. Un écart d'environ 10% à la moyenne est enregistré, ce qui montre que des corrections pourraient être nécessaires.

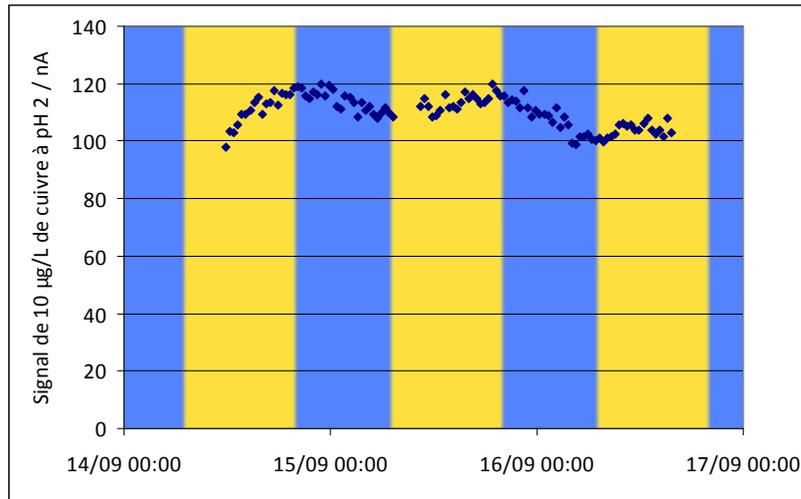


Figure 3 : variation du signal de 10 µg/L de cuivre ajouté à pH 2.

Les concentrations en plomb El et LpA ont été mesurées du 10 au 18 septembre 2012 (Figure 4). On peut observer une certaine dispersion des valeurs, en particulier à pH naturel, qui devrait pouvoir s'affiner en choisissant un temps de dépôt plus long. Ces concentrations n'ont pas été corrigées de la variation du signal du cuivre puisque le standard n'a pas été ajouté systématiquement. Cependant, pour les 2 jours où la correction est possible, les allures des courbes restent globalement les mêmes.

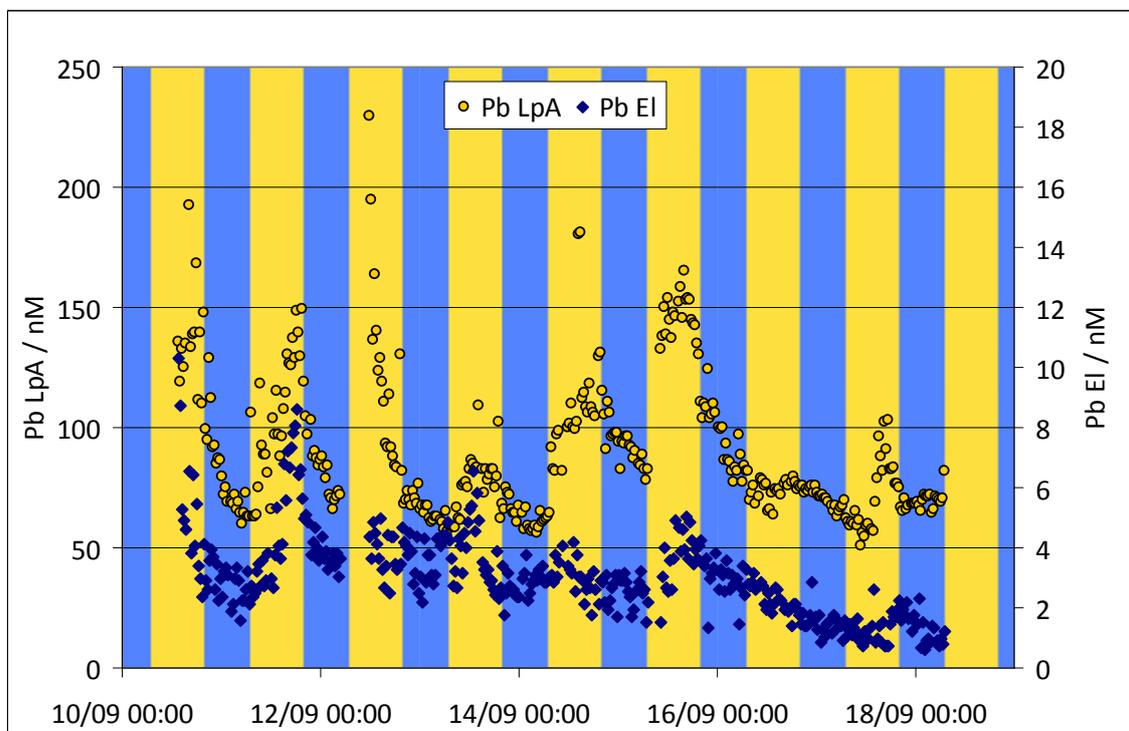


Figure 4 : variations des concentrations de Pb El et LpA dans la Deule du 10 au 18 septembre 2012.

Concernant les variations observées, on remarque, comme pour les suivis avec la goutte de mercure stationnaire, des augmentations des concentrations en journée en lien avec la remise en suspension du sédiment. Ainsi, une bonne corrélation est trouvée entre le plomb LpA et la turbidité ($R = 0,66$ avec $R_{\text{critique}} = 0,101$) et entre le plomb LpA et EI ($R = 0,52$).

Pour ces premiers tests préliminaires en eau douce sans grande optimisation de la procédure, ces résultats sont encourageants et devraient servir de base à des applications ultérieures plus rigoureuses.

Annexe V. Superville et al., 2013: Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters.



Identification and on-line monitoring of reduced sulphur species (RSS) by voltammetry in oxic waters

Pierre-Jean Superville^a, Ivanka Pižeta^b, Dario Omanović^b, Gabriel Billon^{a,*}

^a Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217, CNRS–Université Lille 1, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, P.O. Box 180, 10002 Zagreb, Croatia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 January 2013

Received in revised form

11 March 2013

Accepted 16 March 2013

Available online 2 April 2013

Keywords:

Reduced sulphur species

Voltammetry

Pseudopolarography

On-line monitoring

ABSTRACT

Based on automatic on-line measurements on the Deûle River that showed daily variation of a peak around -0.56 V (vs Ag/AgCl 3 M), identification of Reduced Sulphur Species (RSS) in oxic waters was performed applying cathodic stripping voltammetry (CSV) with the hanging mercury drop electrode (HMDE). Pseudopolarographic studies accompanied with increasing concentrations of copper revealed the presence of elemental sulphur S(0), thioacetamide (TA) and reduced glutathione (GSH) as the main sulphur compounds in the Deûle River. In order to resolve these three species, a simple procedure was developed and integrated in an automatic on-line monitoring system. During one week monitoring with hourly measurements, GSH and S(0) exhibited daily cycles whereas no consequential pattern was observed for TA.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In aquatic environments, the sulphur cycle plays a key role in the fate of trace metals [1–4]. In anoxic media such as muddy sediments, sulphides and poly-sulphides, are able to efficiently scavenge numerous of trace metals (e.g., Cd, Cu, Pb, Zn...), reducing therefore their toxicity [5–7]. Conversely, under hypoxic and oxic conditions, sulphides species tend to be oxidised with various kinetic rates, promoting an increase of the trace metal bioavailability [1,8–10]. Thermodynamically, the three stable species of inorganic S are sulphides, elemental sulphur and sulphate [3] but the disproportionation of the other species is low so that the presence of $S_2O_3^{2-}$ and SO_3^{2-} , for instance, were already detected in natural aquatic systems [11,12]. Furthermore, some metal sulphides were recently found relatively stable when dissolved in oxic waters [13,14]. In parallel, sulphur is also present in various organic compounds in different oxidation states. It is difficult to make an exhaustive list of these compounds that can be found in the environment since S is present in the smallest molecules but also in the biggest ones like humic substances [15].

Numerous studies were dedicated to the determination of sulphur compounds at trace levels in aquatic systems with various techniques: spectrophotometry [16], ion chromatography [17], voltammetry [18–23] and more specifically for organic compounds

after an extraction procedure, GC-MS, FTIR, ^{13}C NMR and XANES spectroscopy [24–27]. In all cases, as most of the sulphur species are not stable under oxic conditions and/or may spontaneously disproportionate, the sampling, the treatment of the samples and the measurement timing are three paramount steps that need special care to get accurate and reproducible results. Additionally, several techniques are not selective enough and the clear identification of the sulphur species is not fully achieved so far (e.g. [12,28]).

Recently, several studies have pointed out the interest of high frequency monitoring for better understanding the fate of nutrients and trace metals in riverine aquatic systems, particularly when rapid changes occur at hourly scale [29–31]. The most common portable techniques used for achieving good time resolution and for measuring on line or in-situ are spectrophotometry and electrochemical techniques [32] including potentiometry [33], amperometry [34], voltammetry [35–38] and chronopotentiometry [39]. In oxic overlying water, concentrations of sulphur species that possibly interact with trace metals are generally low, barely exceeding a few hundred of nM [20,22,28,40]. As a consequence, voltammetric methods appear to be the most adapted for this monitoring approach.

Until now, most of the studies on RSS have been performed in seawater. To complete the knowledge on voltammetric techniques for RSS determination, the Deûle River was chosen for this work. The site is located in the town of Aubry, close to the city of Douai, France. As the river is intensively used for fluvial traffic, anoxic sediment resuspension during the day and settlement of particles at night occur. Along the water course of the River, several areas

* Correspondence to: Université de Lille 1, Avenue Paul Langevin, Bât. C8, Bureau 211, 59655 Villeneuve d'Ascq, France. Tel.: +33 3 20 43 49 29; fax: +33 3 20 43 48 22.

E-mail address: gabriel.billon@univ-lille1.fr (G. Billon).

have been severely polluted by metallurgical activities, especially in the area where the study site was located, just downstream the UMICORE and NYRSTAR factories that produce high quantity of Zn sold as standard zinc cathodes and high quality battery-grade cathodes.

The aim of this study is to provide for the first time a Voltammetric protocol to perform high frequency monitoring of reduced sulphur speciation in a water body. It is indeed a substantial improvement over existing methods because of (i) the evolution of the RSS speciation before analysis is really limited (on line measurements); and (ii) transitional phenomena and daily variations that occur in the river relative to RSS have never been monitored previously. For that purpose, preliminary experiments were carried out in the laboratory on model solutions in order to find the best conditions for partitioning of different sulphur species. The optimised protocol was afterwards validated using real water samples, while its robustness was finally tested on the field by a high frequency monitoring study performed over 8 days in the Deûle River.

2. Experimental

2.1. Field work

During three surveys (from April 5th to 11th, from July 7th to 16th, and from November 23rd to December 3rd 2011), Cathodic Stripping Voltammetry was conducted for detection of total RSS. After developing the new protocol, a new 8-day survey was conducted from September 24th to October 3rd 2012 for sulphur speciation monitoring.

For laboratory experiments, water samples were manually taken in LDPE bottles previously washed with ultrapure HNO₃ and rinsed afterwards with ultra-pure water (Millipore, mQ system, resistivity = 18.2 MΩ cm). They were immediately filtered through 0.45 μm nitrocellulose filter, stored at 3 °C and used within a few days.

2.2. Instrumentation and chemicals

All voltammetric measurements were carried out with a potentiostat-galvanostat μAutolab III (Metrohm, Switzerland) controlled by GPES 4.9.007 software (Eco Chemie) coupled with the three electrode system of 663 VA Stand (Metrohm, Switzerland). The working electrode was a Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) (size 3, 0.52 mm² of area). Potentials were given versus Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode and a platinum wire was used as a counter electrode. Electrochemical laboratory experiments were done in a glass cell for RSS and in a Teflon cell for metals. A glass cell was used on the field. The solution was stirred with a Teflon rotating stirrer at 1500 rpm (position 3 on the 663 VA Stand). When needed, prior to analysis, dissolved oxygen was removed from the solution by purging with ultra-pure nitrogen, for at least 5 min. pH and temperature were monitored using a PHM210 pH-metre (MeterLab, Radiometer) after calibration of the combined glass electrode (Crison 52-21) with NBS standard solutions (pH 7 and 9). Turbidity was measured with the turbidimeter Hach Lange (TSS portable) with its LXG321.99.00001 probe. All the used vessels and the tubing were cleaned with 10% nitric acid (Fisher Scientific, analytical grade) and rinsed with ultra-pure water before use.

