



Ifremer



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**
Spécialité **CHIMIE**

par

Catherine DANGE



**ETUDE DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES EN MILIEU
ESTUARIEN : APPROCHE EXPERIMENTALE ET MODELISATION**

*Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les
estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône)*



Soutenue le 27 juin 2002 devant la commission d'examen composée de

Messieurs	DUMONCEAU Jacques	Professeur Univ. Reims	Président
	GARNIER Jean-Marie	Chargé de Recherche CNRS	Rapporteur
	SANCHEZ-CABEZA J.-A.	Professeur Univ. Barcelone	Rapporteur
	APLINCOURT Michel	Professeur Univ. Reims	
	GERARD Christian	Maître de conférences Univ. Reims	Directeur de thèse
	GONZALEZ Jean-Louis	Chercheur I FREMER	
Madame	CHARMASSON Sabine	Chargée de Recherche I RSN	Membre invité



THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

pour obtenir le grade de **DOCTEUR**
Spécialité **CHIMIE**

par

Catherine DANGE



**ETUDE DU COMPORTEMENT DES ELEMENTS TRACES EN MILIEU
ESTUARIEN : APPROCHE EXPERIMENTALE ET MODELISATION**

**Application à l'étude de la spéciation de Cd, Co et Cs dans les
estuaires majeurs français (Seine, Loire, Gironde, Rhône)**



Soutenue le 27 juin 2002 devant la commission d'examen composée de

Messieurs	DUMONCEAU Jacques	Professeur Univ. Reims	Président
	GARNIER Jean-Marie	Chargé de Recherche CNRS	Rapporteur
	SANCHEZ-CABEZA J.-A.	Professeur Univ. Barcelone	Rapporteur
	APLINCOURT Michel	Professeur Univ. Reims	
	GERARD Christian	Maître de conférences Univ. Reims	Directeur de thèse
	GONZALEZ Jean-Louis	Chercheur I FREMER	
Madame	CHARMASSON Sabine	Chargée de Recherche I RSN	Membre invité

AVANT-PROPOS

Ce mémoire est le résultat d'un travail cofinancé par l'IFREMER et l'IPSN (devenu IRSN). Je remercie ces deux instituts d'avoir soutenu financièrement ce projet et de m'avoir accordé une bourse de recherche. Je remercie également le GRECI (Groupe de Recherche en Chimie Inorganique) de l'UFR Sciences Exactes et Naturelles de l'Université de Reims, dirigé par Monsieur Michel APLINCOURT à qui j'exprime ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné et pour sa contribution à cette thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Louis GONZALEZ et Madame Sabine CHARMASSON de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs, à savoir le Département des Polluants Chimiques de l'IFREMER et le Laboratoire d'Etudes Radioécologiques Continentales et de la Méditerranée (LERCM) de l'IPSN de Toulon/La Seyne, et de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail. En m'accueillant dans leurs équipes, Jean-Louis et Sabine m'ont permis de vivre une expérience scientifique intéressante et de me familiariser avec la biogéochimie estuarienne et marine. Je tiens spécialement à remercier Jean-Louis de m'avoir initiée au travail en mer et de m'avoir encadrée lors des campagnes océanographiques effectuées dans les estuaires de la façade Atlantique. La fameuse tempête du 13 janvier 1998 que nous avons "essuyée" ensemble dans le golfe de Gascogne restera pour moi l'un des souvenirs forts de ma thèse et de mes premières armes de marin. Pour tous les conseils qu'il m'a prodigués lors de nos missions en mer et pour m'avoir formée à la manipulation des traceurs radioactifs, je le remercie vivement. Je le remercie également pour la grande liberté qu'il m'a laissée tout au long de ces années, tout en guidant ce travail. Enfin, je tiens à le remercier pour les conditions idéales de travail dont j'ai pu bénéficier au sein du Département des Polluants Chimiques.

A l'occasion des campagnes en mer auxquelles j'ai participé, il m'a été donné de travailler avec l'équipe des chimistes du Département des Polluants Chimiques de l'IFREMER de Nantes. Je veux parler de Mademoiselle Emmanuelle CHARTIER et de Messieurs Jean-François CHIFFOLEAU, Bernard BOUTIER, Dominique AUGER et Pierre MICHEL. Je tiens à leur dire combien j'ai été heureuse de les connaître et de travailler à leur côté sur le terrain. Rien n'aurait été possible sans leur précieuse contribution. Pour avoir mis leurs compétences en analyse des métaux traces au service de ce travail, mais aussi pour leur simplicité et leur fameux "humour à la Nantaise", je les remercie vivement.

Je tiens à adresser mes remerciements particuliers à Madame Bénédicte THOUVENIN pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour sa contribution à ce travail en ce qui concerne la modélisation. Je tiens à lui témoigner ici toute ma sympathie.

Mes remerciements vont également à Monsieur Christian GERARD qui a accepté d'être mon directeur de thèse après m'avoir m'encadrée en DEA au sein du GRECI. Je lui en suis d'autant plus reconnaissante que l'éloignement et son "œil" plus extérieur au sujet n'ont pas forcément facilité les échanges et les discussions. Pour avoir été présent et patient jusqu'à la fin, je l'en remercie.

Je remercie vivement Messieurs Jean-Marie GARNIER et Joan-Albert SANCHEZ-CABEZA pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse en acceptant d'en être les rapporteurs. Je leur suis infiniment gré de cette participation. De même, je remercie Messieurs Michel APLINCOURT et Jacques DUMONCEAU d'avoir accepté d'examiner ce travail et pour leur participation à la commission d'examen.

Une thèse, c'est bien sûr une aventure scientifique, mais c'est aussi une aventure humaine. A ce sujet, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées et qui m'ont aidée durant ces dernières années. En particulier, je remercie tous les membres de la DEL (Direction de l'Environnement et de l'aménagement du Littoral) et du LERCM de Toulon/La Seyne qui ont contribué par leur aide amicale ou matérielle à la réalisation de ce travail et pour l'intérêt qu'ils m'ont toujours porté. Grâce à eux, je sais ce que travailler dans une ambiance chaleureuse et dans la bonne humeur veut dire. Je remercie tout particulièrement Gilles HERVE pour son agréable compagnie en salle informatique. Par son humanité et sa jovialité, il a permis que les heures consacrées à la modélisation passent plus vite et que les derniers mois de rédaction soient moins ternes. Je remercie chaleureusement Fabienne CHAVANON, Danielle L'HOSTIS, Christophe RAVEL et Jean-Yves STANISIERE pour leur aide logistique précieuse de la dernière année. Ils savent ce que j'entends par là. A tous, je tiens à témoigner ma profonde reconnaissante et mon amitié.

Je me dois encore d'adresser un remerciement spécial à Bernadette BERTHE, ma deuxième maman du Sud, et à Fabienne CHAVANON qui a été à la fois ma grande sœur et mon amie. Toutes les pages noircies de ce manuscrit ne suffiront pas à les remercier pour le soutien et l'attention sans faille qu'elles m'ont toujours manifestés. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et à leur renouveler mon amitié sincère. Je n'oublierai pas les formidables

heures passées avec elles dans la forêt de Janas et sur les sentiers du Var, ni notre folle aventure du "Marseille-Cassis".

Enfin, je ne saurais oublier Michaël, mes parents et mon frère qui m'ont encouragée et portée tout au long de mes études et de mon doctorat. Sans leur soutien de tous les jours et leur amour, rien n'aurait été possible.

« Une théorie qui n'est réfutable par aucun événement qui se puisse concevoir est dépourvue de caractère scientifique. Pour les théories, l'irréfutabilité n'est pas, comme on l'imagine souvent, vertu mais défaut. »

Karl Raimund POPPER

Conjectures et Réfutations, 1963.

A Michaël,

A mes parents,

A mon frère.

RESUME

Ce travail est une contribution à l'amélioration des connaissances du comportement biogéochimique des métaux traces et des radionucléides dans les milieux estuariens, véritable trait d'union entre le milieu continental et le domaine marin. La plupart des contaminants métalliques et des radioisotopes se caractérisent par un comportement de type non conservatif au cours de leur transit vers les océans. Ces derniers sont présents dans les eaux estuariennes sous différentes espèces dissoutes (ions libres, complexes minéraux et organiques), colloïdales, particulaires (adsorbé, précipité, ...) ou assimilés par différents mécanismes dans les organismes. Cette distribution est le résultat de processus physiques, chimiques et biologiques qui sont contrôlés par de très nombreux facteurs (force ionique, pH, nature et teneur en matières en suspension, concentrations en cations majeurs, concentration en ligands inorganiques et organiques dissous, potentiel redox, production primaire, ...). Les modèles chimiques constituent un outil de choix pour comprendre la dynamique de ce type de contaminant dans les milieux complexes que sont les estuaires.

Un modèle de spéciation (MOCO) capable de reproduire le comportement géochimique de Cd, Cs et Co et de prédire les formes physico-chimiques sous lesquelles ils se trouvent lors de leur transit estuarien a été développé et appliqué à la simulation des profils dissous et particulaires de ces métaux au sein des principaux estuaires du littoral français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). A ce jour, le modèle élaboré permet de prendre en compte les processus majeurs qui gouvernent le comportement de ces trois éléments, à savoir la complexation et l'échange ionique de surface ainsi que la compétition avec les ligands dissous de l'eau de mer ou avec les cations majeurs pour les sites de surface. Les éléments Cd, Co et Cs ont été sélectionnés dans la mesure où leur devenir en estuaire est tributaire de la plupart des processus physico-chimiques recensés dans ces environnements. De surcroît ces métaux présentent des isotopes émetteurs gamma à la demi-vie assez longue, ce qui nous a permis de mettre en œuvre un certain nombre d'expérimentations basées sur l'utilisation de leurs analogues radioactifs : ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs .

Le choix des processus modélisés repose à la fois sur les travaux portant sur la biogéochimie de Cd, Co et Cs en zone estuarienne et les connaissances acquises sur le terrain. L'utilisation des traceurs radioactifs tant en laboratoire que lors des campagnes de terrain a notamment permis de dégager les processus physico-chimiques majeurs et les variables environnementales clé régissant la spéciation et le devenir des contaminants et de vérifier la validité des hypothèses du modèle. Par ailleurs, elle a permis d'évaluer les constantes d'affinité des matériels particuliers des différents estuaires vis-à-vis des éléments étudiés (constantes de complexation et d'échange de surface). Les autres paramètres nécessaires au modèle développé, non mesurables directement, ont été obtenus de façon "indépendante" par l'intermédiaire d'autres techniques expérimentales menées en laboratoire (titrages potentiométriques, méthode d'adsorption BET, caractérisation géochimique, ...). L'ensemble de ces méthodes a conduit à la détermination des propriétés géochimiques et physico-chimiques "globales" intrinsèques de surface des particules qui conditionnent leur réactivité de surface et leurs capacités à fixer les espèces métalliques et les radionucléides (capacité d'échange cationique, concentration des sites de surface, surface spécifique, constantes d'acidité de surface). L'étude du rôle des différentes fractions géochimiques des particules naturelles (carbonates, oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, matière organique, aluminosilicates) dans cette réactivité globale vis-à-vis de Cd, Co et Cs a également fait l'objet de ce travail.

Le modèle MOCO a été utilisé pour simuler les distributions de Cd et de Co ainsi que celles des radiocobalts 58 et 60 et des radiocésiums 134 et 137 observées lors de différentes campagnes de terrain menées au sein des quatre estuaires et delta français dans le cadre, notamment, du premier volet du PNEC Atlantique et de la première phase du programme Seine-Aval. Les concentrations dissoutes et particulaires des métaux traces et la distribution des radioisotopes artificiels mesurées dans les différentes conditions hydrologiques rencontrées ont été utilisées comme données de validation. Les résultats des simulations indiquent que malgré les simplifications opérées, le modèle reproduit de façon satisfaisante la distribution de Cd, de Co et de Cs lors du transit estuarien. Certains points concernant la géochimie du cobalt demandent toutefois à être précisés.

Bien que spécifiquement consacré à l'étude du comportement de Cd, Co et Cs en milieu estuarien, les approches expérimentales mises en œuvre et les enseignements recueillis au cours de cette étude peuvent s'appliquer à la compréhension des mécanismes de transfert entre phase dissoute et particulaire d'autres polluants métalliques et dans d'autres systèmes aquatiques.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

1

1^{ère} PARTIE : GENERALITES

CHAPITRE I

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ZONES ESTUARIENNES ETUDIEES

<u>I.1. ESTUAIRES ET DELTAS : RAPPEL DES POINTS FONDAMENTAUX</u>	16
<u>I.1.1. DÉLIMITATION GÉOGRAPHIQUE</u>	16
<u>I.1.2. SIMILITUDES ET DIFFÉRENCES</u>	17
<u>I.1.3. CONSÉQUENCES SUR L'HYDROLOGIE ET LA DYNAMIQUE SÉDIMENTAIRE</u>	19
<u>I.1.3.1. Cas des embouchures macrotidales</u>	19
<u>I.1.3.2. Cas des deltas</u>	21
<u>I.1.3.3. Conséquences sur le temps de résidence</u>	22
<u>I.2. PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES SITES ÉTUDIÉS</u>	23
<u>I.2.1. L'ESTUAIRE DE LA SEINE</u>	23
<u>I.2.2. L'ESTUAIRE DE LA LOIRE</u>	27
<u>I.2.3. L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE</u>	31
<u>I.2.4. L'ESTUAIRE DU RHÔNE</u>	33

CHAPITRE II

LE CADMIUM, LE COBALT ET LE CESIUM EN MILIEU AQUATIQUE : BILAN DES CONNAISSANCES

<u>II.1. CAS DU CADMIUM</u>	45
<u>II.1.1. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES</u>	45
<u>II.1.2. SPÉCIATION CHIMIQUE DANS LES EAUX NATURELLES</u>	45
<u>II.1.2.1. Le cadmium en milieu fluvial</u>	45
<u>II.1.2.2. Le cadmium en milieu marin</u>	47
<u>II.1.3. COMPORTEMENT DU CADMIUM EN ESTUAIRE</u>	49
<u>II.1.3.1. Les tendances observées</u>	49
<u>II.1.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques</u>	53
<u>II.1.4. CONCLUSION</u>	54

II.2. CAS DU COBALT	55
II.2.1. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	55
II.2.2. SPÉCIATION CHIMIQUE DANS LES EAUX NATURELLES	56
II.2.2.1. Le cobalt en milieu fluvial.....	56
II.2.2.2. Le cobalt en milieu marin.....	58
II.2.3. COMPORTEMENT DU COBALT EN ESTUAIRE	59
II.2.3.1. Les tendances observées.....	59
II.2.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques.....	68
II.2.4. CONCLUSION	71
II.3. CAS DU CÉSIUM	73
II.3.1. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES	73
II.3.2. SPÉCIATION DANS LES EAUX NATURELLES	74
II.3.2.1. Le césium en milieu fluvial.....	74
II.3.2.2. Le césium en milieu marin.....	75
II.3.3. COMPORTEMENT DU CÉSIUM EN ESTUAIRE	76
II.3.3.1. Les tendances observées.....	76
II.3.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques.....	81
II.3.4. CONCLUSION	84

CHAPITRE III

MODELISATION DES PROCESSUS DE SORPTION : APPLICATION AUX MILIEUX ESTUARIENS

III.1. LES MODÈLES DE SORPTION	88
III.1.1. LES MODÈLES EMPIRIQUES	88
III.1.1.1. Précipitation/dissolution.....	88
III.1.1.2. Le coefficient de distribution.....	88
III.1.1.3. Les isothermes d'adsorption.....	91
III.1.1.4. Les modèles conditionnels d'adsorption.....	95
III.1.1.5. Conclusion.....	99
III.1.2. LES MODÈLES DECRIVANT L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE	99
III.1.2.1. La complexation de surface.....	99
III.1.2.2. La précipitation de surface.....	104
III.1.2.3. L'échange d'ions.....	105
III.2. APPLICATION À LA MODÉLISATION EN MILIEU ESTUARIEN	107
III.2.1. LES MODÈLES THERMODYNAMIQUES	107
III.2.2. LES APPROCHES CINÉTIQUES	109
III.2.3. L'APPROCHE MISE EN ŒUVRE DANS LE CADRE DE CETTE ÉTUDE	110

CHAPITRE IV

CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET PARAMETRES MESURES

<u>IV.1. PRÉLEVEMENTS D'EAU ET DE MATIÈRES EN SUSPENSION</u>	114
<u>IV.1.1. POMPAGE</u>	115
<u>IV.1.2. SOUS-ÉCHANTILLONNAGE ET CONDITIONNEMENT</u>	116
<u>IV.1.2.1. Mesure des paramètres physico-chimiques</u>	116
<u>IV.1.2.2. Dosage des métaux traces et des éléments majeurs</u>	116
<u>IV.1.2.3 Réalisation des expériences de marquage</u>	116
<u>IV.2. PRÉLEVEMENTS DE MATÉRIELS SÉDIMENTAIRES</u>	117
<u>IV.2.1. PRÉAMBULE</u>	117
<u>IV.2.2. COLLECTE DE SÉDIMENTS DE SURFACE</u>	118
<u>IV.2.2.1. Estuaire de la Seine</u>	118
<u>IV.2.2.2. Estuaire de la Loire</u>	119
<u>IV.2.3. PRÉLEVEMENTS D'ÉCHANTILLONS DE CRÈME DE VASE</u>	119
<u>IV.2.4. PRÉLEVEMENT DE MATIÈRES EN SUSPENSION RHODANIENNES</u>	121
<u>IV.3. PRÉSENTATION DES CAMPAGNES DE TERRAIN</u>	121
<u>IV.3.1. PRÉAMBULE</u>	121
<u>IV.3.2. ESTUAIRE DE LA GIRONDE</u>	123
<u>IV.3.2.1. Campagne MECAGIR</u>	124
<u>IV.3.2.2. Campagnes BIOMET 2 et 3</u>	124
<u>IV.3.3. ESTUAIRE DE LA SEINE</u>	125
<u>IV.3.4. ESTUAIRE DE LA LOIRE</u>	126

CHAPITRE V

TECHNIQUES ANALYTIQUES, APPROCHES EXPERIMENTALES ET METHODOLOGIQUES

<u>V.1. CARACTÉRISATION DE LA PHASE PARTICULAIRE</u>	130
<u>V.1.1. LES ÉLÉMENTS MAJEURS</u>	130
<u>V.1.1.1. Teneur en CaCO₃</u>	130
<u>V.1.1.2. Teneur en COP</u>	130
<u>V.1.1.3. Teneur en aluminium, fer et manganèse</u>	131
<u>V.1.2. LES MÉTAUX TRACES : CAS DE Cd ET Co</u>	132
<u>V.2. ANALYSES SUR LA PHASE DISSOUE</u>	132
<u>V.2.1. LES MESURES EFFECTUÉES À BORD</u>	132
<u>V.2.1.1. La salinité et le pH</u>	132
<u>V.2.1.2. La concentration en matières en suspension</u>	132
<u>V.2.2. DOSAGE EN LABORATOIRE DES MÉTAUX DISSOUS</u>	133
<u>V.3. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE SURFACE DES PARTICULES</u>	133
<u>V.3.1. DÉTERMINATION DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE</u>	133
<u>V.3.2. MISE EN ŒUVRE DES TITRAGES ACIDO-BASIQUES</u>	135

V.3.2.1. Réalisation des titrages	135
V.3.2.2. Nécessité d'un traitement préalable des particules	136
V.3.2.3. Détermination des conditions de mise en œuvre	137
V.3.2.4. Nécessité d'un blanc	139
V.3.2.5. Exploitation des résultats	139
V.3.3. MESURE DE LA CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE	145
V.3.3.1. Principe et choix de la méthode	145
V.3.3.2. Limites et artefacts	146
V.4. EXTRACTIONS CHIMIQUES PARTIELLES	147
V.4.1. PRINCIPE DES MÉTHODES D'EXTRACTIONS CHIMIQUES	148
V.4.2. PROTOCOLES MIS EN ŒUVRE	149
V.4.2.1. Extraction de la phase carbonatée	149
V.4.2.2. Extraction des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse	151
V.4.2.3. Extraction de la matière organique	152

CHAPITRE VI

EXPERIENCES DE MARQUAGE

VI.1. TRAÇAGE RADIOACTIF : AVANTAGES ET PRINCIPE	156
VI.1.1. INTÉRÊT DE L'UTILISATION DES ANALOGUES RADIOACTIFS	156
VI.1.2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE	157
VI.1.3. CARACTÉRISTIQUES DES SOLUTIONS DE MARQUAGE UTILISÉES	157
VI.2. DESCRIPTION DES PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX	160
VI.2.1. EXPÉRIMENTATIONS MENÉES SUR LE TERRAIN	160
VI.2.1.1. Cinétiques de sorption	160
VI.2.1.2. Expériences de désorption	161
VI.2.1.3. Estimation des fractions particulaires échangeables de Cd et de Co	163
VI.2.1.4. Evaluation du rôle des colloïdes dans les processus de sorption	164
VI.2.2. EXPÉRIENCES EN LABORATOIRE	167
VI.2.2.1. Détermination des constantes de complexation et d'échange	167
VI.2.3. MANIPULATIONS COMPLÉMENTAIRES	170
VI.2.3.1. Reproductibilité des résultats	170
VI.2.3.2. Evaluation des artefacts	172
VI.3. MESURES DES ACTIVITÉS DES TRACEURS	177
VI.3.1 INTRODUCTION	177
VI.3.2. DÉTERMINATION PAR SPECTROMÉTRIE GAMMA	177
VI.3.3. CALCUL DES ACTIVITÉS	178