Concentrated HNO₃ (Fisher, *Optima*) was used for acidification to pH 2. Readjustment of pH at 8 was done with a borate buffer prepared from a mixture of H₃BO₃ and NaOH (Merck, *suprapur*). For UV digestion, 100 mL of river sample was acidified with 100 μL of concentrated HNO₃. The sample was then irradiated for 6 h with 6 UV lamps Philips (PL-L 55W TUV UV-C). 1 g L⁻¹ metal standards

(Merck) were diluted for addition in the samples and calibration. 3 M KCl used in the reference electrode is from KCl (Merck, *suprapur*). GSH calibration was done by dissolving L-Glutathione reduced (Sigma-Aldrich, ≥98% purity) in ultra-pure water purged with nitrogen for 1 h. The standard was then maintained in anoxic conditions with a N₂ flow and used within 1 h. Elemental sulphur standard was prepared by saturation of methanol with 99.5% pure sulphur (Sigma-Aldrich). Intermediate solutions diluted 100 times were then prepared in ultra-pure water every day. Their concentrations were determined by ICP-AES (Vista-Pro, axial View, Varian) at 180.669 nm (detection limit of 1 ppm). Thioacetamide (TA) (Sigma-Aldrich, ACS reagent, ≥99%) was used for TA calibration.

The calibration curves were conducted in a spring water (St Amand) located in the vicinity of the sampling site with approximately the same concentrations of major elements, but with low trace metals (a voltammetric analysis revealed the following concentration: Zn=460 pM, Cd=90 pM, Pb=390 pM, Cu=30 pM) and negligible organic matter contents.

2.3. Voltammetric detection of RSS and metals

In the experiments, anodic and cathodic stripping voltammetry was used for the determination of metals and RSS, respectively. In all cases, the technique used for the stripping process was the Square Wave Voltammetry with the following parameters: 2 mV potential step increment, 12.5 mV pulse amplitude and 10 Hz frequency. Equilibration time was fixed at 5 s.

Voltammogram treatment (automatic smoothing, baseline correction, peak height or area measurement) was performed with a home written software ECDSOFT [41] whose latest version is available at <http://gss.srce.hr/pithos/rest/omanovic@irb.hr/files/Software/>.

For most of the RSS, the mechanism of their detection involves the oxidation of the metallic mercury from the drop. The mercury is oxidised to Hg(I) or Hg(II) in the potential range from -0.5 to +0.1 V and adsorbed as RSS-complexes onto the mercury drop surface. Summaries of the reactions of sulphide (Eq. (1)) [18], elemental sulphur (Eq. (2)) [42] and thiols (Eq. (3)) [12] are as follows:



After the accumulation step, the oxidised mercury is then stripped cathodically leading to a peak around -0.6 V (potential depending on the RSS). During the deposition, the mercury cation can be in competition with other metallic cations such as Cu, Zn or Pb if their concentrations are high enough. For some RSS (e.g. S(0), HS⁻) this competition leads to a decrease of the peak [28], for some other (e.g. GSH, GSSG), the presence of metal enhances the detection [22]. As the Deûle River contains relatively high concentrations of Zn and Pb, such interference has been carefully studied and if necessary, corrections have been made.

2.4. Automatic Trace Metal Monitoring System

The Automatic Trace Metal Monitoring System (ATMS) used in this study is a derivation from that developed by [43,30]. The whole system has been already thoroughly described in [31]. Briefly, it consists of a flow-through, three-way voltammetric cell where water samples to be measured (in batch mode using HMDE) were supplied by the three on line peristaltic pumps. Three attached automatic micro-burettes allow the precise addition of solutions in the range of 5 to 500 μL. For this study, 2 solutions

were used: (1) a 10% HNO₃ solution and (2) a 10 ppm Cu standard solution.

3. Results and discussion

3.1. Monitoring of total RSS

In natural waters (marine and/or freshwaters), CSV scans performed with a HMDE often exhibit a peak whose potential can vary from -0.5 to -0.6 V, depending on the measurement procedure and the sample composition. Typical example of SWCSV stripping scan obtained in sample of Deûle River is presented in Fig. 1a. This voltammogram was obtained from untreated sample (pH=8.3) using 120 s of deposition at -0.2 V and stripping from -0.2 to -1.6 V. According to the literature, this peak is usually attributed to a single or a mixture of several RSS (sulphide, polysulfide, elemental sulphur, (Co, Fe, Mn, Ni) bisulfides, dimethyl sulphide (DMS), dimethyl disulphide (DMDS), carbonyl sulphide (COS), oxidised glutathione (GSSG), reduced glutathione (GSH), thioacetamide (TA), thiourea (TU) [21,23,28]) and can be easily detected in both anoxic and oxic waters. Although the peak is due to a mixture of RSS, it could be used as a marker (or indicator) of sulphur species content in a particular aquatic environment, evidencing their temporal dynamics in relation to chemical and physical changes of the water body. In order to examine variation of total RSS concentrations in the Deûle River, three short term campaigns were performed (in April, July and November, 2011) using an automated monitoring system. In Fig. 1b, the RSS peak heights for the three time series are presented. Unlike the July campaign, where an increasing trend over the examined time period was observed, the April and November campaigns showed a clear diel cycle: an increase in the peak during the day and a decrease in the peak during the night. The daytime increase of the peaks was ascribed to the sulphur species released from the sediment due to its resuspension caused by the intensive large boats traffic. Authorised boat operating periods, from 8 a.m. to 6 p.m. and only during the week days, correspond to observed intervals having increased voltammetric signal (April and November campaigns). Average peak heights over the monitored period for the three campaigns (around 3.5 nA in April and July, and 6.5 nA in November) refer to a potential seasonal cycle.

3.2. Identification of the RSS

3.2.1. Pseudopolarography and copper additions

A step forward towards understanding of the sulphur role in the aquatic systems, particularly for the trace metals speciation studies, is identification and determination of its chemical species. As a direct deconvolution of the coalesced stripping peak could not provide adequate results, an indirect method of sulphur species

decomposition, based on their different chemical reactivity and/or redox properties, should be applied. Laglera and Tovar-Sanchez [23] showed that by careful selection of the deposition potential, combined with the addition of copper and/or EDTA, a satisfactory discrimination of model sulphur species such as TA, TU, GSH and GSSG in real seawater is achievable. Here we applied similar methodology but in fresh water media. Initial laboratory experiments were conducted in order to find the best experimental conditions, and thereafter an optimised measurement protocol was used for on-line monitoring and sulphur speciation in real river water by automated monitoring system.

The method for discrimination of sulphur species originates from the pseudopolarographic measurements: several stripping voltammetric analysis (cathodic in the case of RSS) are performed with different deposition potential and the stripping peak currents are then plotted as a function of the applied deposition potential [44,45]. A set of such pseudopolarograms measured in Deûle river sample under different experimental conditions are presented in Fig. 2. Pseudopolarogram obtained without copper addition (\blacklozenge) showed two distinct waves: a first with the half-wave potential around -0.48 V, and a second wave starting at $E_{\text{dep}} = -0.15$ V but without well defined plateau (more positive deposition potentials than -0.05 V were not scanned because of the interference of the mercury oxidation which starts at that potential range). This pseudopolarogram is basically a cumulative response composed of different sulphur species having different properties toward oxidised-mercury complexation. More insight into the species distribution was gained by the addition of copper, which competes with the mercury for sulphur species. A sequential copper additions up to the 90 nM (\bullet) (initial concentration of Cu is negligible) produced uniform decrease of pseudopolarogram intensities in the

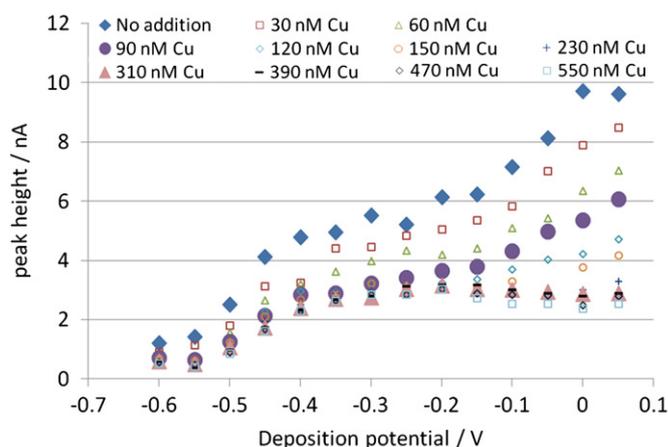


Fig. 2. Pseudopolarograms of RSS measured without and with increasing concentrations of added Cu.

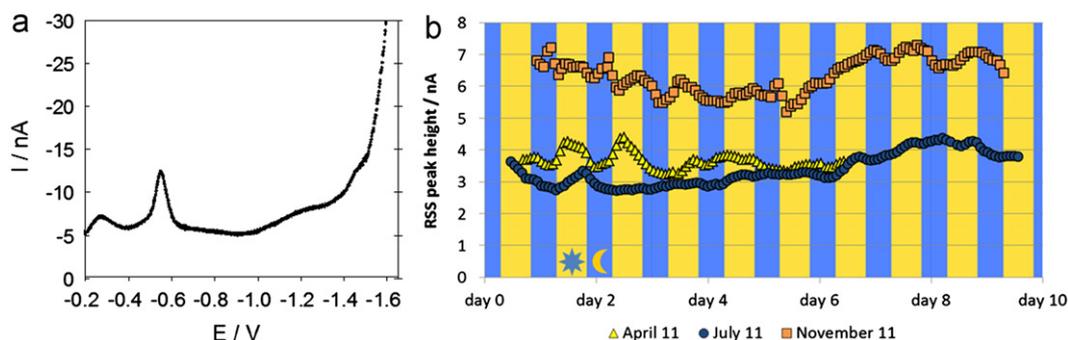


Fig. 1 (a) Typical voltammogram recorded—raw data; (b) variation of the RSS peak height detected by SWCSV (120 s of deposition at -0.2 V. Scan from -0.2 V to -1.6 V) in the Deûle River from April 5th to 12th, July 7th to 16th and November 23rd to December 3rd 2011.

scanned potential range, keeping the two initial present waves still well defined. The drop of peak currents is attributed to the elimination of elemental sulphur from the solution by complexation with copper. This assumption was verified by additional experiments conducted with individual model sulphur compounds. Namely, among the studied compounds, the pseudopolarogram of elemental sulphur exhibited a single wave starting at $E_{\text{dep}} = -0.50$ V with a constant plateau up to the most positive deposition potential applied (see Appendix A, Fig. A.1). Furthermore, additions of Cu caused uniform decrease of the pseudopolarographic response until total extinction. Further additions of copper up to the 230 nM (\blacktriangle) caused decrease of the more positive pseudopolarographic wave. Disappearance of this wave in seawater by added copper was attributed to removal of sulphur components exhibiting behaviour similar to TA and/or TU [23]. Our model experiments in freshwater samples confirmed such behaviour (see Appendix A, Fig. A.2). Higher copper addition (up to 550 nM) did not produce any visible change in the shape of pseudopolarographic waves, indicating absence of further copper influence on the redox active sulphur components present in real river water sample. Similar pseudopolarographic profile and behaviour with copper addition was described by Laglera and Tovar-Sanchez for oxidised glutathione (GSSG) in seawater.

Taking into account our pseudopolarographic measurements, and the information extracted from the available literature (details provided in Appendix A), three compounds or compound mixtures with similar behaviour were distinguished in the samples: (1) RSS sensitive to low copper additions, (2) Cu-sensitive RSS detected only for a deposition potential more positive than -0.15 V and (3) RSS insensitive to copper. They were identified as (1) S(0), (2) TA and TU and (3) GSSG. The additional presence of the unstable GSH species will be discussed thereafter.

3.2.2. Acidification and UV irradiation

In order to detect the presence of volatile sulphur species in acidic conditions, the evolution of the RSS pseudopolarogram after acidification was studied. 30 mL of sample was acidified with *suprapur* HNO_3 to pH=2 and purged with N_2 for 600 s. The pH was then readjusted to the initial pH of 8.3 and a pseudopolarogram profile was recorded. No significant change was observed. Thus, the non-volatility of the compounds at acidic pH indicates that none of the peak is due to sulphide, polysulphide, Dimethyl Sulphide (DMS), Dimethyl Disulphide (DMDS), Carbonyl Sulphide (COS) or Co, Fe, Mn and Ni-bisulfides. Other Metal sulphides such as Zn-S, Cu-S or Pb-S should be dismissed as well since they cannot be detected in the applied potential range because of their high stabilities at natural pH [21].

Pseudopolarograms were also recorded after UV digestion in acidic medium. Before analyses, the pH was readjusted to the initial pH of 8.3. In this case, no peak was detected at any deposition potential, suggesting that the RSS signal is exclusively constituted of organic S species. However, additional UV-irradiation tests conducted on a S(0) standard solution demonstrated that it is also efficiently oxidised, that means UV-irradiation cannot be used here to partition organic and mineral sulphur species.