CHAPITRE VII

CARACTERISATION DES PARTICULES ESTUARIENNES ETUDIEES

<u>VII.1. ORIGINE ET NATURE DES SUPPORTS PARTICULAIRES ÉTUDIÉS</u>	185
<u>VII.2. COMPOSITION CHIMIQUE ET GÉOCHIMIE MOYENNE</u>	187
<u>VII.2.1. ÉLÉMENTS CARACTÉRISANT LA MATRICE DES DIFFÉRENTS MATÉRIELS</u>	187
<u>VII.2.1.1. Cas des matières en suspension</u>	187
<u>VII.2.1.2. Cas des matériels "grossiers"</u>	188
<u>VII.2.2. RELATION ENTRE LES ÉLÉMENTS ET PHASES MINÉRALES ASSOCIÉES</u>	194
<u>VII.2.2.1. Estuaire de la Seine</u>	194
<u>VII.2.2.2. Estuaires de la Loire et de la Gironde</u>	197
<u>VII.2.2.3. Estuaire du Rhône</u>	197
<u>VII.2.2.4. Conclusion</u>	198
<u>VII.2.3. ESTIMATION DE LA MINÉRALOGIE DES MES PAR ESTUAIRE</u>	198
<u>VII.3. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE SURFACE</u>	203
<u>VII.3.1. LES SURFACES SPÉCIFIQUES</u>	203
<u>VII.3.1.1. Commentaires des valeurs observées</u>	205
<u>VII.3.1.2. Contribution des différentes phases géochimiques</u>	208
<u>VII.3.2. LES CAPACITÉS D'ÉCHANGE CATIONIQUE</u>	219
<u>VII.3.2.1. Analyse des valeurs observées</u>	220
<u>VII.3.2.2. Contribution des différentes phases géochimiques</u>	222
<u>VII.3.3. LES PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES</u>	230
<u>VII.3.3.1. Résultats expérimentaux</u>	230
<u>VII.3.3.2. Modélisation des propriétés acido-basiques</u>	238
<u>VII.3.3.3. Relations propriétés acide-base - caractéristiques géochimiques</u>	261
<u>VII.3.3.4. Evolution des propriétés acido-basiques après extraction</u>	263
<u>VII.3.4. LES CAPACITÉS DE SORPTION VIS-À-VIS DE Cd, Co ET Cs</u>	272
<u>VII.3.4.1. Méthodologie mise en œuvre</u>	272
<u>VII.3.4.2. Cas du cadmium</u>	273
<u>VII.3.4.3. Cas du cobalt</u>	285
<u>VII.3.4.4. Cas du césium</u>	305
<u>VII.4. CONCLUSION</u>	311

CHAPITRE VIII

CARACTERISATION DES PROCESSUS DE
SORPTION DES ELEMENTS ETUDIES

<u>VIII.1. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE SORPTION</u>	317
<u>VIII.1.1. RÔLE DES VARIABLES DU MILIEU</u>	317
<u>VIII.1.2. CINÉTIQUE DE SORPTION</u>	320
<u>VIII.1.3. RÔLE DES COLLOÏDES DANS LA DISTRIBUTION DE Cd ET DE Co</u>	330
<u>VIII.2. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE DÉSORPTION</u>	335
<u>VIII.2.1. RÉVERSIBILITÉ DES PROCESSUS DE SORPTION DE Cd, Co ET Cs</u>	336
<u>VIII.2.2. ESTIMATION DES FRACTIONS PARTICULAIRES ÉCHANGEABLES</u>	343

CHAPITRE IX

DESCRIPTION DU MODELE UTILISE ET MISE EN EQUATIONS

IX.1. PRÉSENTATION DU MODÈLE MOCO	356
IX.2. CHOIX DES PROCESSUS SIMULÉS POUR CHAQUE ÉLÉMENT	358
IX.2.1. MODÈLE DE SPÉCIATION DU CADMIUM	358
IX.2.2. MODÈLE DE SPÉCIATION DU COBALT	361
IX.2.2.1. Modèle de complexation de surface "simple"	362
IX.2.2.2. Modèle d'échange ionique "simple"	364
IX.2.2.3. Modèle de complexation de surface bi-cations	365
IX.2.3. MODÈLE DE SPÉCIATION DU CÉSIUM	366
IX.3. EQUATIONS DE BASE DU MODÈLE MOCO	367
IX.3.1. Bilans de masse et de charge	367
IX.3.2. Spéciation de Co et de Cd dans le dissous	370
IX.4. RÉOLUTION MATHÉMATIQUE	372

CHAPITRE X

VALIDATION DE L'APPROCHE DE MODELISATION

X.1. SIMULATION DU COMPORTEMENT DE CD	376
X.1.1. PRÉSENTATION DES CAMPAGNES SIMULÉES	376
X.1.2. PARAMÈTRES DE SORPTION UTILISÉS	376
X.1.3. RÉSULTATS DES SIMULATIONS	378
X.1.3.1. Cas de l'estuaire de la Seine	380
X.1.3.2. Cas de l'estuaire de la Gironde	384
X.1.3.3. Cas de l'estuaire de la Loire	387
X.1.4. CONCLUSION	389
X.2. SIMULATION DU COMPORTEMENT DE CO	390
X.2.1. PRÉSENTATION DES CAMPAGNES SIMULÉES	390
X.2.2. PARAMÈTRES DE SORPTION UTILISÉS	391
X.2.3. RÉSULTATS DES SIMULATIONS	391
X.2.4. CONCLUSION	395
X.3. SIMULATION DU COMPORTEMENT DE CS	405

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	411
---	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	423
---	------------

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ZONES ESTUARIENNES ETUDIEES

Figure I.1.	Cadre schématique de l'estuaire de la Seine.....	25
Figure I.2.	Cadre schématique de l'estuaire de la Loire.....	29
Figure I.3.	Cadre schématique de l'estuaire de la Gironde.....	32
Figure I.4.	Localisation des installations nucléaires (centrales de production d'électricité, usine de retraitement du combustible irradié, centres d'études nucléaires) implantées sur le Rhône et ses affluents (d'après Charmasson, 1998).....	35
Figure I.5.	Composition moyenne des activités en émetteurs β/γ (hors tritium) rejetés par le complexe de Marcoule et les centrale rhodaniennes sur la période 1980-1995 (d'après Charmasson, 1998).....	36
Figure I.6.	Modèle de transfert multicouche des matières en suspension en milieu stratifié sur le plateau continental (d'après Aloïsi <i>et al.</i> , 1979).....	40
Figure I.7.	Géométrie du prisme sédimentaire épicontinental (d'après Aloïsi, 1986).....	40
Tableau I.1.	Principales caractéristiques des zones estuariennes étudiées.....	41

LE CADMIUM, LE COBALT ET LE CESIUM EN MILIEU AQUATIQUE : BILAN DES CONNAISSANCES

Figure II.1.	Illustration schématique des processus physico-chimiques et biochimiques affectant le comportement et la distribution dissous/particulaire des éléments métalliques et des radionucléides à l'interface continent/océan (d'après Olsen <i>et al.</i> , 1982).....	44
Figure II.2.	Comportement non conservatif du cadmium dissous au sein des estuaires français pour différentes conditions hydrologiques.....	51
Figure II.3.	Solubilisation du cobalt depuis les matières en suspension observée au sein de différents estuaires européens.....	60
Figure II.4.	Comportement du cobalt observé au sein des estuaires macrotidaux majeurs français.....	61
Figure II.5.	Evolution des log (FDC) du cobalt 57 observée en fonction de la salinité dans des conditions <i>quasi in situ</i> à partir d'échantillons d'eau prélevés dans différents estuaires européens (d'après Sioud, 1994).....	62
Figure II.6.	Comportement du cobalt métallique et des radiocobalts observé dans l'estuaire du Rhône (d'après Martin et Thomas, 1990 ; Elbaz-Poulichet <i>et al.</i> , 1989 ; Zhang et Wollast, 1990).....	64
Figure II.7.	Analogie de comportement entre Co et Mn dans l'estuaire de la Seine (d'après Chiffolleau <i>et al.</i> , 1996 ; Ouddane <i>et al.</i> , 1997).....	65
Figure II.8.	Evolution comparée du pH et des profils en Co dissous au cours des campagnes menées dans l'estuaire de la Seine et de la Loire.....	66
Figure II.9.	Profils particuliers en Fe, Mn et Co observés dans l'estuaire de la Gironde par Martin et Salvadori (1974).....	69
Figure II.10.	Evolution des K_d obtenus dans des conditions <i>quasi in situ</i> pour le césium 137 en fonction de la salinité à partir d'échantillons d'eau prélevés dans les estuaires de Grande-Bretagne (d'après Turner, 1996).....	77

Figure II.11. Comportement des radiocésiums observé dans l'estuaire du Rhône (d'après Martin et Thomas, 1990).....	77
Figure II.12. Conservativité du ¹³⁷ Cs observée dans les estuaires de la Gironde et de la Seine (d'après Cauwet et al., 1980 ; Boust, communication personnelle).....	78
Figure II.13. Effet des cations majeurs de l'eau de mer sur la sorption du ¹³⁷ Cs sur un sédiment de Méditerranée (d'après Aston et Duursma, 1973).....	79
Figure II.14. Mise en évidence de l'importance de l'illite dans la fixation du césium sur les sédiments naturels (d'après Aston et Duursma, 1973).....	80
Figure II.15. Variation de l'adsorption du ¹³⁴ Cs en fonction de la salinité (d'après Heaton, 1982).....	81
Figure II.16. Désorption dans l'eau de mer du ¹³⁴ Cs initialement fixé sur des sédiments dans des milieux de différentes salinités (d'après Heaton, 1982).....	82

MODELISATION DES PROCESSUS DE SORPTION : APPLICATION AUX MILIEUX ESTUARIENS

Figure III.1. Allure caractéristique des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich (d'après Morel, 1983).....	93
Figure III.2. Représentation de l'interface solution/solide considérée dans le modèle de la couche diffuse (DLM). Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour ce modèle, x_d correspondant à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse.....	103
Figure III.3. Descriptif des étapes de la sorption de Cd sur la calcite par précipitation de surface (d'après Davis et al., 1987).....	104
Figure III.4. Isotherme décrivant la transition entre équilibre d'adsorption et équilibre de précipitation de surface à l'interface solution/solide : (a) adsorption seule ; (b) précipitation de surface. Γ_M représente la densité d'adsorption du métal (mol.g^{-1}) ; C_M est la concentration du métal en solution (mol.L^{-1}).....	105

CAMPAGNES DE PRELEVEMENT ET PARAMETRES MESURES

Figure IV.1. Estuaire de la Seine : localisation des points de prélèvement des sédiments de surface de 1996.....	119
Figure IV.2. Estuaire de la Loire : localisation des points de prélèvement des échantillons sédimentaires de 1999.....	120
Figure IV.3. Estuaire du Rhône : localisation géographique des prélèvements des matières en suspension et des matériaux sédimentaires.....	122
Tableau IV.1. Descriptif des expériences de marquage réalisées à l'occasion des campagnes de terrain (Fr. PEch = fraction particulaire échangeable).....	123
Tableau IV.2. Caractéristiques des campagnes successives réalisées dans l'estuaire de la Gironde et du proche plateau aquitain. Les débits et les concentrations en MES sont respectivement exprimés en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ et en mg.L^{-1}	126
Tableau IV.3. Caractéristiques des missions réalisées dans l'estuaire de la Seine dans le cadre du programme Seine-Aval. Les débits et les concentrations en MES sont exprimés respectivement en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ et en mg.L^{-1}	127
Tableau IV.4. Caractéristiques des deux campagnes réalisées dans l'estuaire de la Loire. Les débits et les concentrations en MES sont exprimés respectivement en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ et en mg.L^{-1}	127

Figure V.1.	Extrapolation réalisée à partir des données des titrages potentiométriques en vue du calcul de la densité de charge protonique de surface des matériels estuariens.....	141
Figure V.2.	Procédures d'extractions chimiques appliquées aux échantillons de crème de vase de Gironde ainsi qu'aux matériels sédimentaires des estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône.....	150

EXPERIENCES DE MARQUAGE

Tableau VI.1.	Principales caractéristiques des isotopes émetteurs gamma utilisés.....	158
Tableau VI.2.	Comparaison des concentrations totales (métaux traces et radionucléides) naturellement présentes dans les échantillons et celles ajoutées durant l'opération de marquage.....	159
Tableau VI.3.	Rapport de la quantité totale de métal ajouté (radionucléides et entraîneurs stables) sur la concentration totale de sites actifs de surface $[NS]_{tot}$. Dans le cas de Cs, la concentration de sites actifs de surface est prise égale à la capacité d'échange cationique des particules.....	159
Figure VI.1.	Protocole expérimental mis en œuvre pour l'étude de la cinétique et de la réversibilité des équilibres de sorption des radionucléides sur les particules estuariennes le long du gradient salin (expériences <i>in situ</i>).....	162
Figure VI.2.	Evaluation indirecte du rôle de la fraction colloïdale dans la distribution de Cd, Co et Cs en milieu estuarien : expériences réalisées au cours de la campagne MECAGIR	166
Figure VI.3.	Protocole expérimental mis en œuvre en laboratoire en vue de l'évaluation des constantes de complexation de surface et/ou d'échange ionique des particules estuariennes vis-à-vis des trois éléments étudiés.....	169
Tableau VI.4.	Reproductibilité des expériences d'adsorption. Mesures des activités relatives à des séries de répliquats réalisées durant la campagne MARINA 8 . Les résultats obtenus correspondent à une durée totale d'adsorption de 6 jours.....	171
Tableau VI.5.	Estimation des pertes d'activité de ^{109}Cd durant l'étape de filtration à partir de la réalisation de blancs de filtration en laboratoire (d'après Poma, 1997).....	172
Tableau VI.6.	Estimation des activités des radionucléides retenues par les parois des flacons d'incubation. Suivi réalisé à l'occasion des campagnes de terrain menées en Gironde et en Loire.....	173
Tableau VI.7.	Evaluation de la rétention des radionucléides par le système de filtration (tulipe + ampoule + fritté + filtre). Expériences effectuées à l'occasion de la campagne LOIRE 2	175
Tableau VI.8.	Rinçages périodiques du système de filtration par 50 mL d'acide chlorhydrique concentré (dilution au 1/2). Mesures des activités résiduelles recueillies après rinçage.....	175
Tableau VI.9.	Estimation de la rétention des radionucléides par les filtres Nucléopore PC de porosité 0,4 μm . Expériences réalisées lors de la campagne LOIRE 2	176
Tableau VI.10.	Erreurs relatives moyennes des activités mesurées pour chaque radionucléide.....	179

Tableau VII.11.	Nature et origine des échantillons particuliers estuariens étudiés dans ce travail.....	186
Figure VII.1.	Evolution longitudinale des principales caractéristiques géochimiques des matières en suspension prélevées lors des campagnes réalisées dans le cadre de cette étude.....	188
Tableau VII.2.	Caractéristiques géochimiques des matériels particuliers estuariens "grossiers".....	190
Tableau VII.3.	Données géochimiques moyennes, minimales et maximales des matériels "grossiers" et des matières en suspension issus des quatre estuaires.....	190
Tableau VII.4.	Matrices de corrélation calculées d'après les teneurs en éléments majeurs des particules issues des estuaires majeurs français. Les coefficients de corrélation dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont représentés en gras. Les valeurs négatives indiquent une anti-corrélation.....	195
Tableau VII.5.	Géochimie moyenne des matériels estuariens étudiés dans ce travail (exprimée en pourcentages massiques).....	201
Figure VII.2.	Composition géochimique moyenne des matériels particuliers estuariens étudiés dans ce travail. Les données concernant la composition de la phase argileuse des différents substrats sont issues de la littérature (Chamley, 1971 ; Avoine, 1981 ; Jouanneau, 1982 ; Donard, 1983).....	202
Tableau VII.6.	Surfaces spécifiques (en $m^2.g^{-1}$) déterminées pour les matériels particuliers estuariens étudiés.....	204
Figure VII.3.	Comparaison des surfaces spécifiques des sédiments superficiels 1 à 22 prélevés dans l'estuaire de la Seine en 1996 et des fractions fines associées. Les échantillons 819, 1029 et 1088 sont des échantillons de crème de vase prélevés en baie de Seine au cours de la même année.....	205
Figure VII.4.	Comparaison entre les surfaces spécifiques mesurées pour les échantillons particuliers issus des estuaires majeurs français.....	206
Tableau VII.7.	Coefficients de corrélation entre les surfaces spécifiques des particules étudiées et leurs propriétés géochimiques.....	209
Figure VII.5.	Graphiques bi-variables rendant compte des relations pouvant exister entre les surfaces spécifiques des échantillons particuliers estuariens et leurs constituants chimiques majeurs.....	210
Figure VII.6.	Evolution relative Δ (Sspé) de la surface spécifique des particules estuariennes après extraction des carbonates et des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse en fonction de la proportion massique des phases extraites.....	214
Figure VII.7.	Comparaison des surfaces spécifiques $(Sspé)_{-CaCO_3-MOP}$ obtenues après élimination de la fraction organique de matériels préalablement décarbonatés avec les surfaces $(Sspé)_{-CaCO_3}$ de ces échantillons.....	215
Figure VII.8.	Modèle particulaire proposé par Biscan et al. (1991) pour expliquer les modifications d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques observés après extraction de la MOP dont la surface spécifique et la capacité d'échange cationique.....	217
Figure VII.9.	Relation linéaire entre les écarts absolus des surfaces spécifiques mesurées après décarbonatation puis extraction supplémentaire de la phase organique et la quantité de phase supposée extraite.....	218
Tableau VII.8.	Écarts absolus observés entre les surfaces spécifiques mesurées après décarbonatation puis après élimination de la phase carbonatée et de la MOP réalisées sur différents matériels particuliers issus des estuaires majeurs français.....	219

Tableau VII.9.	Capacités d'échange cationique (en mol.g ⁻¹) relatives aux échantillons particuliers étudiés.....	221
Figure VII.10.	Variabilité et comparaison des capacités d'échange cationique mesurées pour les échantillons particuliers des différents estuaires.....	222
Tableau VII.10.	Coefficients de corrélation entre les capacités d'échange cationique des particules étudiées et leurs caractéristiques géochimiques.....	223
Figure VII.11.	Graphiques bi-variables rendant compte des relations pouvant exister entre les capacités d'échange cationique des échantillons particuliers estuariens et leurs constituants chimiques majeurs.....	224
Figure VII.12.	Corrélations entre les capacités d'échange cationique mesurées pour les particules estuariennes et les capacités d'échange cationique estimées à partir de leur composition chimique minérale et organique : vérification de la non interactivité des différents composants vis-à-vis de cette propriété physico-chimique de surface.....	227
Figure VII.13.	Mise en évidence des contributions dominantes de la fraction argileuse et de la MOP à la capacité d'échange cationique globale des particules estuariennes étudiées.....	228
Figure VII.14.	Corrélations entre l'augmentation relative Δ (CEC) des capacités d'échange cationique des particules consécutives à l'extraction de la fraction organique et la quantité de MOP extraite par calcination à 480°C.....	229
Figure VII.15.	Courbes de titrage représentatives des échantillons particuliers issus de l'estuaire de la Seine (a), de l'estuaire de la Gironde (b), de l'estuaire de la Loire (c) et de l'estuaire du Rhône. Il s'agit de suspensions de 2 g.L ⁻¹ préparées en milieu NaCl 0,1 M. Les concentrations C_A et C_B représentent respectivement les concentrations analytiques en acide fort et en base forte ajoutées au cours des titrages.....	231
Figure VII.16.	Courbes de saturation représentatives des échantillons particuliers des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône.....	233
Tableau VII.11.	Concentrations (en mol.L ⁻¹) en sites actifs établies pour les échantillons dont les courbes de titrage sont données à la figure VII.13.....	234
Figure VII.17.	Représentation de la densité de charge protonique de surface des substrats issus des estuaires français en fonction du pH.....	234
Tableau VII.12.	Les différents équilibres chimiques envisagés lors du traitement par FITEQL des données des titrages potentiométriques relatifs aux particules estuariennes par FITEQL.....	239
Figure VII.18.	Résultats de l'ajustement des données expérimentales des titrages potentiométriques des particules des estuaires de la Loire, de la Gironde, de la Seine et du Rhône à l'aide du code de calcul FITEQL en mode DLM.....	241
Tableau VII.13.	Paramètres acido-basiques "moyens" associés aux particules des estuaires de la Loire et de la Gironde déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données expérimentales des titrages des solides réalisés en milieu NaCl 0,1 M. [SOH] _{exp} et [SOH] _{aju} correspondent aux concentrations des sites actifs de surface évaluées expérimentalement et aux concentrations ajustées. Les constantes indiquées sont les constantes calculées pour I = 0.....	242
Figure VII.19.	Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Gironde en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl).....	244
Figure VII.20.	Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Loire en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl).....	245
Figure VII.21.	Courbes dérivées des titrages des particules de l'estuaire de la Seine depuis la limite amont à Poses jusqu'au large de l'embouchure.....	247
Figure VII.22.	Courbes dérivées des titrages des particules de l'estuaire du Rhône depuis la zone des eaux douces à Arles jusque que dans la zone du panache des eaux rhodaniennes au large de l'embouchure.....	249
Tableau VII.14.	Paramètres acido-basiques des particules des estuaires de la Seine et du Rhône déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données	

	expérimentales des titrages des solides réalisés en milieu NaCl 0,1 M en considérant la présence de deux types de sites non amphotères $\equiv\text{XH}$ et $\equiv\text{ZH}$. Les concentrations en sites actifs indiquées sont les grandeurs évaluées expérimentalement. Quant aux valeurs des constantes d'acidité, il s'agit des constantes intrinsèques calculées à force ionique nulle	251
Figure VII.23.	Proportion des sites carboxyliques et phénoliques à la surface des particules des estuaires de la Seine et du Rhône	253
Tableau VII.15.	Paramètres acido-basiques "moyens" des particules des estuaires de la Seine et du Rhône déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données expérimentales des titrages des solides réalisés en milieu NaCl 0,1 M. Les grandeurs $[\text{ZH}]_{\text{exp}}$ et $[\text{ZH}]_{\text{aju}}$ correspondent respectivement aux concentrations totales en sites moyens évaluées expérimentalement et ajustées. Les constantes d'acidité indiquées sont des constantes intrinsèques calculées à force ionique nulle	254
Figure VII.24.	Comparaison des concentrations en sites actifs de surface déterminées expérimentalement avec les concentrations ajustées par le code FITEQL en mode DLM.....	255
Figure VII.25.	Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Seine en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)	257
Figure VII.26.	Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire du Rhône en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)	259
Tableau VII.16.	Coefficients de corrélation entre les concentrations en sites actifs de surface des particules estuariennes (en $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) et leurs caractéristiques géochimiques. Les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont indiqués en gras	262
Figure VII.27.	Evolution des propriétés acido-basiques de surface des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde en fonction des phases géochimiques extraites.....	264
Tableau VII.17.	Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Gironde après extraction des carbonates et des oxyhydroxydes de Fe et de Mn ou des carbonates et de la fraction organique.....	265
Tableau VII.18.	Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Gironde après extraction des carbonates et des oxyhydroxydes de Fe et de Mn ou des carbonates et de la fraction organique.....	266
Figure VII.28.	Evolution des propriétés acido-basiques de surface des particules des estuaires de la Seine et du Rhône en fonction des phases géochimiques extraites.....	267
Tableau VII.19.	Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Seine après extraction des carbonates et des oxyhydroxydes de Fe et de Mn ou des carbonates et de la fraction organique	269
Tableau VII.20.	Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire du Rhône après extraction des carbonates et des oxyhydroxydes de Fe et de Mn ou des carbonates et de la fraction organique	271
Figure VII.29.	Exemple d'ajustement de la constante de complexation des MES de l'estuaire de la Gironde vis-à-vis de Cd : (a) dans des conditions de laboratoire en milieu NaCl ; (b) dans des conditions <i>in situ</i> à l'occasion de la campagne MECAGIR.....	274
Tableau VII.21.	Constantes de complexation globales intrinsèques K_{CS} (Cd) mesurées pour les différents matériels estuariens	275
Figure VII.30.	Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Gironde vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques.....	277
Figure VII.31.	Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Loire vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques.....	278
Tableau VII.22.	Comparaison des $\log K_{\text{CS}}$ (int) et des $\log K_{\text{CS}}'$ (int) moyens obtenus dans le cadre de cette étude avec les grandeurs observées pour différentes surfaces	

	minérales et organiques ainsi que des matériels sédimentaires issus des milieux naturels.....	279
Figure VII.32.	Relation entre la réactivité globale intrinsèque des particules de l'estuaire de la Seine vis-à-vis de Cd et leur teneur en COP.....	279
Figure VII.33.	Co-variation de la réactivité globale intrinsèque des particules des estuaires de la Seine et du Rhône avec leur teneur en COP	280
Figure VII.34.	Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Seine vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques.....	281
Figure VII.35.	Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire du Rhône vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques.....	282
Figure VII.36.	Réactivités globales intrinsèques moyennes, minimales et maximales des matériels particulaires des estuaires majeurs français vis-à-vis de Cd.....	283
Figure VII.37.	Données d'adsorption du ¹⁰⁹ Cd en fonction du gradient de salinité mises en évidence par le biais du marquage radioactif de suspensions préparées à partir d'échantillons issus des différents estuaires étudiés	284
Tableau VII.23.	Comparaison entre la réactivité globale des particules estuariennes étudiées dans ce travail vis-à-vis de Cd et celles déterminées par Sioud (1994)	284
Figure VII.38.	Procédure d'ajustement pour des constantes d'affinité du cadmium et du cobalt vis-à-vis des sites de complexation $\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$ des particules estuariennes	286
Figure VII.39.	Procédure d'ajustement des constantes d'affinité des espèces Ca et Mg pour les sites de complexation $\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$ relatives aux particules des estuaires de la Seine et de la Gironde	288
Figure VII.40.	Comparaison des profils d'adsorption en ⁵⁷ Co et ¹⁰⁹ Cd sur les échantillons CdV 1 et CdV 6 obtenus en laboratoire et dans les conditions quasi <i>in situ</i> rencontrées lors de la campagne MECAGIR . Mise en évidence de la nécessité d'introduire un processus compétiteur supplémentaire autre que le seul effet des anions majeurs de l'eau de mer sur l'adsorption via les sites de complexation pour expliquer la différence de partition de Cd et de Co en fonction du gradient salin	289
Figure VII.41.	Profils d'adsorption du ⁵⁷ Co mesurés lors des campagnes de terrain. Non mise en évidence de l'effet de la salinité et du phénomène compétiteur par les ions alcalino-terreux sur l'adsorption du ⁵⁷ Co durant la campagne LOIRE 2	285
Figure VII.42.	Relations entre les pourcentages adsorbés en ⁵⁷ Co à salinité 2 et les constituants chimiques majeurs des échantillons particulaires marqués.....	292
Figure VII.43.	Relations entre les pourcentages adsorbés en ⁵⁷ Co à salinité 2 et les concentrations en sites de complexation et d'échange de surface des échantillons particulaires marqués.....	294
Figure VII.44.	Procédure d'ajustement des constantes d'échange de Co vis-à-vis des sites $\equiv\text{N}^-$ des particules des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. Une procédure analogue a été mise en œuvre pour déterminer les constantes d'échange K_{EC} (Cs) du césium. Dans ce cas, l'équilibre de sorption implique non plus les ions alcalino-terreux mais les ions potassium.....	296
Figure VII.45.	Exemples d'ajustement des constantes de complexation intrinsèques de surface K_{CS} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire, de la Seine et du Rhône vis-à-vis de Co à partir des expériences de marquage réalisées en laboratoire.....	298
Figure VII.46.	Ajustement des constantes de complexation intrinsèques de surface K_{CS} (int) des particules des estuaires de la Seine et de Gironde vis-à-vis de Ca et Mg en considérant un mécanisme de sorption impliquant une bi-compétition Co/(Ca, Mg) pour les sites de complexation	299
Figure VII.47.	Ajustement des constantes d'échange intrinsèques de surface K_{EC} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire et de la Seine vis-à-vis de Co en considérant un mécanisme de sorption impliquant une bi-compétition Co/(Ca, Mg) pour les sites d'échange de cations.....	300

Tableau VII.24.	Constantes de complexation intrinsèques de surface des particules des estuaires étudiés vis-à-vis de Co évaluées à partir des expériences de marquage réalisées en laboratoire	301
Tableau VII.25.	Constantes de complexation intrinsèques de surface des particules des estuaires de la Seine et de la Gironde vis-à-vis des ions Ca et Mg évaluées à partir des expériences de marquage réalisées à l'occasion des campagnes MARINA 8 et MECAGIR . R représente le rapport de sélectivité Co/(Ca, Mg).....	301
Tableau VII.26.	Constantes d'échange de surface moyennes des particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire vis-à-vis de Co déterminées à partir des données d'adsorption en ⁵⁷ Co obtenues lors des campagnes MARINA 8 , MECAGIR et LOIRE 2	301
Figure VII.48.	Corrélation entre les log K _{CS} (int) de Co et Cd déterminés pour les différents matériels estuariens étudiés.....	303
Figure VII.49.	Comparaison des données d'adsorption du ⁵⁷ Co et ¹⁰⁹ Cd observées en fonction du gradient de salinité pour des suspensions préparées à partir d'échantillons issus des différents estuaires étudiés (suspensions 200 mg.L ⁻¹ ; milieu NaCl ; adsorption pendant 24 heures).....	304
Tableau VII.27.	Comparaison des constantes de complexation de Co et Ca, Mg déterminées dans le cadre de cette étude avec les constantes issues de la littérature	305
Tableau VII.28.	Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) des principaux minéraux argileux entrant dans la composition des particules naturelles.....	307
Tableau VII.29.	Comparaison des rayons ioniques hydratés de différents cations monovalents et divalents (d'après Evans <i>et al.</i> , 1983).....	308
Tableau VII.30.	Constantes d'échange de surface moyennes des particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire vis-à-vis de Cs déterminées à partir des données d'adsorption du ¹³⁴ Cs obtenues lors des campagnes MARINA 8 , MECAGIR et LOIRE 2	309
Figure VII.50.	Ajustement des constantes d'échange intrinsèques de surface K _{EC} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire et de la Seine vis-à-vis de Cs en traitant la décroissance des pourcentages de ¹³⁴ Cs adsorbés le long du gradient salin comme étant due à un échange compétitif Cs/K via les sites échangeurs de cations.....	310

CARACTERISTIQUES DES PROCESSUS DE SORPTION DES ELEMENTS ETUDIÉS

Figure VIII.1.	Marquage des échantillons prélevés lors des campagnes : évolution des pourcentages des radionucléides dissous déterminés à différents pas de temps aux différents points de salinité.....	318
Figure VIII.2.	Comparaison des profils d'adsorption de ⁵⁷ Co, ¹⁰⁹ Cd et ¹³⁴ Cs mesurés à 24 heures au cours des campagnes LOIRE 2 , MARINA 8 et MECAGIR	320
Figure VIII.3.	Cinétique de sorption de ⁵⁷ Co, ¹⁰⁹ Cd et ¹³⁴ Cs sur les particules de l'estuaire de la Seine à différentes salinités. Résultats obtenus suite au marquage des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne MARINA 8	322
Figure VIII.4.	Cinétique de sorption de ⁵⁷ Co, ¹⁰⁹ Cd et ¹³⁴ Cs sur les particules de l'estuaire de la Gironde à différentes salinités. Résultats obtenus suite au marquage des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne MECAGIR	323
Figure VIII.5.	Cinétique de sorption de ⁵⁷ Co, ¹⁰⁹ Cd et ¹³⁴ Cs sur les particules de l'estuaire de la Loire à différentes salinités. Résultats obtenus suite au marquage des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne LOIRE 2	324

Figure VIII.6.	Proportion des radioéléments adsorbés après 24 heures de contact pour l'ensemble des échantillons marqués durant les campagnes de terrain par rapport aux pourcentages totaux adsorbés au bout de 6 jours (campagne MARINA 8), 8 jours (campagne LOIRE 2) et 30 jours (campagne MECAGIR)	326
Figure VIII.7.	Caractéristiques chimiques des matières en suspension des échantillons prélevés le long de gradient de salinité au cours des campagnes LOIRE 2 , MECAGIR et MARINA 8	328
Tableau VIII.1.	Hypothèses concernant les équilibres potentiellement mis en jeu dans la sorption du cobalt permettant d'expliquer les différences des taux d'adsorption du ^{57}Co au cours de la première étape de sorption (24 heures de contact avec les particules) au sein des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde.....	329
Figure VIII.8.	Relation entre les coefficients de distribution K_d (ads) des radioéléments mesurés après 24 heures de contact pour les différents échantillons prélevés au cours des campagnes et les premières constantes d'hydrolyse des métaux K_1^*	331
Figure VIII.9.	Fractions particulières échangeables moyennes du ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs évaluées au cours des campagnes de terrain en fonction du temps préalable d'adsorption.....	334
Tableau VIII.2.	Hypothèses concernant les équilibres potentiellement mis en jeu dans la sorption du cobalt permettant d'expliquer les différences des taux d'adsorption du ^{57}Co au cours de la première étape de sorption (24 heures de contact avec les particules) au sein des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde.....	337
Figure VIII.10.	Comparaison des $\log K_d$ (ads) et des $\log K_d$ (des) mesurés pour les trois radionucléides pour un temps de sorption et de désorption identiques de 24 heures.....	338
Figure VIII.11.	Expériences de désorption : comparaison des fractions des radionucléides réellement désorbées après 24 heures avec les fractions qui devraient être observées si les équilibres de sorption mis en jeu étaient totalement réversibles.....	339
Figure VIII.12.	Mode de calcul des fractions désorbées attendues dans l'hypothèse de réactions de sorption totalement réversibles pour un temps d'adsorption et de désorption identiques de 24 heures.....	340
Figure VIII.13.	Fractions désorbables des trois radionucléides mesurées au bout de 24 heures de désorption en fonction du temps de contact préalable avec les particules.....	341
Figure VIII.14.	Comparaison des coefficients de distribution de Cd et de Co naturels et de leurs isotopes radioactifs mesurés au cours des campagnes MARINA 8 , MECAGIR et LOIRE 2	345
Figure VIII.15.	Fractions particulières échangeables de Cd et de Co évaluées au cours des campagnes MARINA 8 , LOIRE 2 et MECAGIR par comparaison des coefficients de distribution des éléments naturels et des coefficients de distribution de leurs radioisotopes déterminés pour un temps de sorption de 24 heures (seuls les points de salinité inférieurs ou égaux à 30 sont pris en compte).....	347
Tableau VIII.3.	Fractions particulières échangeables moyennes de Cd et de Co déterminées dans les estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire pour la gamme de salinité 0 - 30.....	348
Figure VIII.16.	Relation entre les fractions particulières échangeables de Cd déterminées dans les estuaires de la Seine et de la Gironde et la teneur en MES le long du gradient salin.....	349
Figure VIII.17.	Relation entre les fractions particulières échangeables de Cd et de Co évaluées et la teneur en matières en suspension (seuls les points de salinité inférieurs à 30 sont pris en compte).....	351

Figure IX.1.	Schéma des différentes réactions prises en compte dans le modèle de spéciation de Cd.....	360
Tableau IX.1.	Equilibres pris en compte pour le calcul de la spéciation dissoute de Cd. Les constantes sont issues des travaux de Comans et van Dijk (1988). Les valeurs utilisées sont celles correspondent à 25°C. Aucune correction de température n'est effectuée.....	361
Figure IX.2.	Equilibres possibles pouvant régir la spéciation de Co en milieu estuarien et pris en compte dans le modèle MOCO.....	363
Tableau IX.2.	Equilibres de complexation en phase dissoute considérés pour la spéciation de Co. Les valeurs des constantes sont issues des travaux de Morel et Hering (1993) et de Sioud (1994).....	364
Tableau IX.3.	Bilans de masse appliqués aux sites de sorption des particules dans les modèles de spéciation de Cd, Co et Cs. Les équations décrites s'appliquent aux particules présentant une surface globalement amphotères (cas des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde). Dans le cas des particules caractérisées par un comportement acido-basique globalement non amphotère (cas des particules des estuaires de la Seine et du Rhône), les termes dans lesquels $Ka_{1,s}$ apparaît n'interviennent plus.....	368
Tableau IX.4.	Equations de conservation appliquées à Cd, Co et Cs dans les modèles de spéciation utilisés.....	369
Tableau IX.5.	Expression de la charge de surface dans le modèle de complexation utilisé pour Cd et Co en fonction des estuaires étudiés.....	370

VALIDATION DE L'APPROCHE DE MODELISATION

Tableau X.1.	Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulaires échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Cd. Les paramètres de sorption ont été déterminés expérimentalement à partir de matériels particulaires prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII).....	377
Figure X.1.	Campagnes MARINA 1 , PERTUIS et LOIRE 1 menées dans les estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire : exemple des résultats des simulations des profils de Cd en tenant compte d'une fraction particulaire échangeable moyenne et en utilisant les valeurs moyennes (param moy), minimales (param min) et maximales (param max) des paramètres de sorption déterminés expérimentalement (cf. tableau X.1).....	379
Figure X.2.	Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des campagnes réalisées dans l'estuaire de la Seine hormis la campagne MARINA 1 et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 10 %).....	381
Figure X.3.	Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des campagnes réalisées dans l'estuaire de la Gironde hormis la campagne PERTUIS et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 10 %).....	385

Figure X.4.	Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des deux campagnes réalisées dans l'estuaire de la Loire et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 5 %)	388
Tableau X.2.	Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulaires échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Co. Ces grandeurs ont été déterminées expérimentalement à partir de matériels particulaires prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII)	392
Figure X.5.	Campagnes menées dans l'estuaire de la Seine. Comparaison des concentrations dissoutes et particulaires en Co mesurées avec les concentrations simulées en prenant en compte différents processus : complexation de surface (CS simple) ; complexation de surface bi-cations (CS bi-cations) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans le tableau X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en Co de 10 %	397
Figure X.6.	Campagne LOIRE 2. Comparaison des concentrations dissoutes et particulaires en Co mesurées avec les concentrations simulées en prenant en compte différents processus : complexation de surface (CS simple) ; complexation de surface bi-cations (CS bi-cations) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans le tableau X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en Co de 3 %	402
Figure X.7.	Distribution des radiosotopes ⁵⁸ Co et ⁶⁰ Co dans l'estuaire du Rhône. Comparaison des pourcentages dissous et particulaires mesurés avec les pourcentages simulés en prenant en compte différents processus : complexation de surface (CS simple) ; complexation de surface bi-cations (CS bi-cations) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans le tableau X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en radiocobalts de 10 %	403
Tableau X.3.	Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulaires échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Cs. Les paramètres de sorption ont été déterminés expérimentalement à partir de matériels particulaires prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII). Quant à la valeur de la fraction particulaire échangeable indiquée pour l'estuaire du Rhône, elle a été fixée d'après les résultats des études de réversibilité des analogues radioactifs du cadmium et du césium obtenus suite aux marquages réalisées au cours des campagnes de terrain (cf. paragraphe VII.1.2.2)	406
Figure X.8.	Distribution des radiosotopes ¹³⁴ Cs et ¹³⁷ Cs dans l'estuaire du Rhône. Comparaison des pourcentages dissous et particulaires mesurés avec les pourcentages simulés à l'aide du modèle d'échange ionique Cs/K. Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans le tableau X.3 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en radiocésiums de 10 %	407

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Par la diversité et l'accessibilité des ressources côtières adjacentes, et du fait de leurs fonctionnalités biologiques fondamentales (zones de ponte et/ou de nurricerie pour les jeunes larves de nombreuses espèces de poissons et d'oiseaux, zones de passage de nombreuses espèces de poissons, ...), les embouchures fluviales constituent des environnements aux intérêts primordiaux qu'il faut préserver. Cependant, l'urbanisation et l'industrialisation accrues de ces zones et de leurs bassins versants représentent une menace permanente pour l'équilibre des milieux côtiers et la qualité physico-chimique et sanitaire des eaux et des ressources du littoral. Les activités humaines sont en effet à l'origine d'une anthropisation importante des milieux estuariens, conduisant à l'apparition de plus en plus fréquente de problèmes environnementaux majeurs liés aux dépassements des capacités d'auto-épuration du milieu (eutrophisation, dystrophies, contaminations diverses, ...). De tels dysfonctionnements, lorsqu'ils sont avérés, aboutissent le plus souvent à une limitation des usages des zones côtières et à une restriction, voire une interdiction temporaire de l'exploitation de leurs ressources avec les conséquences socio-économiques que cela implique (pêche, conchyliculture, tourisme).