3.3. Monitoring of RSS

3.3.1. Basic principle

The identification of the compounds inside the RSS peak by pseudopolarography and copper additions has permitted to go further in the monitoring of sulphur species. For that purpose, and taking into account that high frequency

measurements are required, a short method has been developed based on four scans:

- Procedure A: deposition at $E = -0.1$ V. Detection of GSSG, TA and S(0). TU is purposely left out since it is deposited for $E_{\text{dep}} > 0$ V.
- Procedure B: deposition at $E = -0.3$ V. Detection of GSSG and S(0).
- Procedure C: after addition of 500 nM of Cu, deposition at -0.1 V. Detection of GSSG.
- Procedure D: after addition of 500 nM of Cu, deposition at -0.3 V. Detection of GSSG.

From the four peak height measured on these voltammograms the concentrations of S(0), GSSG and TA can then be calculated: S(0) by subtracting D from B, GSSG from C or D and TA by subtracting S(0)+GSSG from A (cf. Fig. 3).

3.3.2. Calibrations and corrections

The last analytical step to quantify the RSS species in the Deûle River is to calibrate each signal obtained from the adapted method for on line monitoring. This task was not trivial because the relative high contents of Zn and Pb in the Deûle River may interfere, like Cu, with Hg. In addition, the variation of the water temperature observed during the monitoring period may also modify sensitivities by influencing viscosity of the water and diffusion coefficient of the studied species.

3.3.2.1. GSH and GSSG. By looking at the peak potential from procedure C and procedure D recorded on line ($E_{\text{peak}} = -0.56$ V and $E_{\text{peak}} = -0.59$ V respectively), the remaining species after copper addition seemed to fit GSH behaviour rather than GSSG. GSH being unstable in oxic conditions—half-life of GSH in oxic water of ca. 3 h was calculated from [46]—laboratory experiments shown in Fig. 2 might have been done too late after sampling to detect GSH. On the other hand, the laboratory study was not done at the same period as the on line monitoring, so that one cannot exclude an evolution of the Deûle water redox properties: for instance, a lower oxygen content due to the mineralisation of organic matter would result in the stabilisation of GSH whereas high primary production during Spring would favour oxidised species like GSSG [46]. Thus, the simplified procedure for making on-line RSS speciation at high frequency was validated directly in the field at the beginning of the monitoring period by doing detailed pseudopolarograms with 10 successive additions of 30 nM of copper. So GSH presence was confirmed for all on site manipulations instead of GSSG.

To obtain the S(0) response, we need to subtract the GSH response (i.e. i_D) from the GSH+S(0) response (i.e. i_B). But since GSH sensitivity is changing with Cu additions [22], it is necessary

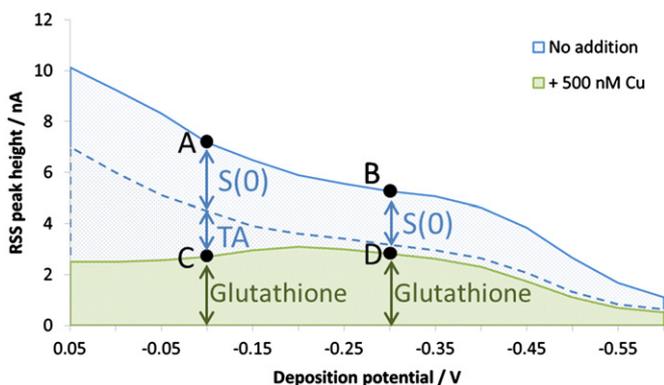


Fig. 3. Principle of the shortened pseudopolarograms for the RSS determination.

to correct i_D before subtracting it from i_B . The correction coefficient α_{GSH} , given in Table 1, was defined as follows:

$$\alpha_{\text{GSH}} = \frac{i_{\text{GSHCu}}}{i_{\text{GSH}}} = \frac{S_{\text{GSHCu}}}{S_{\text{GSH}}} \quad (4)$$

Thus, the determination of α necessitates two calibrations for GSH: one without copper and one with 500 nM of copper in the solution. In both cases, 6 additions of 30 nM of GSH were performed with 120 s of deposition time at $E_{\text{dep}} = -0.1$ V and -0.3 V. Results are displayed in Table 1.

3.3.2.2. Elemental sulphur. Elemental sulphur was calibrated for $E_{\text{dep}} = -0.1$ V with 10 additions of 1.5 nM of S(0). The results are presented in Table 1.

Elemental sulphur was not found sensitive only to Cu addition but to other metallic cations as well. Zn or Pb additions within the natural concentration range have been found to have a significant impact on the response of S(0). For laboratory analysis, a simple solution is to add EDTA in order to remove any interference from metals [23]. However, during the monitoring procedure established to record the 3 RSS, the presence of EDTA would make the addition of Cu ineffective. Instead, the metal interference was corrected by calculation. Correction curves were performed by adding metals in a solution spiked with S(0). 2 nM of Pb were added 6 times in a 3 nM S(0) solution and the decrease of the S(0) peak was measured. The same experiment was conducted with 6 additions of 5 nM of zinc. In both cases, the attenuation of the S(0) peak was found linear within the studied range. The attenuation factors β_{Me} , expressed in S(0) signal attenuation percentage per nM of metal are displayed (Table 1).

The metals (Pb and Zn) were then monitored as well on the field. As only the most electrolabile part of the metals was considered to be in competition with Hg for RSS complexation onto the mercury electrode, a pseudopolarogram based on SWASV procedure was built in order to find the best deposition potentials for determining the labile fraction of Pb and Zn (data not shown). Calibrations were conducted with 6 additions of 0.5 nM of lead and 6 additions of 5 nM of Zn. The obtained sensitivities are displayed (Table 1).

3.3.2.3. Thioacetamide. Thioacetamide was calibrated for $E_{\text{dep}} = -0.1$ V with 6 additions of 25 nM. The results are presented in Table 1. In part 3.2.2, we have seen that the signal of TA was not affected by metal additions before all the S(0) signal was extinguished. In the river, S(0) being still detected, we consider

that metals do not influence the signal of TA. No correction relative to the sensitivity of this RSS species is then needed.

3.3.2.4. Temperature, pH and chloride interferences. The response of the RSS seems to be very temperature dependant. Experiments conducted on Deûle river samples indicated a linear variation of the peak height of 2.7% per degree Celsius in the range of 5–25 °C, at $E_{\text{dep}} = 0.05$ V and -0.3 V. However, separate calibration curves for the three species have not been performed and temperature corrections on the raw data were not applied. The temperature evolution during the survey was rather limited (between 14.7 and 15.5 °C) and should not change significantly the variations of the species responses. This correction will be nevertheless essential when RSS species behaviour will be studied as a function of the seasons.

The monitored river being relatively well carbonated [47], its pH was found well buffered and not significantly changing over the days (average dial peak-to-peak amplitude of 0.1 unit within the range from 8.15 to 8.35 over the 8 days). In this range, GSH signal change is around 3% [22]. S(0) signal decrease from pH 5 to pH 9 amounts to 15% [48], that means a variation of 0.75% for 0.2 pH unit. As for TA, the impact of pH variation in the range of 8–8.5 on TA voltammetric response was not found relevant: after calculation, the correlation between TA and pH was found non-existent ($R=0.05$) so the two parameters were considered independent. Thus, no pH corrections were found useful in the measured range.

Although chloride interferences have not been examined in this study (because of their low concentrations in the Deûle River), the recorded pseudopolarographic profiles were very similar to those from previous work in seawater [23,28]. Consequently, the presence of chloride should not influence significantly the detection of RSS. However, if CSV with deposition potential above 0.05 V were to be used, e.g. for detection of TU, variations of chloride concentrations should be considered: competition between chloride and RSS in the process of mercury oxidation cannot be dismissed. It would particularly influence for the study of an estuary where salinity variations can be significant.

3.3.3. Method setup for on-line monitoring

The following procedure was then developed and used on site (Fig. 4). After pumping the sample into a 22 mL cell, the solution is purged with N_2 for 300 s. A first SWCSV is performed with a deposition time of 120 s at -0.1 V and a cathodic scan from 0 to -1.5 V (peak A). The deposition potential is then switched to -0.3 V for a second SWCSV (peak B). Electrolyte Zn and Pb are measured in the two following scans with the following parameters: for Zn, deposition time of 180 s at -1.4 V and anodic redissolution from -1.3 to -0.7 V; for Pb, deposition time of 300 s at -1 V and anodic redissolution from -0.8 to 0 V. After that, 500 nM of Cu is added and the solution is stirred for 300 s. The two SWCSV procedures are repeated again (peak C for $E_{\text{dep}} = -0.1$ V and peak D for $E_{\text{dep}} = -0.3$ V). Each scan is repeated 3 times.

The cell is then flushed and refilled 3 times with river water. 200 μL of 1.5 M HNO_3 are added and the solution is stirred for 600 s to remove Cu traces. Another cycle of three flushing and refilling is done before starting again the analyses. This loop allows a measurement every one hour and a half.

This whole procedure was applied for eight days of monitoring in the Deûle River and the resulting data are displayed in Fig. 5. The average relative standard deviation values were 5%, 5%, 14% and 9% for A, B, C and D respectively.

Zn and Pb concentrations were measured only during 6 days (from 26/09/12 to 02/10/12. cf. Appendix A, Fig. A.3). The attenuation of S(0) signal due to the presence of electrolyte Pb and Zn

Table 1

(a) Sensitivities and (b) correction factors for identified sulphur species and detected metals.

	E_{dep}		Units
(a) Sensitivities			
GSH without Cu	-0.1 V	0.069 ± 0.002	nA nM ⁻¹
	-0.3 V	0.067 ± 0.002	nA nM ⁻¹
GSH with 500 nM Cu	-0.1 V	0.086 ± 0.001	nA nM ⁻¹
	-0.3 V	0.093 ± 0.002	nA nM ⁻¹
S(0)	-0.1 V	0.283 ± 0.008	nA nM ⁻¹
TA	-0.1 V	0.238 ± 0.005	nA nM ⁻¹
Zn	-1.4 V	0.329 ± 0.006	nA nM ⁻¹
Pb	-1 V	0.501 ± 0.008	nA nM ⁻¹
(b) Correction factors			
S(0) attenuation	β_{Zn}	0.77 ± 0.03	% nM ⁻¹
	β_{Pb}	4.1 ± 0.4	% nM ⁻¹
α_{GSH}	$E_{\text{dep}} = -0.1$ V	1.25 ± 0.05	Dimensionless
	$E_{\text{dep}} = -0.3$ V	1.39 ± 0.07	Dimensionless

ranged between 6 and 15% with regular dial cycles. These findings indicate clearly the importance of taking into account such an interference to treat the raw data before evidencing S(0) dial cycles.

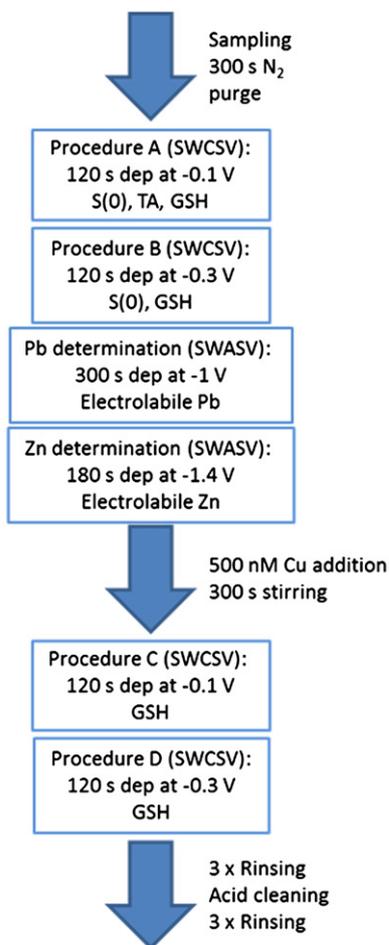


Fig. 4. Summary of the analytical steps optimised to perform automatic RSS speciation on line. For each step, measurements were systematically repeated 3 times.