Parmi ces problèmes, on compte la contamination par les éléments traces métalliques et les radionucléides, dont certains constituent un risque préoccupant pour l'environnement. En effet, si certains métaux sont souvent indispensables au métabolisme

des êtres vivants (oligo-éléments), nombre d'entre eux sont toxiques lorsque leur concentration dépasse un certain seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique de l'élément considéré. C'est le cas du fer, du manganèse, du cuivre, du zinc, du nickel ou du cobalt par exemple. D'autres comme le cadmium, le mercure, le plomb ou l'arsenic, ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être préjudiciables. Avec le mercure, le cadmium fait partie des trois métaux classés comme polluants prioritaires par la Communauté Economique Européenne et l'Organisation Mondiale de la Santé (Marchand et Kantin, 1995). A de très fortes concentrations comprises entre 1 et 10 mg.L⁻¹, de 20 000 à 200 000 fois plus élevées que les teneurs normalement rencontrées dans les eaux côtières, le cadmium provoque la mort à court terme des individus exposés. Les effets sublétaux sont expérimentalement observables pour des concentrations relativement importantes comprises entre 1 et 50 µg.g⁻¹ selon la durée de l'exposition. Chez l'homme, le phénomène de toxicité aïgue du cadmium est connu depuis 1950 sous le nom du syndrome d'Itaï-Itaï. Les radioéléments sont néfastes pour la santé humaine en raison des effets de leurs rayonnements ionisants sur l'organisme. Les dommages et les lésions engendrés par ces irradiations sont plus ou moins importants ; ils dépendent de la quantité de rayonnements reçue, certains n'apparaissant qu'au-delà d'un certain seuil. Aux risques inhérents à une exposition externe s'ajoutent les effets consécutifs à une exposition interne de l'organisme après inhalation d'air radioactif ou incorporation d'aliments contaminés. Comme les métaux traces, les radionucléides peuvent être bioaccumulés par les espèces marines appartenant aux groupes végétaux et animaux des différents niveaux trophiques et ainsi se trouver transférés au bout de la chaîne alimentaire. Ces phénomènes de bioconcentration sont fonction des formes physico-chimiques du radioélément, mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu et de la constitution et de l'état physiologique des organismes (âge, stade du développement, sexe). Parmi les radionucléides spécifiquement concernés par les processus actifs d'intégration biologique, on compte ceux dont l'isotope stable a un rôle physiologique connu tels que le radiocobalt ou le radiomanganèse, ou ceux voisins d'éléments à rôle biologique connu comme le radiocésium ou le radiostrontium.

Les activités humaines constituent les principales sources de contaminants métalliques véhiculés jusqu'aux estuaires et aux deltas. Ces derniers (Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, As, ...) sont le plus souvent directement déversés dans les eaux fluviales *via* les effluents

liquides rejetés par les différents types d'industrie (complexes chimiques, raffineries, industries minières, papeteries, industries de peinture, ...) ou les rejets effectués par les stations d'épuration après traitement des effluents urbains. Ils résultent également du lessivage des sols des bassins versants par les eaux de ruissellement qui entraînent l'extraction et assurent le drainage de composés issus des activités agricoles et viticoles (engrais, lisiers, fongicides, insecticides, ...) ou des retombées atmosphériques. Les émissions atmosphériques de métaux lourds proviennent principalement de la combustion de charbon et de pétrole (Co, Ni, Sn mais également Cr, Cu, Mn, Zn), de la production primaire et secondaire de métaux non ferreux (Cu, Cd, Pb et Ni), de la fabrication d'aciers et d'alliages ou encore de l'incinération des déchets et des ordures ménagères (Pb, Cd, Hg) (Marin, 1998). A l'heure actuelle, les rejets anthropiques métalliques vers l'atmosphère sont de 10 à 15 fois supérieurs aux rejets d'origine naturelle, principalement dus aux éruptions volcaniques et aux feux de forêts (Elbaz-Poulichet, 1988).

Comme les contaminants métalliques, les radionucléides dispersés dans l'environnement ont une origine naturelle et anthropique. Les radionucléides naturels sont essentiellement les radionucléides cosmogéniques et les radionucléides primordiaux. En règle générale, les radionucléides cosmogéniques atteignent les océans par l'interface atmosphère/océan tandis que les radionucléides primordiaux, stockés dans les roches continentales arrivent à l'océan par l'intermédiaire des fleuves à la suite du lessivage des sols (Chesselet et Lalou, 1988). Les radionucléides artificiels proviennent de diverses sources : les essais d'armes nucléaires réalisés dans l'atmosphère jusqu'en 1980, les retombées liées à l'accident du satellite Transit 5BN-3 en 1964 et à l'accident de la centrale de Tchernobyl en 1986, les rejets contrôlés d'effluents gazeux ou liquides faiblement radioactifs des industries nucléaires ainsi que diverses autres sources mineures comme les rejets des établissements utilisateurs de radionucléides (hôpitaux, centres de recherche). Les retombées des tirs atmosphériques, celles de l'accident du satellite Transit 5BN-3 et celles de l'accident de Tchernobyl ont eu un impact global sur l'environnement par le biais des produits radioactifs qu'elles ont libérés dans l'atmosphère, tandis que les rejets générés par les installations nucléaires en fonctionnement normal, les centres de recherche et les établissements hospitaliers ont un impact local ou régional. En ce qui concerne les rejets liés à l'industrie nucléaire, les installations nucléaires à l'origine des

rejets les plus importants de radionucléides sont les centres de retraitement des combustibles et dans une moindre mesure les centrales de production (CEC, 1989 ; Cigna *et al.*, 1994). Parmi ceux-ci, on compte les radiocésiums (^{134}Cs et ^{137}Cs) et les radiocobalts (^{58}Co et ^{60}Co).

La multiplication des problèmes d'environnement au fil des années le long du littoral français, parmi lesquels la contamination par les éléments métalliques et les radionucléides, a conduit à une prise de conscience par les différents interlocuteurs (collectivités, administrations, usagers, professionnels de la mer, ...) de l'intérêt fondamental de préserver l'intégrité des zones littorales et de leurs richesses naturelles. Ce constat a progressivement abouti à la formulation par les pouvoirs publics de la nécessité de la mise en place d'une gestion concertée du littoral permettant de concilier les valeurs économiques et les préoccupations écologiques souvent négligées par le passé. De cette prise de conscience, un certain nombre de programmes de recherche a vu le jour à l'échelle des embouchures fluviales majeures françaises au cours de la dernière décennie. Ceux-ci ont été conduits dans le but de permettre une meilleure connaissance du fonctionnement (et du dysfonctionnement) des milieux estuariens (hydrodynamique, dynamique sédimentaire, production primaire, niveau de contamination, ...) et de conduire au développement d'outils scientifiques d'aide à la décision et de méthodes applicables à une gestion intégrée et durable des secteurs sensibles et convoités que sont les milieux côtiers.

Ce travail s'insère dans cette problématique générale. Il constitue une contribution à l'élaboration de modèles mathématiques capables de prédire le devenir des éléments traces déversés en zone d'estuaire et les conséquences de toute modification d'origine naturelle ou anthropique sur le milieu littoral. Son principal objectif est d'établir une approche méthodologique, basée sur l'utilisation de données de terrain et de résultats expérimentaux obtenus en laboratoire, devant permettre d'appréhender et de modéliser le comportement des métaux et des radionucléides non conservatifs lors de leur transit estuarien.

Notre étude s'est plus spécialement concentrée sur la géochimie des éléments traces au sein des embouchures des quatre grands fleuves français : Seine, Loire, Gironde et Rhône. Ces zones intéressent directement les recherches menées par le laboratoire des

Polluants Chimiques de l'Ifremer (DEL/PC) et le laboratoire d'Etudes Radioécologiques Continentales et de la Méditerranée de l'IPSN (LERCM) qui visent à évaluer l'impact des apports contaminants par les estuaires sur la qualité du littoral français et leurs conséquences sur l'exploitation des ressources marines. Le laboratoire DEL/PC s'intéresse à l'étude et à la modélisation de la dynamique des métaux traces dans les estuaires de la façade atlantique (Seine, Loire, Gironde). Les recherches entreprises par le LERCM concernent essentiellement le comportement des radionucléides en Méditerranée nord occidentale, le golfe du Lion et l'estuaire du Rhône étant les zones plus spécialement étudiées compte tenu des multiples installations nucléaires localisées dans le bassin rhodanien. Pour mener à bien ces études, les deux laboratoires s'appuient sur la réalisation de campagnes de terrain dans le cadre de grands programmes de recherche nationaux et/ou européens parmi lesquels on peut citer les programmes *Seine-Aval*, *LITEAU Gironde*, les chantiers atlantique et méditerranéen du *PNEC* ou encore les programmes *MATER* et *MARINA-MED*. Ces programmes visent notamment à :

- ☑ dresser un bilan de l'état de contamination de ces zones en identifiant les sources et en quantifiant les apports en contaminants métalliques et en radioéléments qui les affectent ainsi qu'en évaluant les niveaux de contamination métallique et de radioactivité observés dans les différents compartiments de l'écosystème ;
- ☑ estimer les flux nets et la spéciation des contaminants métalliques et des radionucléides parvenant à l'océan, ce qui implique de déterminer les processus biogéochimiques majeurs qui contrôlent le transfert et la dispersion des apports dissous et particulaires déversés en zone d'estuaire et les variables environnementales clés qui les régulent. Les processus d'accumulation et de relargage des métaux traces et des radionucléides par les sédiments au niveau du bouchon vaseux des estuaires macrotidaux et du delta immergé du grand Rhône font également l'objet d'une attention particulière ;
- ☑ contribuer grâce aux données acquises au développement d'outils mathématiques, capables de reproduire la distribution spatio-temporelle des métaux traces et des radionucléides au sein des différents compartiments estuariens (eau, particules en suspension, sédiments, *biota*) et de prédire les formes physico-chimiques sous lesquelles ils parviennent au domaine marin.

Le programme scientifique *Seine-Aval*, dont le premier volet s'est achevé en 1999, a permis de faire le point sur l'état actuel de l'estuaire de la Seine et d'améliorer l'état des connaissances nécessaires à la compréhension du fonctionnement de cet écosystème (Romaña, 1998). L'axe de recherche concernant la dynamique des contaminants auquel a pris part le laboratoire DEL/PC a permis d'établir les niveaux de concentration des contaminants chimiques dans l'estuaire (Chiffolleau *et al.*, 1999) et de mieux connaître les processus régissant le comportement de certains métaux traces dans la zone de mélange, en particulier celui du cadmium et du mercure (Cossa et Ficht, 1999 ; Gonzalez *et al.*, 1999, 2001). Les niveaux de concentration en contaminants métalliques ont également été mesurés dans l'estuaire de la Gironde à l'occasion de plusieurs campagnes de terrain menées dans le cadre du volet atlantique du Chantier National d'Océanographie Côtière (PNOC). Une attention particulière a été accordée à l'évaluation de la pollution au cadmium de l'estuaire et les flux de cet élément parvenant à la baie de Marennes-Oléron. Les campagnes menées dans l'estuaire de la Loire par l'équipe DEL/PC ont porté spécifiquement sur l'étude du comportement du cadmium dans l'estuaire. Les études et les campagnes effectuées par le LERCM ont quant à elles permis une meilleure estimation des bilans de matière déversés au niveau de l'embouchure du grand Rhône et des radionucléides associés (Charmasson *et al.*, 1996 ; Arnaud, 1997). Elles ont également permis de préciser le devenir et l'impact des effluents rhodaniens en Méditerranée (Calmet et Fernandez, 1990 ; Charmasson *et al.*, 1994a, 1994b ; Charmasson, 1998 ; Charmasson *et al.*, 1999). La mise en évidence des forts taux de sédimentation au voisinage immédiat de l'embouchure a révélé l'existence d'accumulations importantes sur le plateau continental des radionucléides rejetés par les installations rhodaniennes (Radakovitch *et al.*, 1999). Des études d'ordre plus général, comme l'étude du rôle des colloïdes dans les mécanismes de transfert de certains radionucléides artificiels (^{137}Cs , ^{60}Co et ^{106}Ru) drainés par le Rhône vers les eaux méditerranéennes ont par ailleurs été entreprises (Eyrolle, 1998 ; Eyrolle et Charmasson, 2000a, 2000b).

Les campagnes réalisées par le laboratoire DEL/PC dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde dans différentes conditions hydrologiques ont permis d'accumuler un grand nombre de mesures de terrain durant ces dernières années, en particulier celles concernant les distributions de Cd et de Co, qui avec Cs, correspondent

aux éléments sur lesquels nous avons concentré notre étude. Celles-ci constituent des données précieuses que nous allons tenter d'exploiter et de mettre à profit pour bâtir et valider une approche méthodologique devant conduire à la modélisation du comportement de Cd, Co et Cs en milieu estuarien. Compte tenu des long temps de résidence des particules qui caractérisent les systèmes macrotidaux, les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde constituent des milieux particulièrement propices à la mise en évidence et la caractérisation des phénomènes de redistribution des éléments traces dans la zone de mélange des eaux fluviales et des eaux marines.

Stratégie de l'étude

Les embouchures fluviales sont des zones facilement accessibles mais particulièrement complexes, ce qui complique les études menées au sein de ces milieux. Les résultats obtenus sont difficilement généralisables en raison de la variabilité spatiale et temporelle de l'hydrodynamique et des propriétés physico-chimiques des eaux estuariennes. En effet, celles-ci se caractérisent par des gradients physico-chimiques très marqués (pH, force ionique, [MES], [ions majeurs], [ligands dissous], ...) et par une grande diversité des processus de transport et de dépôt (advection, tri granulométrique, érosion, diffusion, ...) et des mécanismes de transfert dissous/particulaire auxquels les contaminants se trouvent soumis dans la colonne d'eau ainsi qu'à l'interface eau/sédiment (adsorption/désorption, floculation/défloculation, assimilation/régénération biologique, précipitation/dissolution, ...) (Olsen *et al.*, 1982). L'existence de ces gradients et de ces divers processus physico-chimiques et biologiques est à l'origine des modifications de la distribution de nombreux éléments stables et de radionucléides qui transitent par ces environnements. Lorsque l'on assiste à une redistribution de l'élément entre la phase dissoute et particulaire au cours du transit estuarien, celui-ci est dit *non conservatif*.

Les métaux traces et les radionucléides sont présents sous différentes formes physico-chimiques dans les eaux naturelles. On peut les rencontrer à l'état dissous sous forme d'ions libres plus ou moins hydratés ou encore complexés par des ligands dissous inorganiques et/ou organiques. Ils peuvent aussi se trouver à l'état "solide", associés aux particules, et à l'état colloïdal, liés à des substances organiques et/ou minérales. La distinction entre ces diverses formes constitue la *spéciation* physico-chimique d'un

élément. Ces différentes espèces peuvent être séparées opérationnellement par filtration selon un critère de taille arbitraire. Toutes les formes physico-chimiques des contaminants ne présentent pas un caractère majeur de toxicité vis-à-vis du milieu. Les espèces dissoutes libres sont généralement les formes les plus biodisponibles et donc les plus toxiques pour les organismes vivants. Dans l'optique d'une meilleure gestion des rejets et de l'évaluation de l'impact de toute modification d'origine naturelle ou humaine sur le milieu littoral, la seule mesure des concentrations dissoutes et particulaires des contaminants ne suffit pas. Il faut aussi pouvoir évaluer sous quelle(s) forme(s) physico-chimique(s) ils vont parvenir à l'océan. Cela implique donc d'évaluer par quel biais la spéciation des contaminants déversés en zone d'estuaire va se trouver modifiée, c'est-à-dire de déterminer les processus dominants et les variables environnementales qui vont conditionner le passage d'une espèce à une autre au cours du transit vers la mer ouverte.

Devant la complexité et la diversité des milieux estuariens, la modélisation mathématique constitue un outil intéressant pour étudier le comportement des éléments traces non conservatifs lors du transit fleuve/océan. Elle permet en effet d'intégrer la grande variabilité spatio-temporelle du milieu et de prévoir les effets des modifications du système (augmentation des apports par les fleuves, rejets, changements des conditions physico-chimiques, ...) sur les flux dissous et particulaires des contaminants vers le domaine marin. De surcroît, elle offre l'avantage de permettre un calcul de spéciation des contaminants tout le long des eaux estuariennes, informations indispensables à la réalisation d'études d'impact. C'est ce type d'approche qu'a choisi de mettre en place le département DEL/PC de l'Ifremer. Ce dernier s'appuie sur le couplage d'un modèle hydrodynamique avec un modèle géochimique de spéciation, le modèle MOCO (MOdèle de COmplexation) (Gonzalez *et al.*, 1999, 2001 ; Thouvenin *et al.*, 1997, 2001). Le modèle hydrodynamique permet de prendre en compte la variabilité des processus hydrosédimentaires qui se déroulent dans l'estuaire en fonction de la période considérée. Il permet ainsi de transporter les variables dissoutes et particulaires en fonction des conditions hydrologiques rencontrées. Le modèle MOCO, quant à lui, permet de prendre en compte les processus dissous/particulaire auxquels sont soumis les contaminants en fonction des variables physico-chimiques et qui vont régir leur partition au cours de leur transport vers la mer ouverte. L'intégration de la variabilité des processus

hydrodynamiques et chimiques qui prennent place dans l'estuaire, lorsqu'elle est efficace, permet à terme de simuler la spéciation des contaminants et donc prédire leur biodisponibilité en fonction de l'espace et du temps de même que les flux de contaminants qui parviennent à la mer ouverte.

Le développement de tels modèles mathématiques repose sur une bonne connaissance des processus majeurs (type de réaction d'échange dissous/particulaire, cinétique des processus mis en jeu, ...) qui contrôlent la distribution de l'élément étudié et des variables physico-chimiques clé qui les régulent (salinité, pH, concentrations et nature des matières en suspension, ligands organiques dissous, anions et cations majeurs de l'eau de mer, conditions oxydo-réductrices, ...). Ces informations peuvent être recueillies par l'intermédiaire des études de terrain et des expérimentations en laboratoire qui permettent de quantifier un certain nombre de paramètres nécessaires au développement du modèle et à la vérification des hypothèses sur lesquelles il repose.

Une non conservativité des métaux spécifiquement étudiés dans le cadre de ce travail - Cd, Co et Cs - est le plus souvent rapportée en zone d'estuaire. Il est donc nécessaire de tenir compte des échanges entre les particules et la phase dissoute si l'on veut pouvoir quantifier correctement leurs flux apportés aux zones côtières par les estuaires et les deltas. Les réactions d'adsorption/désorption qui régissent en partie le comportement de Cd, Co et Cs diffèrent d'un élément à l'autre. Ces réactions représentent une partie des processus de transfert dissous/particulaire recensés dans les milieux estuariens, ce qui avec le caractère de (radio)toxicité présenté par le cadmium, les radiocésiums et les radiocobalts, a constitué les critères de choix d'étude de ces éléments. Par ailleurs, les trois éléments retenus présentent l'avantage de posséder des radioisotopes émetteurs gamma, dont les spectres n'interfèrent pas et aux demi-vies assez longues, rendant possible la réalisation d'expérimentations basées sur l'utilisation de leurs analogues radioactifs (^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs) et nécessaires à la compréhension et à la simulation de leur (bio)géochimie estuarienne.

Objectifs de l'étude

La réussite du couplage entre le modèle hydrodynamique et le modèle géochimique MOCO, on l'a dit, requiert de cerner au mieux les réactions d'échange à l'interface

eau/particule pressenties pour être en grande partie responsables de la non conservativité des éléments étudiés. C'est cette nécessité qui a dicté les objectifs de la présente étude. Ceux-ci tiennent en quatre points qui correspondent aux différentes étapes qui ont ponctué notre travail. Il s'agissait ainsi de :

1. cerner les processus dominants et les variables physico-chimiques connus pour gouverner le comportement et modifier la spéciation des trois éléments étudiés au cours du transit estuarien. Cette étape repose essentiellement sur une étude de la bibliographie existante ;
2. mener des campagnes de terrain permettant l'acquisition de mesures *in situ* en complément des mesures existantes et des données bibliographiques disponibles afin de conforter le choix des processus à prendre en compte dans le modèle MOCO, mais aussi de vérifier la validité des équilibres considérés à travers la simulation des distributions effectives mesurées ;
3. bâtir et réaliser les plans d'expériences permettant de justifier l'approche de modélisation choisie en vérifiant les principales hypothèses du modèle utilisé, ceci au travers de l'étude de la cinétique des réactions de sorption mises en jeu et de leur caractère de réversibilité ;
4. quantifier expérimentalement les paramètres nécessaires à la modélisation, à savoir les propriétés globales intrinsèques de surface moyennes, minimales et maximales des particules naturelles rendant compte au mieux de la réactivité des matériaux particuliers estuariens vis-à-vis des éléments traces et de leurs capacités de sorption en relation avec leur nature géochimique.

Organisation du manuscrit

Le manuscrit s'articule en 10 chapitres divisés en quatre parties. La première partie est consacrée à la présentation des généralités concernant les milieux estuariens ainsi que des connaissances nécessaires à l'étude et la modélisation des contaminants traces dans ces environnements. Celle-ci commence par un rappel du fonctionnement spécifique des estuaires macrotidaux et des deltas et donne les principales caractéristiques des estuaires

français étudiés (chapitre I). Elle se poursuit par la présentation des données relatives à la distribution du cadmium, du cobalt et du césium au sein des écosystèmes fluviaux et marins et à leur comportement dans la zone d'interface entre ces deux milieux (chapitre II). Dans le dernier chapitre, nous décrivons les différentes possibilités de modélisation des processus d'adsorption/désorption rapportées dans la littérature pour décrire la distribution des métaux traces au sein des milieux aquatiques, puis nous présentons l'approche de modélisation pour laquelle nous avons opté compte tenu des objectifs qui étaient les nôtres (chapitre III).