3.3.4. Speciation of sulphur during a high frequency monitoring experiment

To obtain the concentrations of the 3 species from the raw data, the following formulas were applied:

$$[S(0)] = \frac{1}{S_{S(0)}} \times \frac{1}{1 - \beta_{Zn}[Zn] - \beta_{Pb}[Pb]} \times (i_B - \alpha_{GSH-0.3} v i_D) \quad (5)$$

$$[GSH] = \frac{1}{S_{GSH_{Cu-0.3}}} \times i_D \quad (6)$$

$$[TA] = \frac{1}{S_{TA}} [i_A - (i_B - \alpha_{GSH-0.3} v i_D) - \alpha_{GSH-0.1} v i_C] \quad (7)$$

With i_X the peak height of procedure X (X=A, B, C, D), S_j the sensitivity of the RSS species j [$j=S(0)$, GSH, TA], β_{Me} the attenuation factor of Me (Zn or Pb) on S(0) and α_{GSH} the correction factor as defined hereinabove.

The variation of these three species can be seen in Fig. 6. S(0) is only displayed from September 26th since it is only from that day that Pb and Zn contents have been measured. The relative standard deviation of the RSS species concentrations induced by the calibration and the corrections to take into account chemical interferences was also calculated. We found 22%, 11% and 26% for S(0), GSH and TA respectively (see Fig. 6)

According to the concentrations depicted in Fig. 6 and by taking into account the high RSD values, no significant daily variation for TA can be extracted from these data. The concentration of S(0) seems to increase during the day and decrease at night, in accordance with sediment resuspension. Its correlation with turbidity was indeed relatively good ($R=0.57$ with an R critical of 0.18 for a 95% confidence interval). Production of S(0) in the sediment could be induced by the partial reoxidation of AVS (Acid Volatile Sulphides) in contact with oxidant like dioxygen [49,50]; it can also be consumed and produced biologically by chemoorganotrophs that use oxidised S species as electron acceptors, chemoautotrophs that use reduced S as an energy source and phototrophs that use reduced S as an electron donor [4]. Highly reactive and of low solubility, its concentration represents in the Deûle sediment only a few percentage of the pyritic compounds (unpublished data). GSH variations seem to be linked with biological activity: they are well negatively correlated with pH

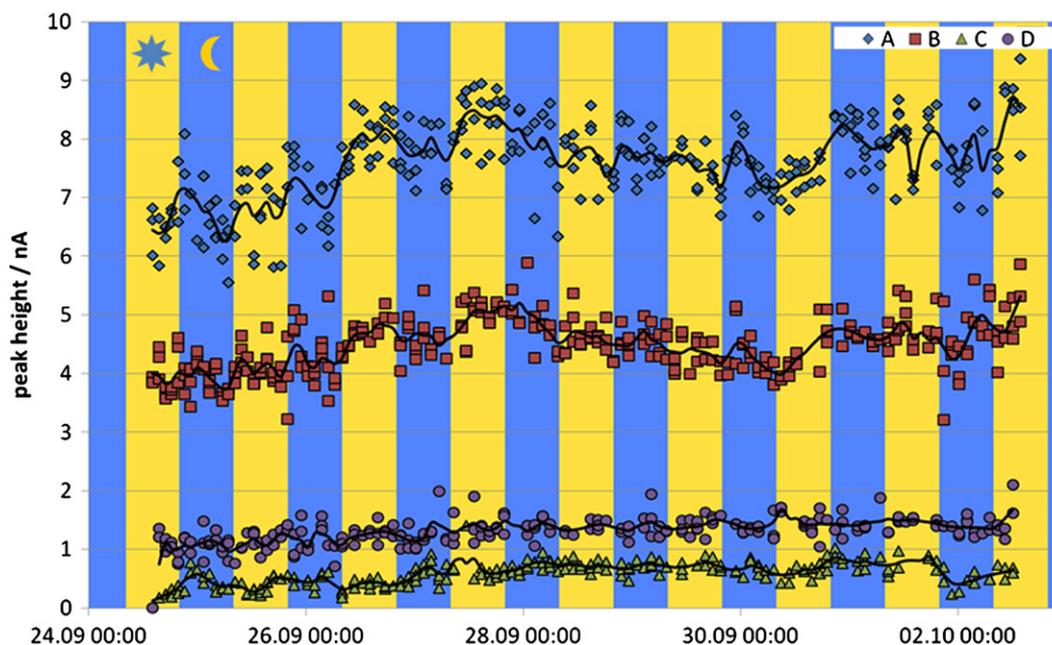


Fig. 5. Variations of A, B, C and D peak height from September 24th to October 3rd 2012 (see the text for explanation of the legend).

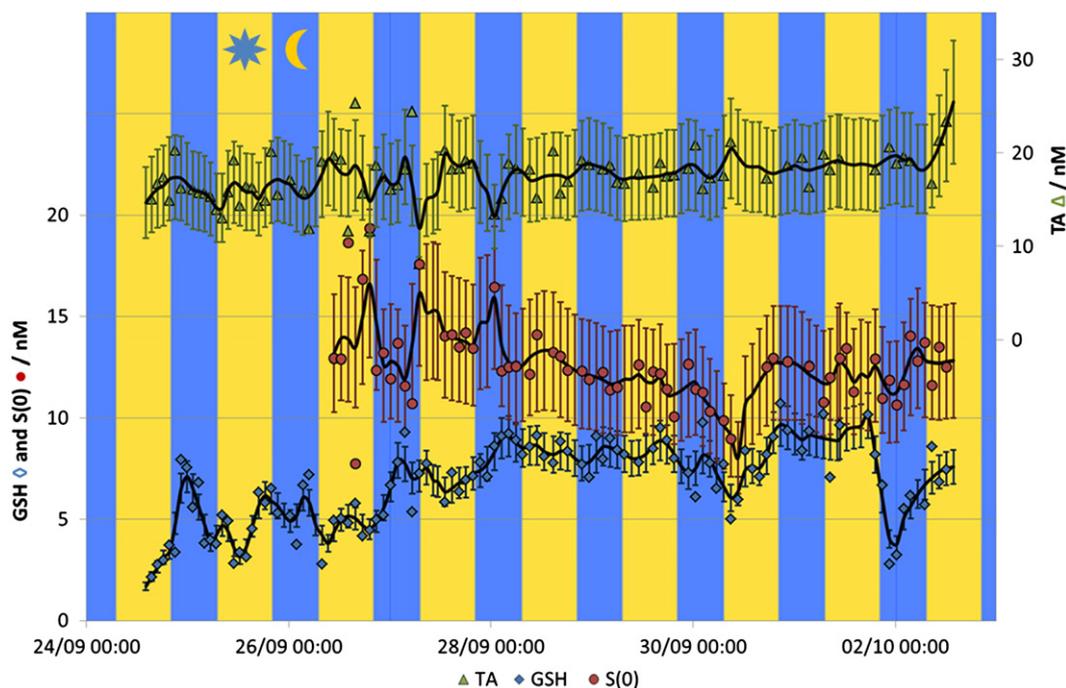


Fig. 6. Variation of GSH, S(0) and TA concentrations from September 24th to October 3rd 2012.

variations ($R=-0.56$) which tend to increase during the day (consumption of CO_2 by the phytoplankton during the primary production) and decrease during the night (mainly due to the respiration). GSH is indeed an important intermediate in the anaerobic decomposition of organic matter in soils, sediments and sewage [51].

4. Conclusion

Monitoring water body at high frequency is of paramount interest to understand precisely the biogeochemistry of a system. Huge variations have been evidenced on the daily scale that can be as important as or even more important than annual variations. This is particularly true for trace metals and the parameters influencing their speciation (e.g. pH, temperature, ligand concentration ...). However, no studies have yet been dedicated to reduced sulphur species (RSS), playing an important role as strong ligands. Our findings propose for the first time an on line voltammetric method that allows to monitor sulphur speciation. The main highlights of this work are:

- The development of an identification procedure of RSS based on pseudopolarogram construction along with copper additions;
- The implementation of a simplified procedure for on line monitoring of these identified RSS;
- The application of these procedures to the Deûle River, identifying three species (elemental sulphur, thioacetamide and reduced glutathione) and monitoring them during an 8-day survey with a 90 min temporal resolution.

Although the calibration and interference corrections resulted in relatively high standard deviation of the concentration values, the evolution of these RSS was interpretable: the results underline daily cycles of (i) elemental sulphur probably bound to sediment resuspension events during daytime and (ii) glutathione possibly linked to decomposition of organic matter.

The next step of this work will now be to prove the robustness of the procedure by applying it to water bodies with different

matrix and RSS. Overall, the main target will be the monitoring of trace metals and RSS over longer periods in order to really demonstrate the impact of short events (such as flooding, storms, accidental pollutions, dredging), as well as seasonal effects.

Acknowledgement

The authors wish to thanks Romain Descamps, David Dumoulin and Christine Grare from the University Lille 1 for their technical assistance and Slađana Strmečki Kos from the RBI for supplying some GSH. P.J. Superville's PhD is funded by the French Ministry of Higher Education and Research and a scholarship from the region Nord-Pas-de-Calais was received for the mobility in Croatia. Financial supports of the Ministry of Science, Education and Sports of the Republic of Croatia within the project Interactions of Trace Metal Species in an Aquatic Environment (No: 098-0982934-2720) is gratefully acknowledged.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.045>.

References

- [1] S.L. Simpson, D. Ward, D. Strom, D.F. Jolley, Chemosphere 88 (2012) 953–961.
- [2] A. Charriau, L. Lesven, Y. Gao, M. Leermakers, W. Baeyens, B. Ouddane, G. Billon, Appl. Geochem. 26 (2011) 80–90.
- [3] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, 3rd edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 1996.
- [4] R.W. Howarth, J.W.B. Stewart, M.V. Ivanov, Sulfur Cycling on the Continents: Wetlands, Terrestrial Ecosystems and Associated Water Bodies, John Wiley & Sons, 1992.
- [5] D.M. Di Toro, J.D. Mahony, D.J. Hansen, K.J. Scott, A.R. Carlson, G.T. Ankley, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 96–101.
- [6] S.L. Simpson, D.A. Spadaro, Environ. Toxicol. Chem. 30 (2011) 2326–2334.
- [7] USEPA, Office of Research and Development, Washington, DC, USA, 2005.
- [8] J.W. Morse, in: C.N. Alpers, D.W. Blowes (Eds.), Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation, American Chemical Society, vol. 550, 1993, pp. 289–297