La seconde partie débute par la description des différentes campagnes auxquelles nous avons pris part durant ce travail ainsi que les divers prélèvements et échantillonnages réalisés (chapitre IV) ; elle se poursuit par la présentation des techniques analytiques et des méthodes expérimentales mises en œuvre au laboratoire dans le but de caractériser la géochimie et la réactivité de surface des matériels particuliers des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône (chapitre V). Le chapitre VI est consacré à la description des expériences d'incubation basées sur l'utilisation de traceurs radioactifs, visant à estimer les constantes thermodynamiques rendant compte de l'affinité de Cd, Co et Cs pour les particules estuariennes, à évaluer les fractions particulières échangeables moyennes de ces éléments au sein des systèmes estuariens étudiés, ainsi qu'étudier leur cinétique de sorption et vérifier la réversibilité totale des processus mis en jeu.

Les résultats acquis au cours de ces expérimentations et leurs interprétations font l'objet de la troisième partie (chapitres VII et VIII). Ceux-ci sont exploités dans la quatrième partie du manuscrit consacrée à la description et à la mise en forme mathématique des processus de sorption mis en évidence pour chaque contaminant et simulés à l'aide du modèle MOCO (chapitre IX). Le dernier chapitre présente les différentes simulations effectuées à l'aide du modèle à partir des données recueillies lors des campagnes de terrain menées dans les estuaires macrotidaux de la façade atlantique et de quelques données relatives à l'estuaire du Rhône issues de la littérature (chapitre X). Les résultats présentés permettront d'attester de la validité des processus simulés et des hypothèses de base du modèle MOCO, mais aussi d'en préciser les limites.

1^{ère} Partie

GENERALITES

- CHAPITRE I -

**PRINCIPALES CARACTERISTIQUES
DES ZONES ESTUARIENNES ETUDIEES**

Sur l'ensemble de sa façade maritime, la France dispose de plus d'une centaine d'embouchures de taille extrêmement variable. Sur la totalité, moins de 5 % sont des embouchures de grands fleuves. Les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde, avec des débits fluviaux moyens de plus de $400 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, constituent les estuaires les plus importants de la façade Manche-Atlantique. Quant au Rhône, son débit moyen avoisinant $1800 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ fait de son delta l'embouchure fluviale majeure du littoral méridional français. Un certain nombre d'études menées au sein de ces quatre zones françaises a permis d'améliorer les connaissances sur l'hydrodynamique et le transport sédimentaire propre à chacune, paramètres clé, indispensables à la compréhension des échanges entre les eaux douces et les eaux marines qui se déroulent dans les systèmes estuariens. C'est ce contexte hydrosédimentaire qui contrôle les processus biogéochimiques à l'interface des deux masses d'eau, qui vont eux-mêmes gouverner le devenir des apports en contaminants (nutriments, métaux traces, polluants organiques, radionucléides) et donc leur impact sur la qualité des eaux littorales.

Après un rappel des généralités concernant le fonctionnement des estuaires et des deltas, ce chapitre présente les processus hydrodynamiques et sédimentaires caractéristiques des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône et dresse un bilan succinct de leur état de pollution respectif.

I.1. Estuaires et deltas : rappel des points fondamentaux

D'une manière générale, les estuaires et les deltas constituent l'ensemble des interfaces entre les fleuves et les océans. Possédant à la fois des caractéristiques fluviales et océaniques, ils ont des propriétés spécifiques qui se manifestent principalement sous les formes d'une hydrologie et d'une hydrodynamique particulières et de propriétés sédimentologiques et géochimiques spécifiques. Ces propriétés physiques et chimiques leur confèrent une fonction biologique (flore et faune) qui contribue aussi à en faire des écosystèmes originaux.

I.1.1. Délimitation géographique

Pendant longtemps, les scientifiques ont cantonné le domaine estuarien à la zone de dilution des eaux d'origine marine par les eaux douces, leurs champs d'études se focalisant par conséquent sur les seuls secteurs soumis à l'influence saline. Dans un tel contexte, c'est la limite de l'intrusion saline qui servait de délimitation amont. Consécutivement aux travaux de Fairbridge (1980), une zone supplémentaire, la partie soumise aux seuls effets de la marée dynamique, est incluse à la notion d'estuaire, donnant lieu à une nouvelle définition et à son découpage en plusieurs secteurs : *"un estuaire est un bras de mer pénétrant une vallée fluviale jusqu'à la limite amont de la propagation dynamique de la marée, habituellement divisible en trois parties que sont le bas estuaire ou estuaire marin, l'estuaire moyen, sujet à d'importants mélanges entre eaux douces et eaux salées et le haut estuaire ou estuaire fluvial, caractérisé par de l'eau douce mais sujet aux actions quotidiennes de la marée"* (Fairbridge, 1980). Depuis l'instauration de cette nouvelle définition permettant d'appréhender l'écosystème dans sa globalité, deux frontières peuvent être utilisées pour délimiter les zones estuariennes en amont : la limite de la marée saline, observable à la fois dans les estuaires et les deltas, ou la limite plus amont de la marée dynamique propre aux estuaires stricto sensu. Le choix est donc fonction du type d'estuaire étudié mais aussi de la nature des travaux qui y sont menés et du domaine scientifique qu'ils recouvrent. La délimitation aval des systèmes estuariens et deltaïques a toujours été plus problématique et demeure floue encore aujourd'hui. En effet, dans la plupart des cas, le mélange de l'eau douce avec les eaux marines s'étend au-delà de la simple limite géographique des côtes qui ne peut donc pas être utilisée comme frontière. Si

on s'en réfère aux définitions des précurseurs en la matière, cette zone de mélange, appelée plume, peut être délimitée à l'aval par une salinité d'environ 33,5 (MacHugh, 1967). D'autres auteurs définissent encore la limite extrême aval des estuaires et des deltas comme étant la limite de l'influence connue des eaux fluviales (Avoine, 1981), ce qui demeure très vague.

En définitive, compte tenu de ce qui précède, il apparaît nécessaire de toujours préciser la zone concernée par le cadre des travaux menés, en sachant qu'en raison de la nature dynamique première des embouchures, il ne peut s'agir que d'une délimitation très "élastique" : les frontières géographiques, quelque soient celles utilisées, varient en fonction des conditions hydrologiques saisonnières, des cycles vives eaux - mortes eaux, mais également à une moindre échelle, au gré des cycles de marée biquotidiens. En ce qui concerne ce travail, la délimitation de notre domaine d'étude au sein des estuaires macrotidaux de la Seine, de la Loire et de la Gironde et de la zone deltaïque rhodanienne, s'étend depuis la limite maximale amont de l'intrusion saline jusqu'au point aval de mesure du maximum de salinité, situé le plus souvent au large de l'embouchure. C'est dans cette zone couvrant la totalité du gradient salin que les processus biogéochimiques susceptibles de modifier la spéciation des éléments traces et des radionucléides et d'influencer leur devenir sont connus pour être les plus intenses.

I.1.2. Similitudes et différences

Bien que le seul fait d'avoir recours aux deux termes *estuaires* et *deltas* suffise à impliquer une séparation en deux environnements distincts, sur le plan dynamique, les estuaires et les deltas constituent à vrai dire les deux extrêmes d'un système continu. D'un point de vue morphologique, ces deux environnements se distinguent facilement : un *delta* est une avancée de la côte liée à des accumulations fluviales qui gagnent sur la mer, tandis qu'un *estuaire* est une zone de retrait de la côte où la mer se mélange à l'eau du fleuve. Par contre, les mécanismes hydrodynamiques qui sont l'élément moteur de tous les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui s'y produisent, sont fondamentalement les mêmes dans les deux et ne diffèrent que par leur intensité et l'existence de masses d'eau oscillantes au sein des estuaires proprement dit. De la nature, la géométrie et l'intensité des gradients de mélange entre eau douce et eau marine, en

liaison avec les apports sédimentaires, dépend le type estuarien ou deltaïque de l'embouchure. D'une façon schématique, un *delta* correspond à un environnement où l'élément fluvial domine, soit par son débit ou par la faible dynamique océanique que constitue la marée. Cette absence notable d'amplitude de marée conduit à un mélange des eaux douces et des eaux marines majoritairement à l'extérieur de la limite géographique des côtes, à une forte stratification des eaux et à une sédimentation importante des apports solides fluviaux qui aboutissent à la formation de multiples canaux par l'intermédiaire desquels l'eau douce rejoint la mer. A l'inverse, un *estuaire* est une zone où l'élément marin a tendance à dominer l'élément fluvial, généralement à cause d'une marée importante. Dans ce cas, les contraintes hydrodynamiques sont telles que les matières en suspension sont partiellement retenues à l'intérieur de la vallée fluviale, menant à un comblement progressif du chenal, et partiellement exportées au large du plateau continental. L'estuaire conserve alors la morphologie d'un chenal et le mélange des eaux douces avec l'eau de mer a lieu partiellement ou majoritairement à l'intérieur de la limite géographique des côtes.

Les variations saisonnières de l'écoulement fluvial, représentées par le débit liquide instantané, fait qu'une embouchure peut tantôt être de type deltaïque, tantôt de type estuarien. En France, il n'existe pas d'embouchure où ce phénomène d'alternance puisse se produire, car il n'existe pas de zones où la marée soit modérée. En effet, sur la côte méditerranéenne, la marée est pratiquement inexistante (< 50 cm) si bien que les fleuves ont une tendance deltaïque marquée par une relative absence de mélange entre l'eau douce et l'eau salée se traduisant par des gradients et des stratifications de salinité très prononcés. Sur la côte atlantique, par contre, l'amplitude des marées est élevée (> 3 m), ce qui amplifie les phénomènes de mélange eau douce - eau salée, créant un environnement estuarien caractérisé par des gradients de salinité plus faibles. Les embouchures des rivières françaises se divisent donc en deux groupes nettement distincts : les estuaires à proprement parler de la façade Manche-Atlantique et les zones deltaïques de la frange littorale méditerranéenne. Cette "bipolarisation" est la raison pour laquelle les scientifiques français ont toujours eu tendance à classer les embouchures fluviales en deux catégories : estuaires et deltas. Dans les pays où les phénomènes de marée existent à toutes les échelles, par exemple aux Etats-Unis, la tendance est plutôt de considérer les deux comme

exprimant le même type de phénomène, mais à des intensités différentes. Cette tendance se reflète dans la définition des estuaires de Pritchard (1967) : "un estuaire est un plan d'eau côtier partiellement confiné, ouvert à l'océan d'un côté, et à une rivière de l'autre et où il se produit une dilution mesurable de l'eau de mer par l'eau douce dérivée des ruissellements terrestres". Cette définition, parfaitement consensuelle, s'applique à n'importe quel type d'embouchure, aussi bien deltaïque qu'estuarienne.

I.1.3. Conséquences sur l'hydrologie et la dynamique sédimentaire

I.1.3.1. Cas des embouchures macrotidales

L'existence des gradients verticaux de salinité résultant du déversement dans la mer des eaux douces fluviales est en grande partie responsable de la dynamique hydrosédimentaire des estuaires macrotidaux. En effet, les gradients verticaux de salinité génèrent des gradients verticaux de densité qui sont à l'origine d'une superposition de deux types de courants, l'un fluvial, dirigé de l'amont vers l'aval en surface, et l'autre de marée, dirigé de l'aval vers l'amont, donnant lieu dans l'estuaire à une circulation résiduelle de densité qui dépend principalement de la géométrie et la nature des fonds, du débit d'eau douce ainsi que de l'importance de la marée. Cette prédominance des courants de flot au fond des estuaires macrotidaux, sous l'action oscillante de la masse d'eau marine, engendre un transport de sable vers l'amont tandis que le courant fluvial exerce une action opposée vers l'aval en surface. Il en résulte une convergence des apports par charriage marin et fluvial. En ce qui concerne les sédiments en suspension, la convergence des courants résiduels de fond dans la partie amont de l'intrusion saline, décrite pour la première fois par Harleman et Ippen (1969) comme la zone du point nodal, engendre un piégeage et une concentration des particules fines. Il apparaît alors un maximum local de turbidité appelé bouchon vaseux par Glangeaud (1938) où l'accumulation des particules peut atteindre jusqu'à 1 g.L^{-1} en surface et 10 g.L^{-1} au fond. La déformation de l'onde de marée, phénomène naturel rencontré dans les estuaires macrotidaux (Dyer, 1994) induit par la diminution des profondeurs de l'estuaire à mesure que l'on remonte sur l'amont et qui s'exprime par une prédominance du flot sur le jusant contribue également à sa formation (Avoine *et al.*, 1986 ; Guézennec, 1999). Le cycle des variations mortes eaux - vives eaux des coefficients de marée et des variations saisonnières de débit fluvial est responsable

d'échanges des particules fines entre le bouchon vaseux en pleine eau et la couche de crème de vase sur le fond ainsi que des migrations oscillatoires aval - amont des matériaux fins.

Le maximum de turbidité est la plupart du temps localisé dans les régions de faible salinité et dans la zone incluse entre la limite de l'intrusion saline et la limite de la marée dynamique, c'est-à-dire la zone soumise aux effets de la marée mais dans laquelle les eaux sont douces que constitue la *rivière tidale* (Allen, 1972). Sa position moyenne dans l'estuaire est fonction du débit fluvial. Ainsi lors de crues exceptionnelles, le bouchon vaseux se déplace vers l'aval et peut être en grande partie expulsé sur le plateau continental. Outre ces migrations longitudinales, il subit également les cycles de dépôt - remise en suspension aux échelles de temps diurne, lunaire et saisonnière (Allen *et al.*, 1980). La concentration en matières en suspension dans la zone de turbidité maximale est liée à trois facteurs. En premier lieu, elle dépend de l'intensité de l'érosion mécanique sur les bassins versants qui conditionne l'apport de matières en suspension par les fleuves. Elle résulte ensuite de l'augmentation de la force ionique lors du mélange des eaux douces et des eaux salées qui conduit à la floculation de matières colloïdales et à une production de matières en suspension dans l'estuaire. Enfin, elle est tributaire des variations saisonnières et/ou épisodiques du débit fluvial. Ainsi par exemple, les longues périodes sans crue génèrent de plus fortes concentrations particulières dans la zone turbide puisque l'exportation de matières en suspension vers l'océan est alors réduite. Le bouchon vaseux joue un rôle considérable du point de vue hydrosédimentaire car en tant que zone tampon entre les eaux fluviales et les eaux marines, il constitue une véritable zone de stockage plus ou moins transitoire pour les particules et pour les contaminants associés.

En raison de ces conditions de circulation importante et de dynamique sédimentaire rencontrées au niveau des estuaires macrotidaux, les particules en suspension collectées dans ces zones sont le produit de l'homogénéisation dans le temps et dans l'espace des solides transportés par le fleuve à différentes saisons et périodes hydrologiques. Pour Sioud (1994), ces conditions font de ces estuaires des sites particulièrement intéressants pour étudier les effets de la variation de la composition chimique de l'eau sur les processus d'adsorption et de désorption des contaminants lors du mélange estuarien.

I.1.3.2. Cas des deltas

Au niveau des embouchures microtidales, les importants gradients verticaux de salinité générés par la rencontre des eaux douces et des eaux marines donnent lieu à des phénomènes tout à fait différents de ceux observés dans les milieux macrotidaux. En l'absence *quasi* totale de marée et sous l'effet d'un débit fluvial important, l'eau douce et l'eau de mer se mélangent difficilement, entraînant le maintien de masses d'eau bien individualisées dans l'embouchure. De l'instauration de cet équilibre dynamique entre deux masses d'eau de densité différente résulte la formation d'un *coin salé* et d'un *plume de surface* (Stommel et Farmer, 1952 ; Pritchard, 1955). Les eaux marines, plus denses, pénètrent dans le lit du fleuve, générant la présence d'une couche de surface plus ou moins fine d'eau douce pouvant persister sur plusieurs kilomètres au-delà de l'embouchure. L'étendue et la direction du *panache* des eaux du fleuve dépendent de la direction et de la force du vent ainsi que des conditions saisonnières de débit du fleuve (étiage ou crue) ; quant à son épaisseur, elle est fonction essentiellement de la largeur de l'estuaire (Wang, 1988). L'étendue du coin salé et l'intrusion du front salin à l'intérieur du fleuve sont également tributaires des variations du débit fluvial et de la géométrie de l'estuaire (Kostaschuk et Atwood, 1990 ; Huang *et al.*, 1994 ; Stephens et Imberger, 1996 ; Xiao et Shen, 1998). D'une étendue maximale en période d'étiage, la zone du coin salé est fortement réduite lors de l'observation des conditions hivernales et des épisodes de fortes crues, pouvant même totalement disparaître dans le cas des débits les plus extrêmes, l'estuaire se transformant alors en rivière (Ibanez *et al.*, 1997 ; Kurup *et al.*, 1998).

Comme pour le comportement des masses d'eau, la dynamique sédimentaire des zones deltaïques contraste fortement avec celle des embouchures soumises à l'influence de la marée. Contrairement aux conditions érosives rencontrées au sein des estuaires à marée et de l'existence de cycles de dépôt et de remise en suspension, ce sont les phénomènes de sédimentation des particules en suspension qui prévalent majoritairement dans les embouchures microtidales (Ferrer, 1983 ; Pauc, 1989 ; Ibanez *et al.*, 1997). Les matières en suspension fluviales transportées avec une certaine vitesse par les eaux douces voient leur vitesse modifiée à leur arrivée dans la masse d'eau salée et sédimentent plus ou moins rapidement en fonction de leur diamètre, de leur densité et des conditions hydrodynamiques rencontrées (Bursik, 1995 ; Jensen *et al.*, 1999). Ce phénomène de

sédimentation est encore accentué sous l'effet des brutales modifications de force ionique qui entraînent la floculation des particules les plus fines dans la zone d'interface entre la couche d'eau dessalée et la couche marine (Pauc, 1989).

I.1.3.3. Conséquences sur le temps de résidence

Le temps de résidence d'un composé conservatif dans un estuaire est défini comme le temps nécessaire pour remplacer la totalité de ce composé présent dans un volume donné. Celui-ci est égal au rapport entre ce volume et le débit moyen sur un cycle de marée. Il diminue avec le débit et la stratification des eaux et augmente avec la marée et le mélange. L'écoulement des eaux douces pénétrant en zone d'estuaire, on l'a vu, est freiné par le mouvement antagoniste du prisme de marée. A chaque flot, les eaux fluviales sont repoussées vers l'amont. Leur écoulement jusqu'à l'embouchure est donc plus ou moins rapide, l'eau douce pouvant résider de quelques jours à plusieurs semaines dans l'estuaire en fonction du type d'embouchure (estuaire macrotidal à bouchon vaseux ou microtidal), de l'amplitude de la marée et des conditions de débit.

Compte tenu de la dynamique hydrosédimentaire propre aux estuaires macrotidaux, le matériel en suspension se trouve également soumis à un blocage plus ou moins temporaire dans l'estuaire. Les particules fraîches de l'amont sont piégées au niveau du système du bouchon vaseux dont les fluctuations sont étroitement liées au caractère oscillant des apports fluviaux et de la marée. Dans un tel système, le trajet d'une particule en suspension n'est pas unidirectionnel selon un simple transit amont - aval, mais est intégré dans le cycle sédimentaire de dépôt/remise en suspension du bouchon vaseux. Dans ces conditions, le temps de résidence d'une particule peut varier de quelques mois à plusieurs années au gré des courants parfois très forts engendrés par l'action de la marée. En période de crue, on peut aussi assister à une expulsion plus rapide des particules sous la pression des eaux fluviales. Ainsi dans les estuaires macrotidaux, le temps de résidence des éléments associés aux particules est nettement supérieur à celui des éléments dissous. D'une manière générale, le temps de séjour des particules au sein des embouchures microtidales à fort débit d'eau douce, soumis à la seule dynamique fluviale, est toujours beaucoup moins long que ceux observés au sein des systèmes macrotidaux. Cela s'explique par l'absence d'accumulation importante de matières en suspension dans la

colonne d'eau en raison de la sédimentation rapide des particules terrigènes. Les temps de résidence des particules dans ce cas avoisinent le temps de transit des eaux dans l'estuaire ; ils varient de quelques heures à quelques jours tout au plus, au gré des conditions hydrologiques saisonnières.