- [9] E.D. Burton, R.T. Bush, L.A. Sullivan, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1217–1222.
- [10] H.J. Shipley, Y. Gao, A.T. Kan, M.B. Tomson, *J. Environ. Qual.* 40 (2011) 484–491.
- [11] G.W. Luther III, T.M. Church, J.R. Scudlark, M. Cosman, *Science* 232 (1986) 746–749.
- [12] K.J. Umiker, M.J. Morra, I. Francis Cheng, *Microchem. J.* 73 (2002) 287–297.
- [13] G.W. Luther III, D.T. Rickard, *J. Nanoparticle Res.* 7 (2005) 389–407.
- [14] K. Sukola, F. Wang, A. Tessier, *Anal. Chim. Acta* 528 (2005) 183–195.
- [15] J. Peuravuori, K. Pihlaja, in: J. Keskkitalo, P. Eloranta (Eds.), *Limnology of Humic Waters*, 1999.
- [16] I. Cline, F. Richards, *Environ. Sci. Technol.* 3 (1969) 838–843.
- [17] J.W. O'Reilly, G.W. Dicoski, M.J. Shaw, P.R. Haddad, *Anal. Chim. Acta* 432 (2001) 165–192.
- [18] G.W. Luther III, A.E. Giblin, R. Varsolona, *Limnol. Oceanogr.* 30 (1985) 727–736.
- [19] G.W. Luther III, B.T. Glazer, L. Hohmann, J.I. Popp, M. Taillefer, T.F. Rozan, P.J. Brendel, S.M. Theberge, D.B. Nuzzio, *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 61–66.
- [20] R. Al-Farawati, C.M.G. van den Berg, *Mar. Chem.* 57 (1997) 277–286.
- [21] T.F. Rozan, G. Benoit, G.W. Luther, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 3021–3026.
- [22] A.-C. Le Gall, C.M.G. van den Berg, *Analyst* 118 (1993) 1411–1415.
- [23] L.M. Laglera, A. Tovar-Sanchez, *Talanta* 89 (2012) 496–504.
- [24] A. Cozic, E. Viollier, J.-F. Chiffolleau, J.I. Knoery, E. Rozuel, *Estuaries Coasts* 31 (2008) 1063–1071.
- [25] J. Mullens, J. Yperman, R. Carleer, D. Franco, L.C. Van Poucke, J. Van der Biest, *Appl. Clay Sci.* 8 (1993) 91–99.
- [26] G. Barbarella, P. Dembech, A. Garbesi, A. Fava, *Org. Magn. Reson.* 8 (1976) 108–114.
- [27] G.P. Huffman, N. Shah, F.E. Huggins, L.M. Stock, K. Chatterjee, J.J. Kilbanell, M.-I.M. Chou, D.H. Buchanan, *Fuel* 74 (1995) 549–555.
- [28] I. Ciglenečki, B. Cosovic, *Mar. Chem.* 52 (1996) 87–97.
- [29] D.A. Nimick, C.H. Gammons, S.R. Parker, *Chem. Geol.* 283 (2011) 3–17.
- [30] B. Lourino-Cabana, G. Billon, A. Magnier, E. Prygiel, W. Baeyens, J. Prygiel, O. Mikkelsen, B. Ouddane, *J. Environ. Monit.* 13 (2011) 2124–2133.
- [31] P.-J. Superville, Y. Louis, G. Billon, J. Prygiel, D. Omanović, I. Pižeta, *Talanta* 87 (2011) 85–92.
- [32] J. Wang, *Electrochemical Sensor for Environmental Monitoring: A Review of Recent Technology*, USEPA.
- [33] T. Le Goff, J. Braven, L. Ebdon, D. Scholefield, *J. Environ. Monit.* 5 (2003) 353–358.
- [34] B.J. Seddon, Y. Shao, H.H. Girault, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2377–2386.
- [35] M.-L. Tercier-Waeber, T. Hezard, M. Masson, J. Schäfer, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7237–7244.
- [36] C. Braungardt, E.P. Achterberg, M. Nimmo, *Anal. Chim. Acta* 377 (1998) 205–215.
- [37] C. Locatelli, G. Torsi, *Environ. Monit. Assessment* 75 (2002) 281–292.
- [38] W. Siringkhwut, K. Grudpan, J. Jakmunee, *Talanta* 84 (2011) 1366–1373.
- [39] R.O. Kadara, J.D. Newman, I.E. Tothill, *Anal. Chim. Acta* 493 (2003) 95–104.
- [40] G.W. Luther, E. Tsamakis, *Mar. Chem.* 27 (1989) 165–177.
- [41] D. Omanović, M. Branica, *Croat. Chem. Acta* 71 (1998) 421–433.
- [42] T.F. Rozan, S.M. Theberge, G. Luther III, *Anal. Chim. Acta* 415 (2000) 175–184.
- [43] B. Lourino-Cabana, S. Iftekhar, G. Billon, O. Mikkelsen, B. Ouddane, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1898–1906.
- [44] D. Omanović, M. Branica, *J. Electroanal. Chem.* 543 (2003) 83–92.
- [45] I. Pižeta, G. Billon, D. Omanović, V. Cuculić, C. Garnier, J.C. Fischer, *Anal. Chim. Acta* 551 (2005) 65–72.
- [46] M. Scarpa, F. Momo, P. Viglino, F. Vianello, A. Rigo, *Biophys. Chem.* 60 (1996) 53–61.
- [47] B. Lourino-Cabana, L. Lesven, A. Charriau, G. Billon, B. Ouddane, A. Boughriet, *J. Hazardous Mater.* 186 (2011) 2129–2137.
- [48] F. Wang, A. Tessier, J. Buffle, *Limnol. Oceanogr.* 43 (1998) 1353–1361.
- [49] H. Troelsen, B.B. Jorgensen, *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 15 (1982) 255–266.
- [50] E.D. Burton, R.T. Bush, L.A. Sullivan, *Appl. Geochem.* 21 (2006) 1240–1247.
- [51] K. Mopper, D. Delmas, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2557–2560.

Annexe VI. Superville et al., 2014 : Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments.



Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments



Pierre-Jean Superville^a, Emilie Prygiel^a, Aurélie Magnier^{b,c}, Ludovic Lesven^a, Yue Gao^b, Willy Baeyens^b, Baghdad Ouddane^a, David Dumoulin^a, Gabriel Billon^{a,*}

^a Université Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR CNRS 8217, CNRS - Université Lille 1, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

^b Vrije Universiteit, Brussel (VUB), Laboratory of Analytical and Environmental Chemistry (ANCH), Brussels, Belgium

^c IRSTEA, UR MALY, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69626 Villeurbanne Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Transient phenomena could be detected by high-frequency on-line measurements.
- Boat traffic increases the electrolabile concentrations of Pb and Zn in the river.
- Increase of Pb and Zn levels was not due to benthic fluxes or pore water dilution.
- Release of Pb and Zn in the overlying water from AVS oxidation was discarded.
- Labile Pb and Zn concentrations in the river were controlled by sorption processes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2013

Received in revised form 3 October 2013

Accepted 7 October 2013

Available online xxxx

Editor: Christian EW Steinberg

Keywords:

Trace metals

Water

Sediment

Remobilization

Resuspension

Sorption

ABSTRACT

Sediments in the Deûle River (northern France) are severely polluted by metals in the vicinity of several metallurgical plants. The aim of this paper is to identify the role played by the recurrent resuspension of these polluted sediments by boat traffic on the dissolved Pb and Zn concentrations in the river. For that purpose, several high-frequency on-line monitoring campaigns were performed. Our results clearly suggest that the resuspension of sedimentary particles into the overlying water significantly increased the dissolved electrolabile Pb and Zn contents. This increase does not persist for a long time because at night and during weekends and holidays, when the boat traffic strongly slows down, Pb and Zn concentrations drop again quickly. Our data also indicate that the biological processes (such as photosynthetic and respiration activities), diffusive and benthic fluxes, as well as dilution of pore water into the overlying water during sediment remobilization do not contribute significantly to the sharp increase of dissolved Pb and Zn concentrations in the river during the day. The good correlation between turbidity and electrolabile metal concentration allows us to discard slow AVS (Acid Volatile Sulfides) oxidation as well. Desorption of metals from sediment particles was clearly the most relevant process, responsible for the increase of dissolved Pb and Zn concentrations in the water column.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Because of the high affinity between trace metals and particles, sediments behave as a sink for these contaminants, especially in river canals where flow is low. In sediments, the fate of trace metals is complex and depends on several physico-chemical and chemical parameters, such as the grain size of the particles, biodegradable organic matter input and content of sulphates (Durán et al., 2012; Eggleton and Thomas, 2004). In undisturbed sediments, reduction of iron and manganese (hydr)oxides and oxidation of organic matter by bacteria in the top one centimetre tend to dissolve trace metals

into the pore waters. Therefore, early diagenetic processes may result in the partial mobilization of trace metals that may diffuse back to the water column (Emerson and Hedges, 2003; Metzger et al., 2007). Conversely, the production of sulphides by sulphate reducing bacteria results in the precipitation of metals as discrete phases and/or solid solutions (Morse and Luther, 1999).

The effects of contaminated sediments on the overlying water quality have been extensively studied using several approaches. The easiest is probably to perform laboratory experiments by checking a mixture of water and sediments (Oursel et al., 2013; Simpson et al., 2000) or to measure fluxes at the water–sediment interface with DGT probes (Metzger et al., 2007; Pradit et al., 2013), microelectrodes (Luther et al., 1999a,b; Stockdale et al., 2009), or incubation chambers (Kalnejais et al., 2010). A more sophisticated one is to mimic the aquatic system and to set up microcosms, such as flumes, some of them having

* Corresponding author at: Université de Lille 1, Avenue Paul Langevin, Bât. C8, Bureau 211, 59655 Villeneuve d'Ascq, France. Tel.: +33 3 20 43 49 29; fax: +33 3 20 43 48 22.
E-mail address: gabriel.billon@univ-lille1.fr (G. Billon).

big sizes to better model the reality (Couceiro et al., 2009; Thompson et al., 2011). In the two latter cases, researchers are more or less able to control some specific parameters to simplify the evolution of the system and the repeatability of the experiments. Models of the processes that occur in the river can be very useful but should still be taken with care (Banks et al., 2012). The third way is to work *in situ* with benthic chambers, DGT probes and microelectrodes (Viollier et al., 2003). This approach is interesting but the deployment is laborious and sometimes, particularly in our case, impossible to set up because of the intense fluvial traffic during day time and the shallowness of the water column (maximum 3–4 m depth). Additionally, benthic chambers do not take into account the hydrodynamics of the river, and *in situ* detection of trace metals with microelectrodes at the water–sediment interface is not yet fully operational. As for DGT probes, the measurements are too integrative against time to monitor short term events.

Finally, the last approach is to monitor directly the concentrations of trace metals in the river water in order to understand the role played by resuspended sediments on these concentrations. In this case, sampling frequency is a paramount parameter to evidence exchanges between sediment and water. High frequency monitoring (at least 1 measurement per hour) has already permitted to better understand the dynamics of the nutritive salts (Gammons et al., 2011), phytoplanktonic activity (Volkmar et al., 2011), trace metal behaviour (Kay et al., 2011; Lourião-Cabana et al., 2011) and to show that the short term evolutions (for instance daily cycles) can be larger than seasonal changes (Nimick et al., 2003).

Sediments in rivers, crossing industrial areas where metallurgical factories are located, are generally severely polluted by trace metals such as lead, cadmium or zinc (e.g. Vdović et al., 2006). In these areas, dredging is problematic because disposal of the contaminated sludge is not allowed and the cost to treat it is very high. The authorities then prefer to limit further benthic pollutant fluxes in the rivers hoping that the currently new deposited sediment layer will be less polluted and will bury the historic metallic contamination. However, the fluvial traffic in some river canals is very active and should increase in the next ten years to limit road transport (European Commission, 2011). Thus, the bottom sediment is resuspended by the ship's propellers several times per day, because of the shallowness of the water in the canals, and introducing polluted sediments into the overlying water.

The objective of this work is to gain new insights on the effect of recurrent remobilizations of sediments contaminated by trace metals, especially lead and zinc, on the water quality of the Deûle River. For that purpose, one of the best suited methods is the use of high frequency on line monitoring since phenomena are transient at the scale of the day and these perturbations are not easy to simulate in the laboratory. We report here the main processes (dilution, dissolution/precipitation, sorption process...) controlling metal exchanges between water and sediment, the affect of remobilization events on suspended particle matter and dissolved species and the impact of sediment remobilization on the quality of the water column?

2. Experimental

2.1. Study site

The study site is the Deûle River, in northern France, a tributary of the Scheldt River via the Leie River. It is a 60 km long river (with an average flow of $8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ at Wambrechies) whose riverbank has been channelled to facilitate fluvial traffic. Barges are allowed to navigate only during the periods that the locks are operated, leading to important remobilization of sediments during the day and to particles' settlement at night. The samplings were performed near the city of Auby, close to three zinc smelting plants (one closed down, Metaleurop and two others still in activity, Umicore and Nyrstar). This site is thus characterized by a heavy historical metallic contamination of the soils and sediments.

2.2. Sediment and SPM (Suspended Particulate Matter) sampling and analysis

Several sediment sampling campaigns have been performed in the previous years, especially the campaigns on May 25th 2011 and May 24th 2012 are important for this work. Sediment cores were collected with 35 cm long Perspex tubes in the middle of the Deûle River with a small boat. Immediately after sampling, the cores were sliced every centimetre under nitrogen atmosphere in a glove box and put partly in plastic bags and partly in centrifuge tubes to further extract pore waters. Back to the laboratory, the sediment bags were frozen at -18°C prior to analyses.

A clean laboratory from the VUB was stationed at the former site of Metaleurop from April 15th to May 15th 2009. Eighty water samples were collected manually and treated immediately under clean conditions to recover the SPM by filtration.

2.2.1. Interstitial waters

Sediment slices were centrifuged for 30 min with a rotation speed of 2500 rpm. Supernatant anoxic pore waters were filtered under N_2 on $0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate filters (Alltech) and acidified with ultra-pure nitric acid. The Pb and Zn contents were then determined by ICP-MS (X Series Thermo Elemental). Calibration standards were made from 1000 mg L^{-1} standard solutions (Merck) carefully diluted in the range of concentrations present in the samples. An SLRS-4 certified water sample (NRC-CNRC) was included in each batch of samples for QA/QC. The recovery was better than 6% for Pb and Zn.

pH measurements in the interstitial water were performed directly in the sediment core with a combined glass electrode (Crison 52–21). The electrode was introduced in the sediment core through holes in the Perspex tube.