I.2. Principales caractéristiques des sites étudiés

Les sites considérés dans le cadre de ce travail se caractérisent par des propriétés morphologiques, hydrologiques et physico-chimiques différentes en fonction de l'existence ou non de dynamique océanique, mais aussi de leur historique propre. Leur degré de contamination par les éléments traces métalliques et les radionucléides varie également. Les données qui figurent dans ce qui suit constituent un condensé de l'ensemble des informations disponibles par ailleurs pour chaque estuaire. Pour une description plus détaillée, le lecteur pourra se référer aux études suivantes :

- ☑ les écrits d'Avoine (1981) consacrés à l'estuaire de la Seine, la synthèse proposée par Mauvais *et al.* (1995), le travail de Guézennec (1998) ainsi que deux des fascicules récemment édités à l'issue du premier volet du programme *Seine-Aval* (Guézennec *et al.*, 1999 ; Lesueur *et al.*, 1999) ;
- ☑ ceux de El Sayed (1988) et Maurice (1993a) menés dans le cadre de l'estuaire de la Loire ;
- ☑ les travaux de Philipps (1980), Jouanneau (1982), Donard (1983) et Maurice (1993b) concernant l'estuaire de la Gironde ;
- ☑ les études d'Aloïsi *et al.* (1982), de Carrio (1988), de Lochet et Leveau (1990), de Naudin *et al.* (1992) et de Ibanez *et al.* (1997) relatives à la dynamique sédimentaire propre au système rhodanien et la synthèse de Arnaud-Fassatta (2000) relatant "*quatre mille ans d'histoire hydrologique dans le delta du Rhône*".

I.2.1. L'estuaire de la Seine

L'estuaire de la Seine, situé dans la partie nord ouest des côtes françaises, débouche dans la Manche par l'intermédiaire de la Baie de Seine (figure I.1). Long de 776 km, le

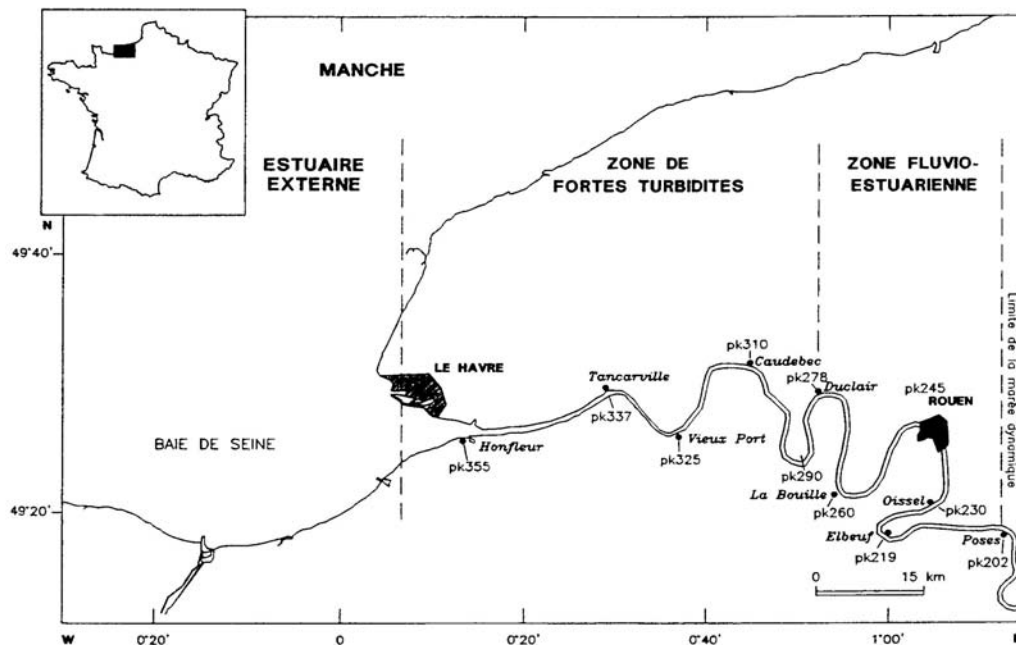
fleuve draine avec ses affluents (Aube, Yonne, Marne, Oise et Eure) un bassin hydrographique couvrant une superficie de 78 900 km² jusqu'à Tancarville, soit 15 % du territoire français, représentant à lui seul 40 % de l'activité économique française, 20 % de l'activité agricole et 30 % de la population nationale, soit 17 millions d'habitants. Quant au trafic fluvial du fleuve, il représente 50 % du trafic total français. Du fait de ces particularités, la Seine se trouve fortement soumise aux rejets d'origine anthropique, en particulier ceux provenant du bassin parisien, ce qui contribue à en faire de très loin le fleuve français le plus pollué et l'un des estuaires les plus anthropisés d'Europe, à tel point qu'il représente une source potentielle de contamination de la mer du Nord à travers la Manche (Cossa *et al.*, 1994).

Les sources en apports anthropiques sont multiples. La Seine reçoit à Archères les rejets de la station d'épuration de l'agglomération parisienne. Deux autres grandes villes sont situées dans sa partie estuarienne : Rouen à 130 km en amont et Le Havre à l'entrée. A eux deux, les ports autonomes des agglomérations havraise et rouennaise constituent le plus grand complexe portuaire français avec un trafic total annuel de 75 millions de tonnes. Malgré les normes de rejet de plus en plus contraignantes, les industries qui y sont regroupées (usines chimiques, complexes pétrochimiques, ...) continuent à alimenter l'estuaire en polluants organiques et métalliques (rejets acides, hydrocarbures, métaux lourds, ...). Hormis l'existence de ces rejets industriels dans l'estuaire, la majorité des apports de polluants arrivant dans l'estuaire proviennent de l'amont, principalement de la région parisienne (Avoine *et al.*, 1986 ; Guézennec *et al.*, 1999). Devant cet état de pollution important de l'estuaire, un suivi de sa contamination a été entrepris depuis plusieurs années.

La radioactivité d'origine artificielle mesurée dans les eaux de la Seine est liée non seulement aux tirs aériens et aux retombées accidentelles de Tchernobyl mais aussi aux rejets de la centrale de Nogent qui marquent les eaux du fleuve en aval du site (Jalton, 1997). Les mesures effectuées dans le cadre du suivi de la radioactivité artificielle au sein des principales rivières et estuaires français par Jeandel *et al.* (1981) soulignaient le taux élevé de radioactivité artificielle en baie de Seine par rapport à ceux relevés au large des embouchures de la Loire et de la Gironde. Les activités nucléaires n'étant pas plus développées le long de la Seine que le long des deux autres fleuves français, ce constat

s'explique essentiellement par l'influence marine de l'usine de retraitement du combustible de La Hague dont les rejets des effluents viennent s'ajouter au bruit de fond mesuré dans les eaux de l'Atlantique.

Figure I.1. Cadre schématique de l'estuaire de la Seine



Le régime hydrologique de la Seine en amont immédiat du barrage de Poses est de type pluvial océanique. Le débit liquide moyen annuel mesuré à l'entrée de l'estuaire à Poses variant de 400 à 500 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ selon les années. Le débit peut atteindre 2000 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ lors des périodes de crue (décembre à mars) et seulement 60 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en période d'étiage (juillet à octobre) (Cossa *et al.*, 1994). Comme l'ensemble des fleuves du plateau continental nord-ouest européen, la Seine transporte annuellement de faibles quantités de matériel particulaire en suspension, comparé aux apports annuels des grands fleuves mondiaux. Les concentrations pondérales moyennes de matériel particulaire en suspension sont voisines de 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ et sont essentiellement composées de matériel silto-vaseux et organique. Celles-ci peuvent varier entre 3 et 300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en fonction du débit. Les apports

particulaires annuels moyens totaux sont estimés à un peu près 800 000 t.an⁻¹, 600 à 700 000 tonnes de sédiments fins étant déversées en amont de l'estuaire au niveau du barrage de Poses, les 100 000 tonnes venant compléter ce bilan constituant des apports intra-estuariens directs (Guézennec, 1998).

La Seine débouche dans la Manche où le marnage moyen approche 8 m en vives eaux, si bien que l'influence de la marée dynamique est ressentie loin en amont, jusqu'à Poses à 160 km à l'intérieur des terres et l'intrusion saline se propage jusqu'aux environs de Vieux Port. Compte tenu de l'existence de la marée, le mélange des masses d'eau dans l'estuaire est important et les gradients verticaux de salinité sont faibles. Selon la classification établie par Pritchard (1952) et la version affinée par Simmons (1955) en fonction du rapport volume de la marée/débit fluvial, l'estuaire de la Seine entre dans la catégorie des estuaires partiellement mélangés. Partiellement stratifié en période d'étiage pour les faibles et moyens débits, il devient bien stratifié en période de crue lorsque le débit dépasse 1000 m³.s⁻¹ en morte eau et 1850 m³.s⁻¹ en vives eaux (Avoine, 1981). Les gradients longitudinaux de salinité observés dans l'estuaire varient au cours de la marée. En période de crue et en vives eaux, il y a resserrement des isohalines durant le jusant et une dilatation pendant le flot, liée à l'introduction d'eau marine sous la forme d'un coin salé. En mortes eaux, le phénomène existe toujours mais de façon moins nette. En période d'étiage les isohalines se translatent en gardant sensiblement le même écartement, indépendamment du coefficient de marée. Sur la base de ces caractéristiques, et en accord avec la définition proposée par Fairbridge (1980), l'estuaire de la Seine peut être hiérarchisé en trois secteurs :

- ☑ le bas estuaire ou estuaire marin qui s'étend de la limite est de la baie de Seine à l'aval de Honfleur (pK 365) ;
- ☑ l'estuaire moyen correspondant à la zone de mélange entre les eaux douces et les eaux salées qui s'étend de l'aval de Honfleur (pK 365) aux environs de Vieux-Port (pK 324). La limite aval varie en fonction des conditions de marée (cycle semi-diurne, cycle lunaire) et des conditions hydrologiques (cycle crue - étiage). L'intrusion saline s'étend en effet au maximum de 40 à 50 km en amont du Havre (près de Vieux Port) lors des périodes d'étiage et seulement de 10 à 15 km lors des crues (Salomon, 1988) ;

- ☒ le haut estuaire, encore appelé estuaire fluvial ou estuaire amont qui est composé d'eau douce mais soumis aux oscillations de la marée. L'amont de ce secteur est matérialisé par le barrage de Poses (pK 202), limite artificielle à la propagation de la marée. En aval, ce secteur s'étend jusqu'à la limite amont de l'estuaire moyen.

Le temps de renouvellement des eaux douces dans l'estuaire est en moyenne de 6,4 jours et varie de 2 jours en période de crue à 30 jours en période d'étiage (Avoine *et al.*, 1986). Les concentrations en matières en suspension rencontrées dans la zone du bouchon vaseux varient de quelques dizaines de mg.L^{-1} en surface à quelques g.L^{-1} au fond. Le bouchon vaseux est majoritairement constitué de matériel d'origine fluviale (Avoine, 1981 ; Dupont *et al.*, 1994). Le positionnement du bouchon vaseux dans l'estuaire est instable puisqu'il se trouve soumis à des périodes de dépôt, d'érosion ou d'expulsion en fonction des conditions hydrodynamiques rencontrées. Il est plus développé en vives eaux qu'en mortes eaux. La masse de particules en suspension varie aussi au cours de la journée : elle est maximale en flot et plus faible au cours de l'étale de pleine mer qui permet la décantation des MES (Boust, 1981 ; Avoine *et al.*, 1986). Le maximum de concentration en MES est généralement situé entre Tancarville et Le Havre. En étiage, sous l'influence prépondérante du flot, le bouchon vaseux remonte vers l'amont et la masse des MES est maximale. Certaines années, la limite amont du bouchon vaseux peut s'étendre au-delà de la limite amont de la limite de la salinité essentiellement du fait des faibles débits fluviaux (Avoine *et al.*, 1996). En revanche, en période de crue le bouchon vaseux se déplace vers l'aval et une partie des MES est évacuée vers le large. La quantité de matériel en suspension stockée dans le bouchon vaseux varie en fonction du cycle de marée entre 64 000 et 430 000 tonnes (Avoine, 1981). Le temps de résidence des MES est de 5 jours en période de crue et de plusieurs mois en étiage (Avoine *et al.*, 1986). Le renouvellement du stock particulaire du bouchon vaseux se déroule à la faveur des épisodes de crue et se fait sur une très courte période, avec une évacuation allant jusqu'à 200 000 tonnes en une dizaine de jours (Avoine *et al.*, 1986).

I.2.2. L'estuaire de la Loire

Avec un cours long de 1000 km, la Loire constitue le plus grand fleuve français et la principale source d'apports de matériel d'origine continentale à la façade atlantique

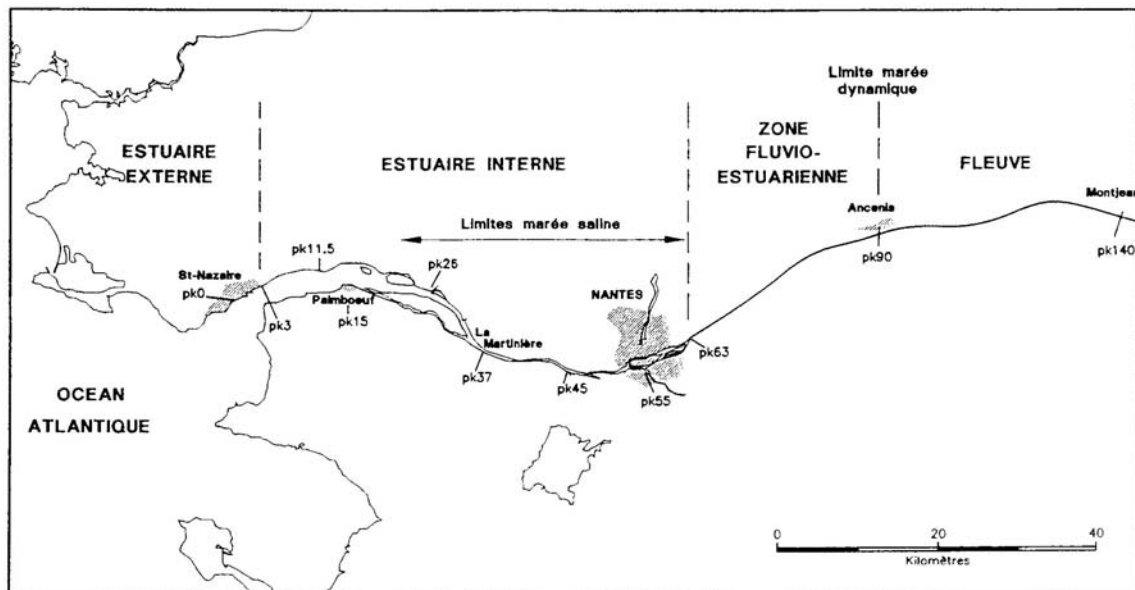
européenne. Le bassin versant de la Loire est essentiellement agricole en amont de l'estuaire, seule la zone interne de l'estuaire est fortement urbanisée et industrialisée. L'essentiel des activités industrielles se situe au niveau de l'estuaire interne entre Nantes et Saint-Nazaire (zones portuaires, raffineries pétrolières, industries chimiques). A ce titre, des aménagements ont été réalisés pour faciliter le passage des grands navires à destination des ports de ces agglomérations et extraire, en amont, les sables et les graviers. Ces travaux ont changé fondamentalement la morphologie de l'amont de l'estuaire en provoquant notamment une progression vers l'amont des eaux marines et de la turbidité. Aux importantes sources polluantes que constituent ces activités industrielles s'ajoutent les rejets domestiques des deux agglomérations et les déversements urbains et industriels des autres grandes villes situées dans l'estuaire : Couéron, Cordemais et Donges. Les études des niveaux de contamination métallique menées en Loire au cours de la décennie écoulée ont montré l'existence au sein de l'estuaire d'une forte pollution en plomb d'origine industrielle (Boutier *et al.*, 1993). La concentration mesurée alors était 50 à 100 fois plus importante que la valeur moyenne des eaux de toute la façade atlantique. Les travaux relatifs au mercure ont fait apparaître une contamination non négligeable de l'estuaire à ce métal, sans toutefois présenter un taux de pollution aussi élevé que dans l'estuaire de la Seine (Cossa *et al.*, 1992). Les études à ce sujet ont établi l'importance égale des apports atmosphériques et fluviaux à la zone côtière, contrairement à ce qui a pu être observé en baie de Seine où les apports fluviaux sont quatre fois supérieurs aux apports atmosphériques (Coquery, 1994).

Douze centrales nucléaires sont situées sur les rives de la Loire et de ses affluents. De ce fait, même si cela est loin de la quantité de radionucléides disséminés dans l'ensemble du bassin rhodanien et des niveaux d'activité mesurés en baie de Seine compte tenu de l'influence marine des rejets par l'usine de la Hague, les eaux et le matériel particulaire de la Loire contribue à un flux certain de radioéléments à l'océan atlantique (Jalton, 1997).

Avec un bassin versant de 115 000 km², le bassin hydrographique de la Loire se situe au premier rang des bassins français par sa superficie. Le débit moyen annuel de la Loire mesuré à Montjean en amont de l'estuaire est de 850 m³.s⁻¹, ce dernier pouvant varier énormément en fonction des conditions hydrologiques saisonnières, de 80 m³.s⁻¹ en étiage

à la fin de l'été à plus de $6000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en période de forte crue. L'estuaire de la Loire s'étend sur près de 100 km entre Saint-Nazaire (pK 00) et la limite extrême de la remontée de la marée dynamique, située en amont d'Ancenis (figure I.2). Comme l'estuaire de la Seine, il est divisé en trois parties : une zone fluvio-estuarienne en amont, soumise à la seule influence de la marée dynamique, qui s'étend de Nantes (pK 55) à Ancenis (pK 90) ; un estuaire interne entre Nantes et Saint-Nazaire, dans lequel se situe la limite amont de l'influence saline et le maximum de turbidité ; enfin un estuaire externe en aval de Saint-Nazaire (Gallenne, 1974 ; Le Douarec, 1978).

Figure I.2. Cadre schématique de l'estuaire de la Loire



Du point de vue hydrodynamique, l'estuaire de la Loire est un estuaire à marée dont le mélange des eaux dépend des coefficients de marée et des débits fluviaux. Tandis que les eaux sont bien mélangées lors des marées de vives eaux et en débit d'étiage, on observe une faible stratification en marées de mortes eaux avec un débit d'étiage et une forte stratification pour des marées moyennes ou faibles avec un fort débit de crue (Le Douarec, 1978 ; Billen *et al.*, 1986). Le temps de renouvellement de l'eau douce varie de 0,5 jour pour un débit de crue de $5000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 20 jours pour un débit d'étiage inférieur à $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

(Guillaud et Romaña, 1984). La limite de propagation de la marée et la limite de remontée des eaux salées varient au cours de l'année en fonction du débit fluvial et du coefficient de marée. Pour des débits moyens (entre 350 et 1500 m³.s⁻¹) le front de salinité oscille entre Le Pellerin (pK 38) et Cordemais (pK 26). Le front salin se situe en aval de Cordemais (pK 26) lorsque les débits sont élevés et peut atteindre l'amont de Nantes (pK 55) en étiage et lors de marées de vives eaux (Le Douarec, 1978).

L'estuaire de la Loire se caractérise par la présence d'un stock important de MES dans l'estuaire interne qui revêt deux formes distinctes. La première correspond aux matières en suspension dans la colonne d'eau au moment où la vitesse des courants est importante et qui s'accumulent au niveau du bouchon vaseux lorsque les vitesses résiduelles du courant de marée et du courant fluvial s'annulent. L'autre se retrouve près du fond sous forme de crème de vase, lorsque les vitesses sont suffisamment faibles pour permettre la décantation, ce qui se produit en période de mortes eaux (coefficients de marée < 70). Cette formation de crème de vase ne s'observe pas dans tous les estuaires macrotidaux. Ainsi si on l'observe aussi dans l'estuaire de la Gironde, on ne la rencontre pas au niveau de l'estuaire de la Seine. La crème de vase peut atteindre jusqu'à 3 m d'épaisseur et la concentration du matériel particulaire déposé 200 g.L⁻¹. Les langues peuvent s'étendre sur jusqu'à une dizaine de km en période d'étiage. la crème transite dans ce cas vers l'amont jusqu'au Pellerin où elle atteint son maximum d'extension. Pour des débits moyens, sa position oscille entre Cordemais (pK 26) et Paimbœuf (pK 15). En période de crue, elle est repoussée vers l'aval et lorsque les débits dépassent 3000 m³.s⁻¹, elle peut être expulsée dans l'estuaire externe en aval de Saint-Nazaire. L'érosion de la crème de vase au moment des fortes marées entraîne une remise en suspension importante des particules, ainsi en vives eaux, les teneurs en matières en suspension du bouchon vaseux peuvent atteindre 5 g.L⁻¹. Le stock de matériel accumulé au niveau du bouchon vaseux varie entre 500 000 tonnes en étiage et 1 000 000 tonnes en période de crue (Guillaud et Romaña, 1984 ; Maurice, 1993a), ce qui porte les apports solides de la Loire à des valeurs proches de celles observées en Seine (Coquery, 1994). La zone du bouchon vaseux s'étend dans toute la zone où la turbidité est nettement supérieure à celle de la zone fluviale où les teneurs pondérales moyennes sont d'environ 40 mg.L⁻¹ (Manickam, 1982). Selon Gallenne (1974), on peut considérer qu'on est en présence du bouchon vaseux pour

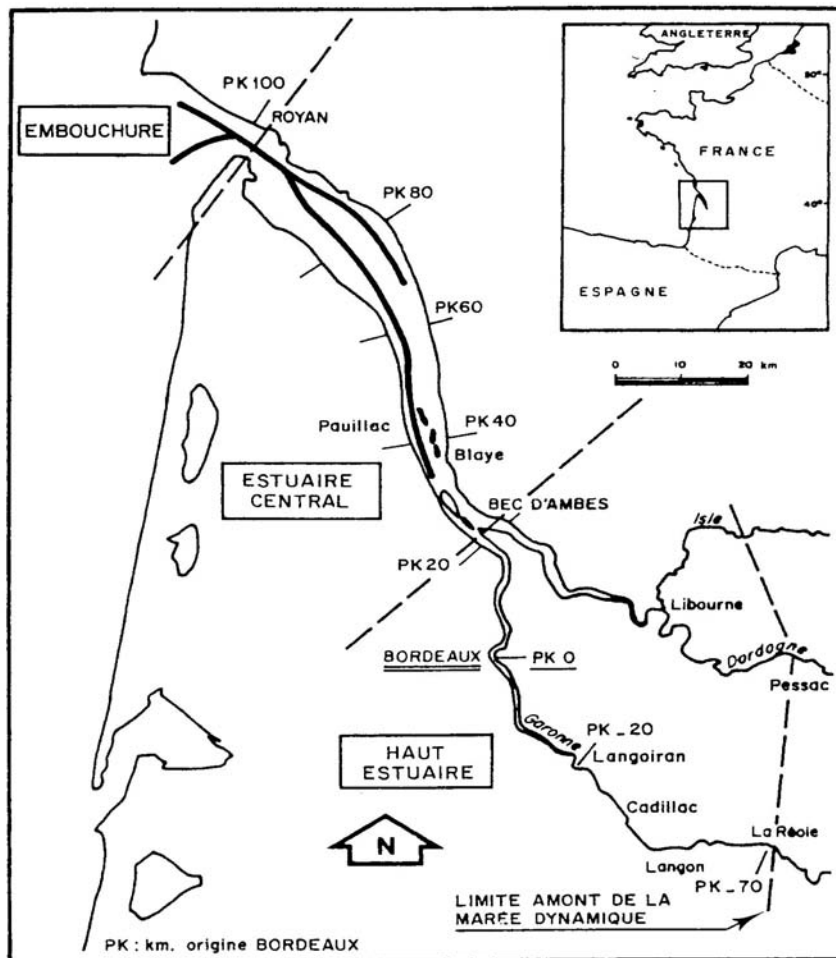
des turbidités supérieures à 50 mg.L^{-1} . Au maximum de turbidité, les MES sont de l'ordre de 1 g.L^{-1} dans les eaux de surface. Lors des étiages marqués, le bouchon vaseux peut remonter en amont jusqu'à Nantes. En revanche, lors des crues importantes (débit $> 3000 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), les MES sont évacuées de l'estuaire externe en aval de Saint-Nazaire.

I.2.3. L'estuaire de la Gironde

Situé dans la quart Sud-Ouest de la France, l'estuaire de la Gironde est constitué par la jonction au bec d'Ambès des réseaux hydrographiques de la Garonne et de la Dordogne (figure I.3). Sa superficie à marée haute de 625 km^2 en fait le plus vaste estuaire macrotidal français. L'étendue de son bassin versant ($74\,000 \text{ km}^2$) le situe à la dernière place des bassins français après la Loire, le Rhône et la Seine. Comparativement aux bassins des estuaires de la Seine et de la Loire, celui de l'estuaire de la Gironde est relativement peu peuplé et peu industrialisé, si bien que l'estuaire a conservé un équilibre naturel caractérisé par une pollution relative que sa dimension importante contribue à renforcer. Les principales activités pratiquées le long des rives de l'estuaire sont essentiellement les travaux viticoles qui occupent une place dominante dans le Haut-Médoc sur la rive gauche et sur les coteaux du Blayais et du Bourgeais sur la rive droite. La superficie réservée à la polyculture et aux activités limitées d'élevage représente moins de 1 % de la totalité du bassin versant contre 20 % en Seine. Les activités industrielles demeurent elles aussi relativement limitées comparées à l'industrialisation intense du bassin versant de la Seine ou de l'estuaire interne de la Loire. Parmi les plus importantes, on peut citer la papeterie de Bègles, le SIAP (Service Installation Assistance Pétrolière) de Bassens, la SAFT de Bordeaux et la distillerie du Blayais. Cette dernière ville est également connue pour sa centrale nucléaire dont les rejets constituent la seule source anthropique de radioéléments dans l'estuaire, si bien que les niveaux de radioactivité sont plus faibles que ceux atteints dans l'estuaire de la Loire et les taux mesurés au large de l'embouchure de la Gironde ne reflètent que l'influence des retombées atmosphériques accidentelles et militaires. En matière de pollutions domestiques, les principaux rejets proviennent de l'agglomération urbaine de Bordeaux en ce qui concerne l'estuaire fluvial, et les villes de Royan, de Saint Georges de Didonne, de Saint Palais et de Meschers dans les parties interne et externe de l'estuaire (Maurice, 1993b).

Compte tenu des faibles activités agro-industrielles et de la densité de population restreinte de son bassin versant, le taux de pollution de l'estuaire de la Gironde apparaissait peu préoccupant jusqu'à l'apparition du plus grave problème de contamination auquel ait été confronté l'estuaire à ce jour, celui du cadmium. La contamination par ce métal a été mise en évidence en 1989 dans le cadre de la surveillance de la qualité des eaux côtières exercée par l'Ifremer par le biais du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO, 1974 - 2001). Les analyses effectuées à l'époque au niveau des huîtres girondines ont fait apparaître des teneurs 50 à 100 fois plus élevées que celles des autres points du littoral français. Les études qui ont été conduites à ce sujet ont permis d'identifier un ancien site d'extraction minière situé sur le cours d'eau Riou comme étant la source de cette contamination.

Figure I.3. Cadre schématique de l'estuaire de la Gironde



La Gironde est un estuaire macrotidal à débit modéré. Le débit moyen annuel est de $850 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, avec un débit minimal de $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ observé en période d'étiage correspondant à la saison d'été et au début de l'automne, et un débit maximal de $5000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ observé en période de crue, généralement l'hiver et au début du printemps. Les augmentations du débit liquide s'accompagnent d'une augmentation de la turbidité au cours des phases ascendantes des premières crues de l'année, en raison de l'augmentation du drainage et du lessivage du bassin versant. Ce phénomène conditionne le débit solide moyen du fleuve qui est de l'ordre de $20 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$, les deux tiers ces apports étant fournis par la Garonne et le Lot. En opposition au débit fluvial, la marée introduit périodiquement dans l'estuaire un volume d'eau marine d'environ $2 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ en vives eaux et $1 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ en mortes eaux, ce volume décroissant exponentiellement vers l'amont. Comme pour les estuaires de la Seine et de la Loire, le cycle de marée est de 12 h 25. A l'embouchure, le marnage varie entre 1,5 m en mortes eaux et 5 m en vives eaux. Les effets de la marée dynamique (gonflement du prisme d'eau et inversion des courants) se font sentir à plus de 150 km de l'embouchure jusqu'à La Réole au niveau de la Garonne et jusqu'à Pessac au niveau de la Dordogne.

Le bouchon vaseux est particulièrement bien développé en Gironde ce qui en fait un phénomène typiquement associé à cet estuaire. Jouanneau (1982) estime qu'il représente environ 2 000 000 tonnes de sédiments fins en suspension en période de mortes eaux. Celui-ci migre en fonction du débit fluvial saisonnier, vers l'aval en période de crue et vers l'amont en période d'étiage ainsi qu'au cours de la marée. La décantation du bouchon vaseux, en période de mortes eaux, entraîne la formation de lentilles d'eaux extrêmement turbides, où la concentration de matières en suspension peut atteindre $400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces masses turbides ont peu d'échanges avec l'eau sus-jacente et la salinité n'y varie pratiquement pas au cours des cycles de marée. Malgré le fonctionnement de son bouchon vaseux, la Gironde reste relativement bien oxygénée, même en périodes de fortes remises en suspension du fait de ses teneurs faibles en matière organique et modérées en sels nutritifs qui le différencient de la Loire (Thouvenin *et al.*, 1994).

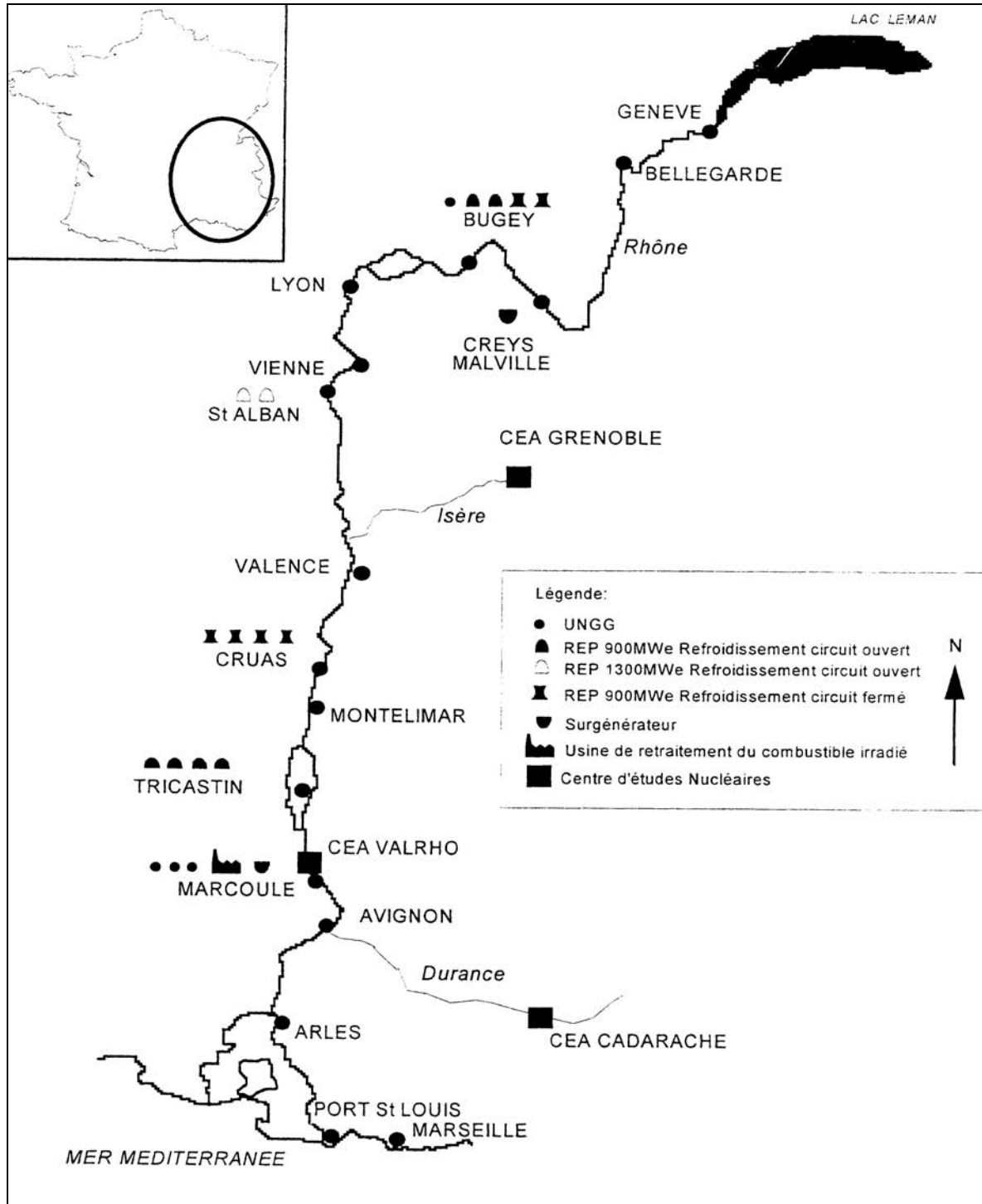
I.2.4. L'estuaire du Rhône

Le sillon rhodanien est une vallée hautement industrialisée et grosse consommatrice d'énergie. La particularité du bassin rhodanien par rapport aux bassins versants associés

aux estuaires de la façade atlantique réside dans la densité de son équipement nucléaire (figure I.4). La totalité des installations nucléaires aménagées tout le long de son cours durant les 50 dernières années, depuis la frontière suisse jusqu'à son delta, contribue à faire du Rhône le fleuve le plus nucléarisé d'Europe. Au total pas moins de 20 réacteurs de puissance sont implantés le long des rives du Rhône et de ses affluents. Aux centrales électronucléaires des sites de Creys-Malville, du Bugey, de Saint-Alban, de Cruas-Meysses, de Tricastin et de Marcoule (surgénérateur Phénix), il faut ajouter plusieurs installations du cycle du combustible que sont les usines de conversion et d'enrichissement de l'uranium du complexe industriel de Pierrelate-Tricastin, les usines de fabrication du combustible situées à Romans et Tricastin, l'usine de retraitement des combustibles irradiés du site de Marcoule ainsi que les trois centres de recherches nucléaires : CEN de Grenoble, de Valrho et de Cadarache. Malgré la fermeture de trois réacteurs du site de Marcoule sur la période 1968-1984 et de la tranche I de la centrale du Bugey en mai 1994, malgré le démantèlement de l'usine de Pierrelate débuté en juin 1996 et devant se poursuivre jusqu'en 2002, malgré l'arrêt du surgénérateur Superphénix de Creys-Malville et l'arrêt du retraitement des combustibles à Marcoule respectivement durant les années 1997 et 1998, l'ensemble des effluents faiblement radioactifs rejetés par les installations nucléaires rhodaniennes demeure le principal vecteur de divers radionucléides à la Méditerranée.

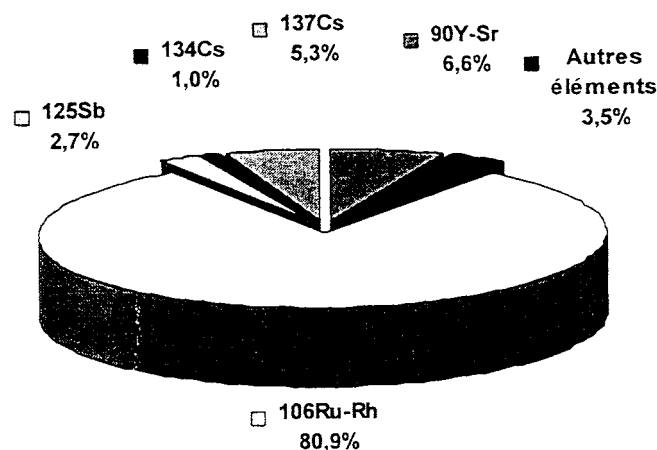
Les rejets liquides annuels de la totalité des équipements nucléaires ont fait l'objet d'un suivi permanent tout au long des cinq décennies écoulées (CEA, 1985 - 1988 ; Martin et Thomas, 1990 ; Lambrechts *et al.*, 1992 ; CRII-RAD, 1994 ; Charmasson *et al.*, 1994 ; Pruchon-Zhen, 1995 ; Noël, 1996 ; Thomas, 1997a, 1997b ; Charmasson, 1998). Les niveaux de radioactivité provenant des effluents rejetés après traitement sont toujours apparus largement supérieurs à la radioactivité artificielle résultant des retombées atmosphériques des tirs aériens et des très faibles activités générées par les établissements hospitaliers. Des différents bilans effectués, il ressort que les rejets liquides des centrales et du centre de retraitement de Marcoule sont dominés par les activités en tritium et que sur la période 1980-1997 antérieure à l'arrêt du retraitement du combustible par l'usine de Marcoule amorcée au début 1998, les apports en émetteurs β/γ du Rhône à la Méditerranée étaient essentiellement marqués par les rejets de la station de traitement des effluents de ce complexe de Marcoule (Charmasson, 1998). Outre le tritium, les éléments les plus

Figure I.4. Localisation des installations nucléaires (centrales de production d'électricité, usine de retraitement du combustible irradié, centres d'études nucléaires) implantées sur le Rhône et ses affluents (d'après Charmasson, 1998)



abondants sont le couple $^{106}\text{Ru-Rh}$ qui représente plus de 80 % des activités rejetés, puis le couple $^{90}\text{Sr-Y}$ (6,6 %), le ^{137}Cs (5,3 %), le ^{125}Sb et ^{134}Cs (1 %). Cette composition est assez représentative de ce qui est observé à l'embouchure du Rhône. Les activités des autres radioéléments, parmi lesquels on trouve les isotopes 58 et 60 du cobalt dont les proportions sont inférieures à 1 %, représentent 3,5 % des activités totales mesurées (figure I.5). Concernant les rejets atmosphériques effectués par l'ensemble des installations, les émissions de Marcoule sont largement supérieures à celles des centrales, d'un facteur allant de 50 à 400. Ces rejets sont beaucoup moins bien connus que les rejets liquides et leur composition élémentaire n'est que très peu détaillée (Thomas, 1997b). Ils comprennent des particules d'aérosols contaminées, du ^{14}C , du ^3H , des gaz rares parmi lesquels on trouve des halogènes susceptibles de contenir de l'iode radioactif comme ^{131}I .

Figure I.5. Composition moyenne des activités en émetteurs β/γ (hors tritium) rejetés par le complexe de Marcoule et les centrales rhodaniennes sur la période 1980-1995 (d'après Charmasson, 1998)



Bien que le fait marquant propre au bassin rhodanien soit la vaste étendue de son complexe nucléaire et l'importance des apports de radionucléides déversés en Méditerranée *via* les eaux du Rhône, l'embouchure rhodanienne constitue également l'exutoire de nombreux polluants dont les métaux traces. La plupart de ces contaminants chimiques trouvent leur origine dans les activités humaines. De par sa situation, la vallée du Rhône a très tôt été perçue comme une région à fort potentiel économique, ce qui a

largement contribué à son expansion urbaine (développement des villes et des villages, multiplication des voies de communication et autres infrastructures, ...) et favorisé l'installation de nombreuses industries. Au fil des années, cette concentration de population et d'activités le long des rives du Rhône a généré de nombreux rejets domestiques de la part des grandes agglomérations réparties dans l'ensemble de la vallée et des relargages d'effluents industriels, en particulier provenant des industries lourdes (raffineries et autres industries pétrochimiques, ...) essentiellement concentrées près de Lyon et de Marseille (Etang de Berre, Golfe de Fos). De fait, comme dans le cas des principaux estuaires de la façade atlantique, les études se sont également multipliées au niveau du prodelta du Rhône et du littoral méditerranéen dans le but d'inventorier les flux de contaminants métalliques à la Méditerranée *via* les eaux rhodaniennes, mais également les apports atmosphériques (Oregioni *et al.*, 1979 ; Elbaz-Poulichet, 1988 ; Guieu *et al.*, 1991), et leur impact sur la qualité des eaux côtières et de l'ensemble du Golfe du Lion (RNO, 1974-2000). Un important programme de recherches, le programme *EROS 2000*, a notamment permis d'améliorer les informations concernant les flux des métaux traces déversés par les eaux du Rhône et les processus physico-chimiques auxquels ils se trouvent soumis à l'interface des eaux douces et méditerranéennes (Regnier *et al.*, 1990, 1992 ; Zhang et Wollast, 1990, 1992 ; Martin *et al.*, 1991 ; Morley et Burton, 1991 ; Guan, 1991 ; Cossa et Martin, 1991 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996).

Long de 812 km, le Rhône draine avec ses affluents l'un des plus vastes bassins versants européens (98 000 km²). Depuis la construction du barrage du Nil, il constitue les apports les plus importants d'eaux continentales, de sédiments et de nutriments à la Méditerranée après le Danube. A Fourques, le fleuve se divise en deux bras. Le Grand Rhône représente le bras le plus important ; celui-ci s'écoule dans la partie orientale de la plaine deltaïque sur près de 50 km, avant de rejoindre la mer par le Grau de Roustan. Les débits liquide et solide du fleuve se caractérisent par des fluctuations saisonnières importantes et très irrégulières. Ces variations sont liées à la fois aux variations hydrologiques et climatiques du bassin versant, essentiellement dominé par les Alpes et le Massif Central, et à la diversité des régimes hydriques des affluents qui alimentent le Rhône tout au long de son cours (Charmasson, 1998). De ce fait, le débit fluvial demeure relativement élevé tout au long de l'année avec une valeur moyenne annuelle de

1 700 m³.s⁻¹ mesurée à la station de Beaucaire. En période de fortes crues, il peut dépasser 10 000 m³.s⁻¹ et tomber en-dessous de 400 m³.s⁻¹ en période d'étiage. Les aménagements considérables occasionnés sur le fleuve et ses affluents au cours des derniers siècles, dans le but essentiellement de juguler les crues et de prévenir leurs conséquences, concourent également à l'irrégularité du régime hydrologique du fleuve et des apports solides (Tricart et Bravard, 1991). Endiguements, barrages de retenue, canaux de dérivation et dragages du chenal principal ont largement contribué à la modification de la dynamique fluviale, en particulier du transit sédimentaire et de la morphologie des lits fluviaux, engendrant globalement une réduction de la charge solide. Les apports solides fluviaux qui alimentent l'importante zone de sédimentation que constitue l'embouchure du Rhône avec un débit moyen de 4,6.10⁶ t.an⁻¹ représentent les 4/5 des sédiments du delta (Sioud, 1994). Les particules d'origine marine ne constituent qu'une partie infime des sédiments deltaïques (Guilcher, 1967 ; Noël, 1996).