2.2.2. Sediment particles

In order to estimate the lability of Pb and Zn in sediments, sequential metal extractions have been carried out according to the method described by Rauret (1998) and completed for the residual fraction by Pueyo et al. (2008). Briefly, it consisted of 4 successive extraction steps performed on a wet sediment sub-sample with the following reagents: (i) acetic acid 0.11 M (*pro analysis*, Merck) under nitrogen to extract metals weakly adsorbed or present in carbonate minerals and labile sulphides; (ii) hydroxylammonium chloride 0.5 M (*pro analysis*, Merck) under nitrogen to solubilize metals associated with oxides and the remaining volatile sulphides; (iii) hydrogen peroxide 8.8 M (Merck) at 85°C followed by ammonium acetate 1 M (*pro analysis*, Merck) to oxidize organic matter and pyritic compounds and (iv) fluorhydric acid 40% (*Suprapur*, Merck) and aqua regia to recover metals initially present in the refractory minerals (like clays, silicates, refractory oxides, etc.). The extraction procedure was validated using the certified sediment BCR601 (Institute for Reference Materials and Measurements). We found that the recovery for each step was better than 89% for Pb and 90% for Zn. A total extraction [step (iv)] was also made on a dried sediment sub-sample. The extracted metals were subsequently analysed by ICP-AES (Varian Vista, axial view). Calibration solutions were prepared for each of the extraction steps using the same reagents as for the samples (including also some major elements like Ca in the acetic acid solution) to take matrix effects into account.

2.3. Particles analysis

During the campaign of spring 2009, water samples were collected daily (at least 3 times a day including night periods) by a sampling system installed inside the clean container in 1 L acid cleaned polyethylene bottles. River samples were then filtrated in the clean container on $0.45 \mu\text{m}$ pre-weighted cellulose acetate filters (Millipore) with a peristaltic pump; the filters were put in Petri boxes and dried in a laminar flow hood. Afterwards, these filters were transferred to Teflon

vials and digested with aqua regia in an oven at 60 °C overnight. The resulting solutions were diluted with a known volume of ultra pure water (Milli-Q) and kept at 4 °C until analysis by HR-ICP-MS (Thermo Finnigan Element II). In each batch of samples operational blanks and reference materials were also analyzed for QA/QC purposes. An operational blank was a blank filter treated in the same way as the samples and the reference material was a river clay sediment (LGC6139). The overall standard deviation on the reference material measurements was $\pm 10\%$.

2.4. Automatic Trace Metal Monitoring System

The Automatic Trace Metal Monitoring System (ATMS) used in this study is a modification of the one developed by Lourião-Cabana et al. (2011, 2010). The whole system has been already thoroughly described by Superville et al. (2011). Briefly, it consisted of a flow-through, three-way voltammetric cell with the water samples supplied and discarded by on-line peristaltic pumps. Three electrodes, a HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode) working electrode, a platinum rod counter electrode and a Ag/AgCl/KCl (3 M) reference electrode were used. Additionally, three embedded automatic micro-burettes allowed making precise addition of 5 to 500 μL . For this study, 2 solutions are used: (i) 10% HNO_3 solution to acidify the sample to $\text{pH} = 2$ and (ii) 5 M $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ solution to adjust the pH back to 4. The ATMS is then able to measure: (i) the electrolabile fraction (ELF) of Zn and Pb at natural pH; (ii) the acid leachable fraction (AcF) of Pb at pH 2; and (iii) the AcF of Zn at pH 4. The complete cycle can be repeated every 90 min. Calibrations were performed by addition of diluted 1000 mg L^{-1} standard solution (Merck) to UV digested water samples for ELF and to acidified water samples for AcF. Along with the metal detection, other probes have been used on line: the TSS portable turbidimeter (Hach Lange) with the LXG321.99.00001 probe, the 197i multimeter (WTW) with the TA 197 OXI probe for oxygen measurements and the 350i multimeter (WTW) with the TetraCon 325 probe for conductivity and the Crison 52–21 pH electrode. The whole system has been deployed on the Deûle River for 5 surveys, from 14/01/11 to 29/01/11, from 05/04/11 to 11/04/11, from 07/07/11 to 16/07/11, from 23/11/11 to 03/12/11 and from 27/04/12 to 08/05/12.

2.5. DGT probes

DGT-Chelex probes were inserted on April 4th 2012, *in situ*, in the Deûle sediment during an exposition time of 24 h, using a homemade deployment system from the river bank. Preparation of DGT-Chelex probes has been detailed previously according to the protocol from Lancaster (www.dgtresearch.com) (Gao et al., 2009; Lesven et al., 2008; Zhang and Davison, 1995). Before deployment, DGT probes were de-oxygenated by immersing them for 24 h in a container with metal free (using Chelex 100) NaCl (0.01 M) solution. After deployment, the probes were rinsed quickly with ultra pure water and put in a humidified plastic box. In the laboratory, the Chelex-resin gel was cut into 5-mm intervals using a Plexiglas gel cutter. Each gel slice was then eluted in a 1 M HNO_3 solution and diluted for analysis by ICP-MS.

Metal concentrations in pore waters have been calculated from the mass accumulated by the DGT and assuming that the capacity of the solid phase to resupply the pore water is large (Zhang et al., 2001). This assumption is justified in the paper previously published by Leermakers et al. (2005): two DGT probes with two different thicknesses of diffusive gels were deployed simultaneously during 24. Concentration calculations yield quite similar results, especially for Pb, Cu, Cd and Zn in a river canal located in northern France. In these steady state conditions (fully sustained uptake), the porosity of the sediment has not to be taken into account in the calculations.

3. Results

3.1. Suspended material

In spring 2009, particulate metal concentrations varied between 117 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ and 644 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ for Pb and between 1.58 mmol kg^{-1} and 6.92 mmol kg^{-1} for Zn (Fig. 1). These concentrations appear to be highly variable and no daily cycle could be noticed for any of the metals. A correlation matrix has been computed and Spearman correlation coefficient ($R_{\text{critical}} = 0.22$) shows that the main factor influencing particulate metal behaviour in the Deûle River was turbidity ($R = 0.62$).

3.2. Metal distribution in sediments

Fig. 2 shows pore water profiles of Pb and Zn after centrifugation and filtration (total dissolved metal concentrations) and those assessed by DGT probes (representative of the labile concentration). The average labile fraction is 33% for Zn, with values ranging between 25% and 41%. The labile fraction of Pb is less significant and around 2%.

The pH profile in the interstitial water (Fig. 2) exhibits acidification in the first 3 cm of the sediment (down to $\text{pH} = 6.0$) but beneath this layer the pH returns to the value found in the overlying waters (8.1).

Sequential extraction results are displayed in Table 1. The total concentrations of Pb and Zn were very high (average 5.0 mmol kg^{-1} and 55 mmol kg^{-1} , respectively) but only a small percentage was present in the exchangeable and carbonate fractions. This fraction is higher in the case of Zn, as has been pointed out in previous studies due to its higher lability (Magnier et al., 2011). In terms of concentrations, it also means that around 77.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ of Pb and 1.7 mmol kg^{-1} of Zn are easily available to exchange with the liquid phase. Pb is predominantly present in the second fraction, probably as labile sulphides, whereas the highest percentage of Zn is noted in the fraction 3, probably associated with more refractory sulphides, for instance as ore particles directly introduced in the river during their transport and delivery to the smelters. A significant more labile ZnS fraction (approximately 20%) is still associated to the second, sequential extraction fraction.

3.3. Water column monitoring

Fig. 3 shows the profiles of dissolved oxygen, pH and turbidity, ELF and AcF of Pb and Zn for the period July 7th to 16th 2011. Oxygen concentrations range between 6.6 mg L^{-1} and 9.7 mg L^{-1} with a global decreasing trend at the end of the monitoring period. Daily cycles are clearly evidenced with an amplitude around 0.5–1 mg L^{-1} . Because of data transfer problems some of the pH values were lost but the remaining data indicate that pH was basic and in the range of 8.2 to

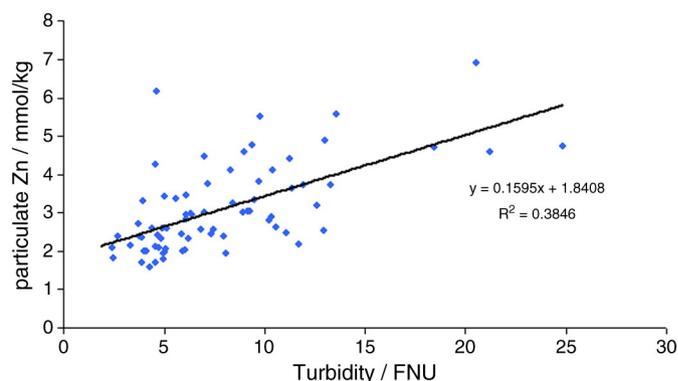


Fig. 1. Distribution of Zn particulate concentration as a function of turbidity in spring 2009.

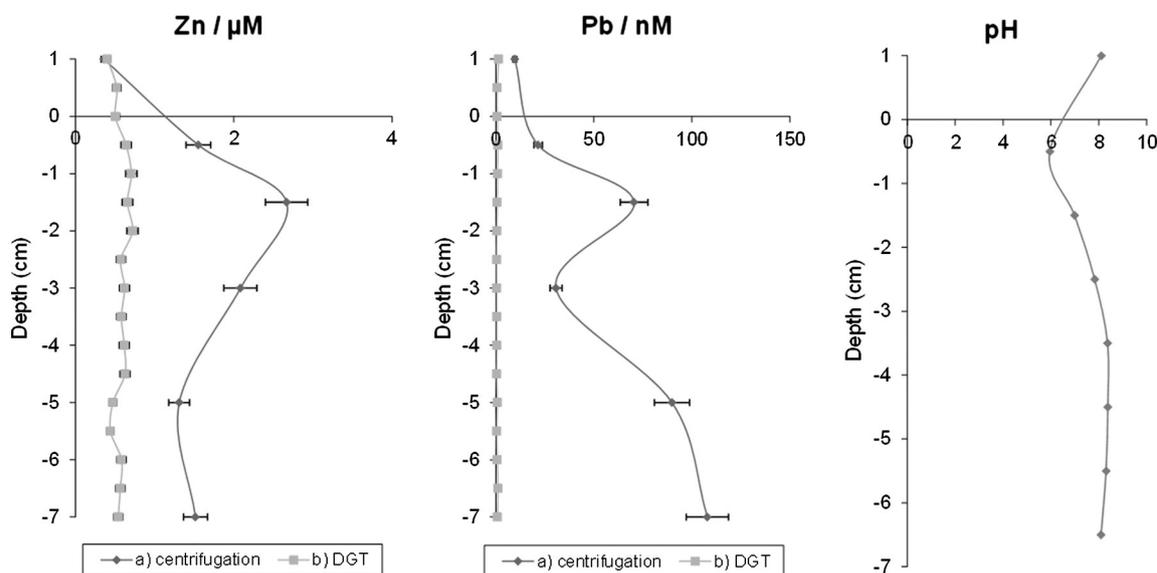


Fig. 2. pH and Pb and Zn concentration profiles in pore waters assessed in spring 2012 after a) sediment sampling, centrifugation and filtration and b) passive sampling with Chelex-DGT.

8.55. Turbidity values exhibit a background level at around 15 FNU with maximal values up to 30 FNU, depending on the fluvial traffic during daytime.

Pb and Zn electrolabile concentrations were recorded without addition of reagents. The average concentrations were 8.65 nM for Pb and 99.9 nM for Zn, but several maxima exceeded 11 nM for Pb and 120 nM for Zn. When acidified, metals initially associated with organic matter and colloids but also weakly adsorbed onto particles were also determined by the voltammetric method. In general, the concentrations were higher for both metals with average values of 64 nM and 404 nM for Pb and Zn, respectively. The average electrolabile ratio (EIF / AcF) were rather different for both metals with 27% for Zn and 14% for Pb. Daily variations were clearly recorded and presented hereafter.

The data displayed in Fig. 3, can be separated in 2 distinct periods:

- July 7–13th and 15–16th: This period is characterised by daily fluvial traffic and remobilization. Similar observations were made during other monitoring surveys (data not shown), even though the concentration ranges can differ according to the season. Dissolved oxygen and pH were increased during the day and decreased at night due to biological activity. Turbidity and trace metals also show maximum values during the day.
- From July 13th evening to July 15th morning: July 14th being a holiday, almost no boat traffic occurred and sediment remobilization was strongly reduced. Turbidity values were low during the day as well, along with AcF of Pb and Zn. No peak values of the EIF of the metals were detected during these days. As soon as traffic started again, the previous behaviour was observed again.

Fig. 4 shows the variations of the EIF of Pb through all the monitoring surveys carried out in 2011 and 2012. It can be noted that the short-time variations are of the same order of magnitude as that of seasonal evolution.

Table 1
Sequential extraction fractions in the first cm of sediments sampled on May 25th 2011.

	Pb/%	Zn/%
Fraction 1	5	10
Fraction 2	66	18
Fraction 3	10	63
Fraction 4	20	8

Correlation coefficients for some of the measured voltammetric parameters have been calculated (Pearson; $R_{\text{critical}} = 0.17$). A strong correlation was found between turbidity and AcF of metals ($R = 0.73$ and 0.77 with Pb and Zn respectively). The EIF of metals was also well correlated with their respective AcF (Pb: $R = 0.58$; Zn: $R = 0.30$).

4. Discussion

The electrolabile metal fractions recorded with the ATMS show an increase during day-time (July 7th to July 13th 2011) (Fig. 3). This behaviour was confirmed by several other surveys. This concentration increase is quite significant and is in the same range as that of annual variations (Fig. 4). Based this study, several hypotheses are being reviewed in order to determine the most relevant processes explaining the observed metal concentration variations.

4.1. Anthropogenic input

The Umicore/Nyrstar smelting plants are a potential source of trace metals since their water treatment plants regularly discharge during the day. However, the daily fluxes of contaminants discharged in the Deûle River, based on their declarations to the authorities, did not correlate with the values recorded with the ATMS (data not shown). For example, a rather important discharge had been declared on July 14th (50 and 480 g of Pb and Zn, respectively) but no increase of the EIF was detected that day. Hence, anthropogenic inputs in this aquatic system are only considered as an historical source of pollution, present in the sediments, but not as a current factor of concentration variations.

4.2. Benthic fluxes at the water/sediment interface

The release of trace metals by benthic fluxes was estimated by Lourião-Cabana et al. (2012). According to this study, the exchange of dissolved Zn at the water sediment interface does not account for more than $168 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ or an increase of 0.67 nM of Zn over 12 h in a 3 m deep river. As this concentration increase is negligible compared to the observed increase, it is obvious that benthic fluxes may not be a significant factor impacting on the studied aquatic system.

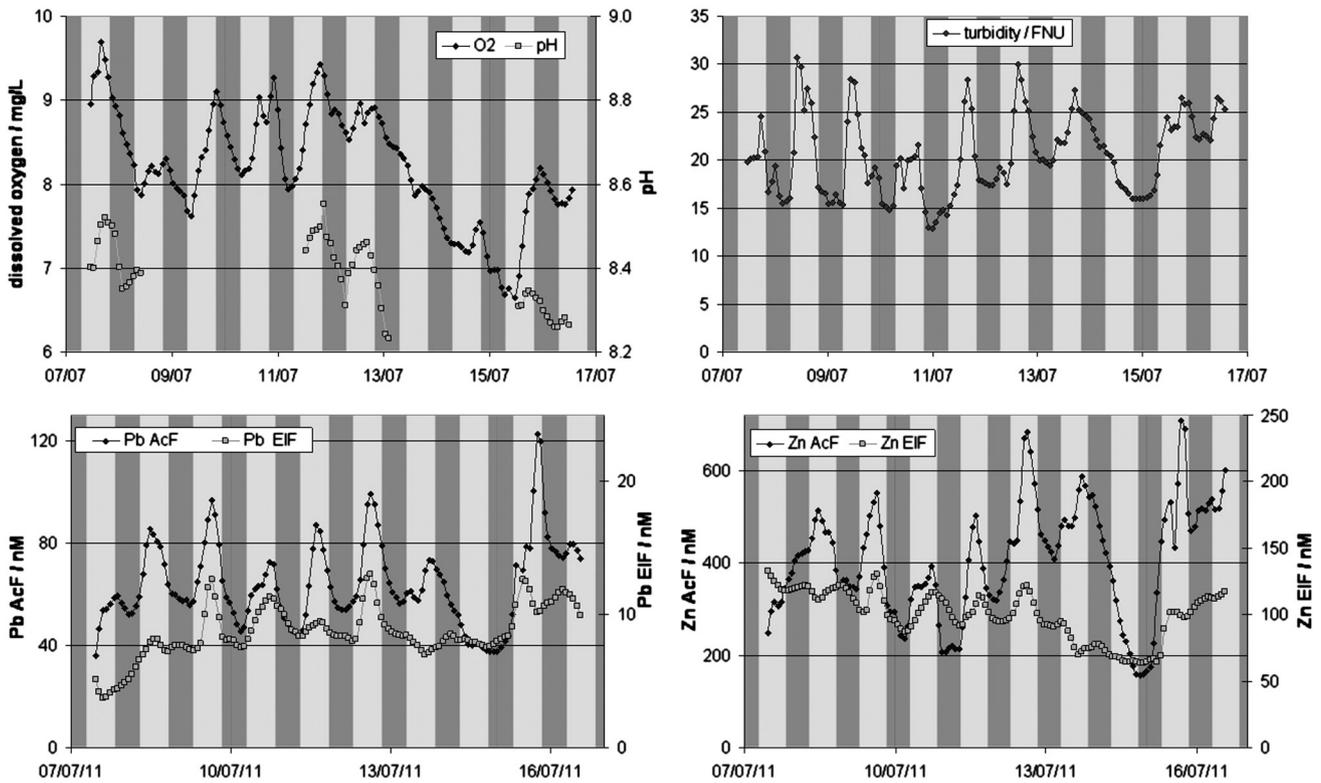


Fig. 3. a) dissolved oxygen concentration (mg L^{-1}) and pH; b) turbidity (FNU); c) EIF and AcF of Pb (nM) and d) EIF and AcF of Zn (nM). Campaign from July 7th to 16th 2011.

4.3. Biological diel cycles

Natural daily cycles of trace metals have now been reported (Bourg and Bertin, 1996; Nimick et al., 2003, 2011). Briefly, the alternation between respiration and photosynthesis leads to well correlated daily cycles of dissolved oxygen and dissolved inorganic carbon (DIC). This DIC originates from respiration at night and acidifies the water through the formation of carbonic acid. Thus, both dissolved oxygen concentrations and pH increase during the day and conversely decrease during the night. Variations in pH are known to play an important role on desorption/adsorption and decomplexation/complexation processes of trace metals. Usually, in natural systems, an increase of dissolved metal concentrations is observed during the night when pH values are the lowest. The cycles for pH and dissolved oxygen recorded in the Deûle River seem to fit the classical pathway (Bourg and Bertin, 1996;

Nimick et al., 2011). However, except for one campaign where an important algae bloom has been observed (Louriño-Cabana et al., 2011), the recorded variations of dissolved electrolabile metals are rather opposed in phase with what is expected. Therefore, biologically induced cycles are, most of the time, not the controlling factors for trace metal variations in this river.

4.4. Sediment remobilization events

The inputs of atmospheric and terrigenous particles coupled with a low water flow result in an important sedimentation rate all along the Deûle River. Boat traffic, at water depth <4 m, induces recurrent sediment remobilization several times per day. As the river flow is controlled by numerous water locks that are closed at night and during weekends and holidays, turbidity falls down to minimum values in

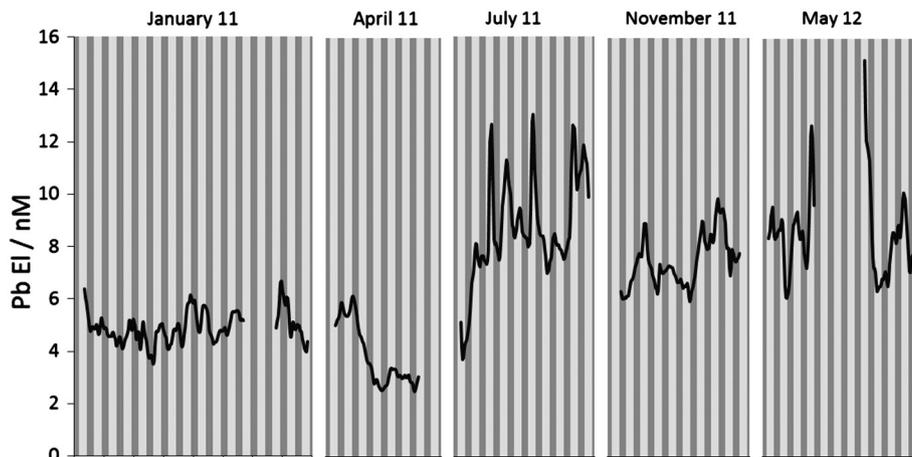


Fig. 4. Variations of the EIF of Pb recorded during all the monitoring surveys.

these periods (approximately 15 FNU). The metal concentrations in the suspended matter at minimum turbidity, thus from upstream and not from remobilization, are lower than those measured in the surface sediments — they are still highly polluted due to frequent and massive historical anthropogenic inputs. Hence, the metal concentrations in the suspended particles tend to increase with increasing turbidity. For instance in the past, small fractions of Pb and Zn sulphide ores entered the river during ore unloading from the barges, an activity that lasted for many decades. Therefore the contamination in these sediments is not homogeneous and the light, fine fraction (including organic matter, clay and carbonate minerals) appears less contaminated than heavier minerals like sulphides. Lesven et al. (2010) identified by density separation compounds of high density such as galena (PbS), sphalerite (ZnS) and pyrite in the Deûle rivers sediments. Thus, in our system, during weak remobilization events (<3FNU), increase of trace metal concentrations in the particles is moderate but when the remobilization becomes important (between 3 and 10 FNU), the surface sediment introduces more contaminated particles of low and high density into the water column for a short-time period. This behaviour clearly demonstrates that the enrichment of metals in the suspended particulate matter occurs during boat traffic and that it may have a negative impact on the water quality, as discussed hereafter.

During the automatic monitoring survey, the increase of sediment particle concentrations in the water column, the turbidity, is associated with an increase of Pb and Zn AcF. It generally starts early in the morning around 7 A.M., 1 h after the water locks open. After a peak in the middle of the day, particle density starts to decrease again during the afternoon and at night. In the morning a concomitant increase of Pb and Zn EIF is observed with no significant delay indicating a fast kinetic release of Pb and Zn from the particles (correlation coefficient between EIF and AcF is 0.58 and 0.30 for Pb and Zn, respectively).

As the adsorption constants of Zn onto carbonates and iron oxides at pH around 8 are lower than those of Pb (Stumm and Morgan, 1996), the release of Zn into the water column should be more important than that of Pb for a same initial adsorbed quantity. Moreover, by using a chemical equilibrium model, it has been proved that Zn is less strongly bound to organic matter than Pb (Charriau et al., 2011), indicating that the electrolabile fraction of Zn was higher than that of Pb for the same total concentration. This result was also in agreement with the deployment of Chelex-DGT in the Deûle River that revealed a higher lability of Zn compared to Pb (Magnier et al., 2011).

In anoxic sediments, metals like Co, Ni, Cu or Hg can be found associated with various FeS precipitates, but Pb and Zn are directly precipitated by sulphides (Morse and Luther, 1999). Thus, the quick reoxidation of FeS in the presence of oxygen (less than a few hours) should not lead to a significant release of adsorbed or co-precipitated Pb and Zn.

PbS and ZnS belong to the Acid Volatile Sulfides (AVS) fractions and are quantitatively dissolved in 1 M HCl solution. However, they are much more stable than FeS. For short term remobilization events (corresponding to a time scale of 24 h), Simpson et al. (2000) clearly pointed out that PbS and ZnS initially present in anoxic sediments were not re-oxidized. As the resuspension events occur daily 30 times in average and slow oxidation of PbS and ZnS may last several weeks or months it is obvious that the time windows of both processes do not match and do not permit to explain the quick dissolution of lead and zinc in a few hours as observed in the Deûle river.

Increase of the easily exchangeable trace metal fraction is most probably provided by the biodegradation process of the organic matter (that owns high complexing capacities towards metals) just below the water–sediment interface and the reduction of iron and manganese hydroxides: in both cases the associated trace metals can get weakly bound with other phases like carbonates or clays (Stumm and Morgan, 1996). Indeed, the results of sequential extraction show that a significant part of the particulate metals is easily exchangeable (5% and 10% of total Pb and Zn respectively, Table 1). The solubilisation of

this fraction from a 1 cm sediment layer would lead to an increase of 61.9 nM and 1360 nM of Pb and Zn, respectively, in the water column. About 5% of this exchangeable metal desorption would then be enough to explain the daily concentration peaks.

The colloidal fraction is considered as part of the dissolved fraction (<0.45 µm) but metals present in these small particles are not electroactive (Muller, 1999). In the same way, several metals (Me) are able to form MeS clusters and nanoparticles that correspond to only a very limited number of ions. These species are also not electroactive in anodic stripping voltammetry (Luther et al., 1999a,b).

Therefore, the dissolution of electrolabile Pb and Zn during daytime is probably due to fast desorption processes occurring at the surfaces of clays, (hydr)oxides and carbonates particles and colloids. Several types of desorptions may occur from particle surface with various kinetic rates (Ho et al., 2012). Metals can desorb quickly as soon as the suspended particles are introduced in the water column, or more slowly, depending on: (i) the temperature; (ii) the nature of the particle-Me binding (e.g. univalent or divalent); (iii) the concentration of Me in the overlying water; (iv) the competitive species in the solution (for instance H⁺, Ca²⁺ or Mg²⁺) and (v) the ligands that tend to displace the equilibrium towards dissolution. The slightly more acidic pH in the superficial sediment (pH ~ 6) compared to the water column (pH ~ 8.1) normally act against desorption. pH should thus not be the driving force of metal desorption.

All these desorption processes may be limited in time because of subsequent re-adsorption and/or precipitation reactions, for instance on freshly precipitated iron and manganese hydroxides. Thus, at night, the near absence of desorption from sedimentary particles and the ongoing interaction with freshly precipitated oxides should explain the diminution of the EIF metal concentration. Complexation of the EIF by organic matter desorbed from resuspended particles, mainly Mn and Fe oxides, has also been considered. However, literature shows that adsorbed NOM is difficult to desorb due to a hysteresis in the adsorption/desorption process at a given pH and ionic composition (Gu et al., 1994).

Increase of metal concentration in the water column might also be due to direct dilution of the pore water since Zn and Pb concentrations are released in the upper sediment layer due to early diagenetic degradation of organic matter and reduction of iron and manganese oxides. On the basis of three pore water analyses of 0–1 cm depth, the maximum values obtained were 21.5 nM and 1.4 µM of Pb and Zn, respectively. Considering that: (i) about 1 cm of sediment was at the very most amount resuspended in the water column, (ii) the water column was minimum 3 m deep; (iii) water percentage in the 1st centimetre of the sediment is around 75% and; (iv) Pb and Zn have a conservative behaviour, the very maximum input of Pb and Zn should be 0.054 nM and 3.3 nM, respectively. Since the electrolabile fraction of metals is increasing during the day, the same calculations have been done with “labile” metal concentrations measured with DGTs: a maximal input would then be 2 pM and 1.3 nM for Pb and Zn, respectively. As the fraction measured by DGT is even greater than the voltammetric-detected one (Sigg et al., 2006), the interstitial water dilution is not of great importance on the enrichment of dissolved metals in the Deûle River.

4.5. Focus on July 14th 2011

Overall, confirmation of the key role played by the resuspended sediments on dissolved metals in the Deûle River during the day was strengthened with the data recorded with the ATMS on July 14th 2011, a holiday in France. It is then possible to examine the variations of the system without any strong remobilization of the sediment. The turbidity was indeed decreased from July 13th evening to July 15th morning along with the AcF of Zn and Pb.

According to what is expected from previous discussions, no increase during the day is recorded for the EIF of Zn and Pb, confirming

benthic fluxes and biological diel cycles are not involved in the daytime peaks. However, small increases of the EIFs in the nights of the 13th and 14th demonstrate the underlying role of the biological cycle, and particularly the pH variations, as described before, even though their amplitude seems small compared to the peaks usually observed during the other days.

5. Conclusion

An experimental approach combining in situ, on line and off line measurements was used in this study to better understand the role of resuspended polluted sediments on the water quality of the Deûle River. It is clear that on line high frequency measurements have permitted to better understand the fate of trace metals in the Deûle River, although some additional experiments need to be carried out to discriminate between sorption and precipitation/dissolutions reactions. The most interesting point is that field measurements have probably contributed more to the explanation of the fate of Pb and Zn in the river than laboratory experiments (particularly reactor experiments of the mixing of water and sediment).

The main highlights of this work are:

- Boat traffic during the day results in recurrent remobilization of contaminated sediments that increase the electrolabile dissolved concentrations of Pb and Zn in the river;
- During the night, weekends and holidays (when there is almost no boat traffic), trace metal concentrations drop quickly again to the background level;
- The increase of Pb and Zn concentrations during the day is related to dissolution/desorption processes from resuspended sediment particles;
- Diffusive and benthic fluxes as well as dilution of pore waters are not responsible for the rapid increase in Pb and Zn concentrations that are observed during boat traffic.

Intensification of boat traffic during the day and the introduction of traffic during the night will most probably increase the dissolved trace metal concentrations in the water if the historical pollution accumulated in the sediments is not previously removed by dredging. However, the long term evolution of the water system is difficult to predict without additional studies, because the permanent increase of the turbidity will impact other parameters and processes, particularly the oxygenation of the surface sediments. The relation between the biological activity and the magnification, mitigation or reverse of the dissolved pollutant burden in the water column is actually carried out on a seasonal basis.

Acknowledgments

The work is partly funded by the "Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)", the Region Nord-Pas-de-Calais, and "Voies Navigables de France". The technical help of Michel Arold and Giovanni Lamonica (AEAP), Christine Grare and Romain Descamps (University of Lille 1) were also appreciated. Valuable discussions with M. Jean Prygiel (AEAP) have permitted to enhance the quality of this work.

References

- Banks JL, Ross DJ, Keough MJ, Eyre BD, Macleod CK. Measuring hypoxia induced metal release from highly contaminated estuarine sediments during a 40 day laboratory incubation experiment. *Sci Total Environ* 2012;420:229–37.
- Bourg ACM, Bertin C. Diurnal variations in the water chemistry of a river contaminated by heavy metals—natural biological cycling and anthropic influence. *Water Air Soil Pollut* 1996;86:101–16.
- Charriau A, Lesven L, Gao Y, Leermakers M, Baeyens W, Ouddane B, et al. Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. *Appl Geochem* 2011;26:80–90.
- Couceiro F, Rauen W, Millward GE, Lin B, Turner A, Falconer R. Transport and reactivity of nickel in estuarine sediments: results from a high capacity flume. *Mar Chem* 2009;117:71–6.
- Durán I, Sánchez-Marín P, Beiras R. Dependence of Cu, Pb and Zn remobilization on physicochemical properties of marine sediments. *Mar Environ Res* 2012;77:43–9.
- Eggleton J, Thomas KV. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ Int* 2004;30:973–80.
- Emerson S, Hedges J. Sediment diagenesis and benthic flux. In: Heinrich DH, Karl KT, editors. *The Oceans and Marine Geochemistry*, 6. 2003. p. 293–319. [Elsevier Ltd., Pergamon, Oxford].
- European Commission. Roadmap to a single European transport area – towards a competitive and resource efficient transport, system; 2011 [COM/2011/0144].
- Gammons CH, Babcock JN, Parker SR, Poulson SR. Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage. *Chem Geol* 2011;283:44–55.
- Gao Y, Lesven L, Gillan D, Sabbe K, Billon G, De Galan S, et al. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast. *Mar Chem* 2009;117:88–96.
- Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy JF. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ Sci Technol* 1994;28:38–46.
- Ho HH, Swennen R, Cappuyns V, Vassilieva E, Van Gerven T, Tran TV. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Sci Total Environ* 2012;435–436:487–98.
- Kalnejais LH, Martin WR, Bothner MH. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Mar Chem* 2010;121:224–35.
- Kay RT, Groschen GE, Cygan G, Duprè DH. Diel cycles in dissolved barium, lead, iron, vanadium, and nitrite in a stream draining a former zinc smelter site near Hegeler, Illinois. *Chem Geol* 2011;283:99–108.
- Leermakers M, Gao Y, Gabelle C, Lojen S, Ouddane B, Wartel M, et al. Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (Diffusive Equilibrium in Thin Films) and DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) techniques. *Water Air Soil Pollut* 2005;166:265–86.
- Lesven L, Gao Y, Leermakers M, Ouddane B, Fischer JC, et al. Early diagenetic processes aspects controlling the mobility of dissolved trace metals in three riverine sediment columns. *Sci Total Environ* 2008;407:447–59.
- Lesven L, Louriño-Cabana B, Billon G, Proix N, Recourt P, Ouddane B, et al. On metal diagenesis in contaminated sediments of Deûle river (northern France). *Appl Geochem* 2010;25(9):1661–1373.
- Louriño-Cabana B, Iftekhhar S, Billon G, Mikkelsen O, Ouddane B. Automatic trace metal monitoring station use for early warning and short term events in polluted rivers: application to streams loaded by mining tailing. *J Environ Monit* 2010;12:1898–906.
- Louriño-Cabana B, Billon G, Magnier A, Prygiel E, Baeyens W, Prygiel J, et al. Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deule river (northern France). *J Environ Monit* 2011;13:2124–33.
- Louriño-Cabana B, Lesven L, Billon G, Denis L, Ouddane B, Boughriet A. Benthic exchange of sedimentary metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in the Deûle River (Northern France). *Environ Chem* 2012;9:485–94.
- Luther G, Reimers C, Nuzzio D, Lovallo D. In situ measurement of porewater: sub-millimeter resolutions of dissolved elements. *Sea Technol* 1999a;40:10–6.
- Luther III GW, Theberge SM, Rickard DT. Evidence for aqueous clusters as intermediates during zinc sulfide formation. *Geochim Cosmochim Acta* 1999b;63:3159–69.
- Magnier A, Billon G, Louis Y, Baeyens W, Elskens M. On the lability of dissolved Cu, Pb and Zn in freshwater: Optimization and application to the Deûle (France). *Talanta* 2011;86:91–8.
- Metzger E, Simonucci C, Viollier E, Sarazin G, Prévot F, Elbaz-Poulichet F, et al. Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. *Estuar Coast Shelf Sci* 2007;72:497–510.
- Morse JW, Luther III GW. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 1999;63:3373–8.
- Muller FoLL. Evaluation of the effects of natural dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep Scotland. *Mar Chem* 1999;67:43–60.
- Nimick DA, Gammons DH, Cleasby TE, Madison JP, Skaar D, Brick CM. Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: occurrence and possible causes. *Water Resour Res* 2003;39:1247.
- Nimick DA, Gammons CH, Parker SR. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: a review. *Chem Geol* 2011;283:3–17.
- Oursel B, Garnier C, Durrieu G, Mounier S, Omaniou G, Lucas Y. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Mar Pollut Bull* 2013;69:137–49.
- Pradit S, Gao Y, Faiboon A, Galan S, Baeyens W, Leermakers M. Application of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques in the study of the mobility of sediment-bound metals in the outer section of Songkhla Lake, Southern Thailand. *Environ Monit Assess* 2013;185:4207–20.
- Pueyo M, Mateu J, Rigol A, Vidal M, López-Sánchez JF, Rauret G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environ Pollut* 2008;152:330–41.
- Rauret G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 1998;46:449–55.
- Sigg L, Black F, Buffle J, Cao J, Cleven R, Davison W, et al. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environ Sci Technol* 2006;40:1934–41.
- Simpson SL, Apte SC, Batley GE. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environ Sci Tech* 2000;34:4533–7.

- Stockdale A, Davison W, Zhang H. Micro-scale biogeochemical heterogeneity in sediments: a review of available technology and observed evidence. *Earth-Sci Rev* 2009;92:81–97.
- Stumm W, Morgan JJ. *Aquatic chemistry*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience Publication; 1996.
- Superville P-J, Louis Y, Billon G, Prygiel J, Omanović D, Pižeta I. An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters. *Talanta* 2011;87:85–92.
- Thompson CEL, Couceiro F, Fones GR, Helsby R, Amos CL, Black K, et al. In situ flume measurements of resuspension in the North Sea. *Estuar Coast Shelf Sci* 2011;94:77–88.
- Vdović N, Billon G, Gabelle C, Potdevin J-L. Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: The canal of the Deûle River, northern France). *Environ Pollut* 2006;141:359–69.
- Viollier E, Rabouille C, Apitz SE, Breuer E, Chaillou G, Dedieu K, et al. Benthic biogeochemistry: state of the art technologies and guidelines for the future of in situ survey. *J Exp Mar Biol Ecol* 2003;285–286:5–31.
- Volkmar EC, Henson SS, Dahlgren RA, O'Geen AT, Van Nieuwenhuysse EE. Diel patterns of algae and water quality constituents in the San Joaquin River, California, USA. *Chem Geol* 2011;283:56–67.
- Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal Chem* 1995;67:3391–400.
- Zhang H, Zhao FJ, Sun B, Davison W, McGrath SP. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ Sci Tech* 2001;35:2602–7.