L'une des caractéristiques principales de l'estuaire du Rhône qui le distingue des estuaires du littoral atlantique est le court temps de résidence de l'eau provenant du fleuve dans la zone de mélange, qui est à peu près de l'ordre de la journée (Aloïsi *et al.*, 1982). L'autre point de distinction marquant est la formation d'un coin salé dû à l'intrusion des eaux marines sous les eaux fluviales (Maubert, 1977 ; Ferrer, 1983). D'un tel phénomène, il résulte une haute stratification de la zone estuarienne rhodanienne avec des gradients de salinité verticaux très importants et la persistance d'un fin plume de surface sur plusieurs kilomètres au sud de l'embouchure. Son étendue et sa direction dépendent de la direction et de la force du vent ainsi que des conditions saisonnières de débit du fleuve (étiage ou crue). En fonction de ces mêmes considérations hydrologiques, le front salin peut pénétrer plus ou moins à l'intérieur du fleuve, jusqu'à 20 km en amont de l'embouchure durant la période d'étiage.

Ce comportement typique des masses d'eau joue un rôle fondamental dans le transport des matières en suspension. Ainsi, dans la partie amont du coin salé, une turbidité uniforme sur toute la colonne d'eau est observée, tandis que vers l'aval, le coin salé se caractérise par une couche supérieure d'eau douce relativement turbide et une couche inférieure de salinité de l'ordre de 35 très turbide. La constitution de cette couche turbide de fond est contrôlée, au niveau du front de salinité, par les phénomènes de floculation

électrochimique et d'inertie dynamique. Cette stratification turbide se maintient à l'embouchure et évolue en fonction de la stratification hydrologique. Aloïsi *et al.* (1979, 1982) et Aloïsi (1986) ont élaboré un modèle permettant de rendre compte de ce transfert multicouche des apports terrigènes en suspension propres au Rhône, comme aux autres fleuves de Méditerranée occidentale (figure I.6) :

- ☑ une couche turbide superficielle généralement peu épaisse induite par la couche de surface dessalée dont la turbidité décroît depuis l'embouchure vers le large ;
- ☑ une couche néphéloïde au contact du fond présente dès le coin salé, qui passe très rapidement sous la thermocline et qui s'étale vers le large. Cette couche est elle-même stratifiée en plusieurs niveaux de charge croissante vers le bas dont le plus profond constitue la crème de vase des prodeltas. La couche de fond voit également sa charge diminuer vers le large. Elle est en continuité avec le néphéloïde benthique du plateau continental et est canalisée vers les canyons sous-marins.

Les matières en suspension apportées par le Rhône se répartissent ainsi principalement entre ces deux couches, superficielle et profonde. Cependant, il peut exister entre ces deux couches, des couches turbides secondaires faiblement chargées pouvant apparaître dès l'embouchure et qui sont apparentés aux phénomènes de thermocline et de densité. En effet, ces couches semblent se localiser aux endroits où l'on trouve un fort gradient vertical de densité qui bloque le dépôt d'une partie des suspensions issues de la couche turbide superficielle (Cauwet, 1985). Au niveau de l'embouchure, la résultante sédimentaire d'un tel système se traduit par une structure en prisme comparable à celle du néphéloïde benthique, le *prisme sédimentaire épicontinental* (PSE), se divisant en trois secteurs : le domaine proximal, le domaine prodeltaïque et le domaine distal. Ces trois domaines se différencient par leur morphologie et par leur structure sédimentaire (Charmasson, 1998). Selon Aloïsi (1986), le développement spatio-temporel du PSE dépend du volume et de la nature des apports.

Le tableau I.1 indiqué un plus loin résume les principales caractéristiques hydrologiques et sédimentaires des zones estuariennes qui viennent d'être présentées.

Figure I.6. Modèle de transfert multicouche des matières en suspension en milieu stratifié sur le plateau continental (d'après Aloisi et al., 1979)

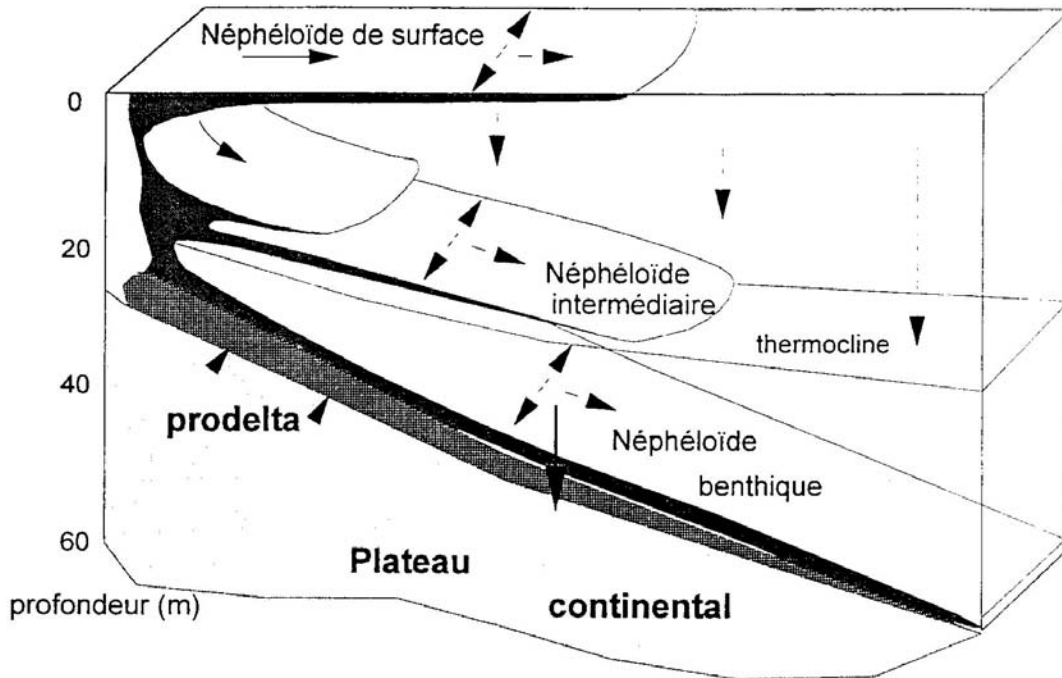


Figure I.7. Géométrie du prisme sédimentaire épicontinental (d'après Aloisi, 1986) : FL = Faciès littoral ; FP = Faciès prodeltaïque ; FC = Faciès circalittoral

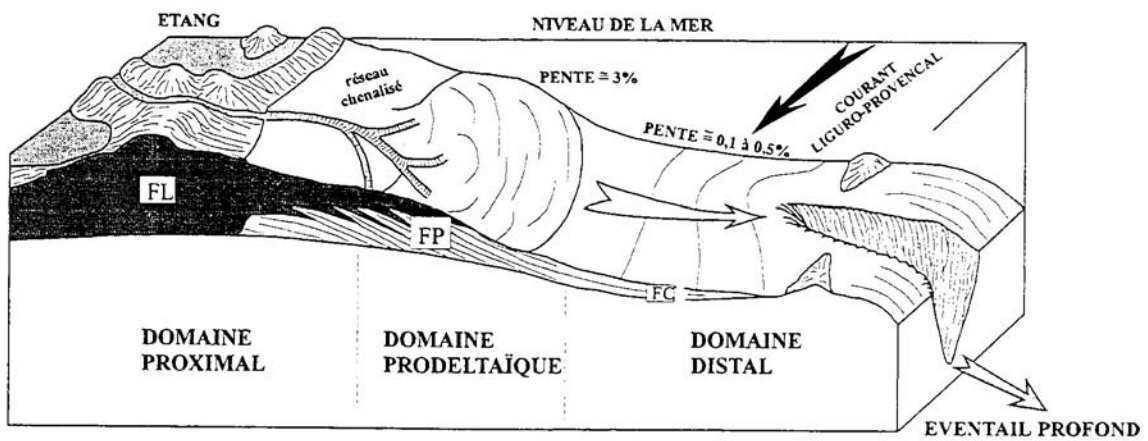


Tableau I.1. Principales caractéristiques des zones estuariennes étudiées

	Type d'estuaire Caractéristiques propres	Débit liquide (m ³ .s ⁻¹)	Débit solide (t.an ⁻¹)	Temps de renouvellement des eaux	Temps de résidence des particules
Seine	macrotidal, partiellement mélangé,	moyen : 490 gamme : 60 - 2000	0.2 à 1.10 ⁶	2 à 30 jours	5 jours à plusieurs mois
Loire	macrotidal, mélangé, présence de crème de vase	moyen : 845 gamme : 80 - 6000	0,5 à 1,8.10 ⁶	0,5 à 20 jours	1 semaine à plusieurs mois
Gironde	macrotidal, mélangé, présence de crème de vase	moyen : 850 gamme : 200 - 5000	20.10 ⁶	quelques jours à plusieurs semaines	1,5 à plusieurs mois
Rhône	microtidal, très stratifié, existence d'un coin salé et d'un plume de surface	moyen : 1700 gamme : 400 – 10 000	4,6.10 ⁶	1 journée	1 journée

- CHAPITRE II -

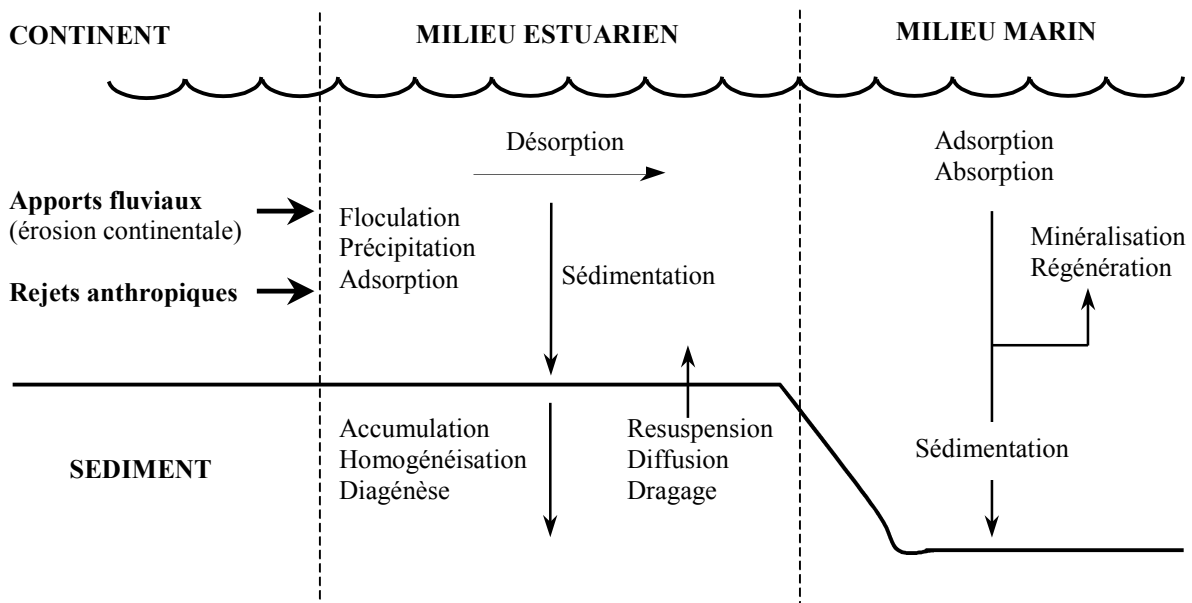
**LE CADMIUM, LE COBALT ET LE CESIUM
EN MILIEU AQUATIQUE : BILAN DES CONNAISSANCES**

La spéciation d'un élément trace dépend des variables environnementales et des processus physico-chimiques auxquels il est soumis dans le milieu considéré. A leur arrivée en estuaire, la spéciation des métaux comme celle des radionucléides se trouve le plus souvent modifiée sous l'effet des changements des conditions physico-chimiques et biologiques et des divers mécanismes de transfert qui peuvent prendre place dans la colonne d'eau et à l'interface eau/sédiment.

Outre les processus physiques d'accumulation/resuspension sédimentaire qui peuvent intervenir dans le cycle géochimique des contaminants, les processus d'échange susceptibles de se produire à l'interface eau/particule dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux marines et de modifier leur distribution lors de leur passage en estuaire peuvent être divisés en quatre grandes catégories. On trouve ainsi les processus d'adsorption/désorption englobant les réactions de complexation et les réactions d'échange de surface, les phénomènes de (co)précipitation/dissolution, les processus de floculation/défloculation et les réactions d'assimilation/régénération biologique (figure II.1). A compter de la fin des années 70, ces processus ont fait l'objet d'études approfondies en laboratoire et sont désormais bien connus (Sholkovitz, 1976 ; Eaton, 1979 ; Salomons, 1980 ; Duinker, 1980 ; Sholkovitz *et al.*, 1978 ; Sholkovitz et Copland, 1981 ; Bale et Morris, 1981 ; Wangersky, 1986 ; Windom *et al.*, 1991). Les travaux et les

campagnes de mesures menés par la suite en zone estuarienne ont permis d'établir qu'à l'exception de quelques éléments tels que Fe, ce sont les phénomènes de transfert de la phase solide à la phase dissoute qui permettent bien souvent d'expliquer le comportement non conservatif des contaminants métalliques dans ces environnements, la plupart y étant majoritairement déversés sous forme particulaire (Duinker *et al.*, 1982 ; Elbaz-Poulichet *et al.* 1984 ; Seyler et Martin, 1990 ; Kerner et Krogmann, 1994 ; Kraepiel *et al.*, 1997). C'est le cas du cadmium et du césium qui intéressent directement notre travail. Les travaux consacrés à l'étude de la dynamique de ces éléments montrent qu'ils présentent généralement une non conservativité en milieu estuarien résultant d'une désorption du métal associé aux matières en suspension. A la différence de Cd et de Cs qui présentent un comportement caractéristique, la biogéochimie estuarienne du cobalt apparaît moins spécifique et demeure plus difficile à cerner.

Figure II.1. Illustration schématique des processus physico-chimiques et biochimiques affectant le comportement et la distribution dissous/particulaire des éléments métalliques et des radionucléides à l'interface continent/océan (d'après Olsen *et al.*, 1982)



Après avoir brièvement rappelé les principales propriétés chimiques de Cd, Co et Cs, ce chapitre présente une synthèse concernant la spéciation des isotopes stables et/ou des radioisotopes des trois éléments dans les eaux fluviales et les environnements côtier et marin. Dans un second temps, il dresse un bilan des connaissances sur la biogéochimie estuarienne de chaque élément destiné à mieux cerner les mécanismes d'échange dissous/particulaire majeurs gouvernant leur comportement dans ces zones d'interface.

II.1. Cas du cadmium

Ne sont mentionnés ici que les éléments strictement nécessaires à la compréhension de la biogéochimie estuarienne du cadmium. Pour plus de détails, notamment en ce qui concerne la distribution de Cd dans les différents compartiments aquatiques continentaux et marins, le lecteur pourra se reporter à l'une des nombreuses synthèses concernant le cadmium déjà publiées auxquelles une partie des lignes qui suivent sont empruntées (Simpson, 1981 ; Cossa et Lassus, 1989 ; Gonzalez, 1992 ; Gonzalez *et al.*, 1999).

II.1.1. Principales propriétés chimiques

Le cadmium appartient à la colonne 12 de la classification périodique comme le zinc et le mercure, ce qui leur confère un certain nombre de propriétés communes. Comme ceux du zinc, ses composés stables sont divalents. Il forme des complexes stables avec certains composés organiques (cyanures, amines, ...). Cependant, contrairement au mercure, il ne forme pas de liaison stable avec le carbone. Il n'existe pas de minéral pur de cadmium à l'état naturel. On le trouve toujours associé aux minerais de zinc et de plomb.

II.1.2. Spéciation chimique dans les eaux naturelles

II.1.2.1. Le cadmium en milieu fluvial

Le cadmium présent dans les eaux continentales à l'état dissous se rencontre essentiellement sous forme d'ion libre Cd^{2+} et associé à la matière organique dissoute, majoritairement aux acides humiques et fulviques. Les eaux douces sont particulièrement riches en matières humiques qui sont connues pour leur forte capacité complexante. Le cadmium est réputé pour être assez peu complexé par les acides organiques simples alors

qu'il peut former des complexes très stables avec les substances humiques (Sillen et Martell, 1964 ; Antonnetti, 1974 ; Rubin, 1974 ; Ramamoorthy et Kushner, 1975 ; Stevenson, 1976). Compte tenu des constantes de stabilité rapportées, les matières humiques constituent les principaux complexants dissous de Cd lorsqu'elles sont présentes dans les milieux d'eau douce (Mantoura *et al.*, 1978 ; Chen *et al.*, 1991). Plusieurs études ont mis en évidence une relation entre la teneur des eaux douces en cadmium et leur teneur en carbone organique dissous (Donard, 1983 ; Dunnivant *et al.*, 1992 ; Lapaquellerie et Maillet, 1993) et le rôle prépondérant des matières humiques dans la spéciation de Cd dans la partie fluviale des estuaires (Mantoura *et al.*, 1978 ; Bourg, 1983). Le cadmium peut également former des colloïdes avec les acides humiques, et avec d'autres substances organiques de haut poids moléculaire comme les lipides et les polysaccharides (Stumm et Bilinski, 1973). On peut encore le trouver à l'état de précipités colloïdaux de carbonates simples ou mixtes tels que $(Ca-Cd)CO_3$ et $CdCO_3$ lorsque le pH du milieu augmente.

Cela étant, la majorité du cadmium fluvial se trouve à l'état particulaire, associée au matériel en suspension. Gardiner (1974) montre que l'adsorption de Cd sur du matériel de rivière est rapide, la quantité de Cd particulaire pouvant atteindre 95 %. Cette affinité du cadmium pour les particules fluviales a été souvent vérifiée depuis (van der Weidjen *et al.*, 1977 ; Pham, 1997 ; Benhyahya et Garnier, 2000). Les particules présentent des sites préférentiels d'adsorption vis-à-vis desquels les métaux traces peuvent avoir un comportement différent et une affinité variable. Parmi les fractions géochimiques particulières susceptibles de jouer un rôle dans l'adsorption des métaux traces en milieu fluvial, on compte les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn (Jenne, 1968 ; Hart et Davies, 1976). Kinniburgh *et al.* (1976) ont étudié l'affinité relative des hydroxydes de fer pour différents métaux. La séquence de sélectivité d'adsorption qui a été établie indique que le cadmium est moins fortement fixé que les autres métaux considérés dans l'étude : $Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Cd > Mg$. Les ions cadmium peuvent aussi être adsorbés sur les oxydes de manganèse néoformés pour lesquels ils semblent avoir une forte affinité (Guy *et al.*, 1975). Compte tenu de sa sphère d'hydratation, Cd présente très peu d'affinité pour les composés argileux. En effet, il a été établi que pour des ions de même valence, l'ampleur des réactions d'échange augmente quand le rayon ionique hydraté diminue. Das et Bandyopadhyay (1992) ont illustré cette propriété en démontrant l'effet de compétition

qu'exercent les ions Cu^{2+} , Pb^{2+} ou Ca^{2+} , qui possèdent des rayons ioniques hydratés inférieurs, sur l'adsorption de Cd sur une vermiculite. Gagnon *et al.* (1992) eux aussi ont mis en évidence l'effet compétitif de Zn, Ni, Ca et Mg sur l'adsorption de Cd sur une chlorite, une illite et une kaolinite. L'ordre d'affinité du cadmium en eau douce à $\text{pH} = 7$ établi par van der Weijden (1975) est le suivant : illite > kaolinite > montmorillonite. Il semble cependant que cet ordre dépende aussi de la concentration en cadmium dans le milieu. En règle générale, l'efficacité de l'adsorption augmente avec le pH et diminue avec la force ionique (McDuffie *et al.*, 1976), l'ion sodium étant vraisemblablement l'agent qui inhibe l'adsorption (Farrah et Pickering, 1977 ; Reid et McDuffie, 1981). Gardiner (1974) a montré que les substances humiques jouent également un rôle essentiel dans la spéciation particulaire de Cd dans les eaux douces. D'autres travaux menés depuis confirment la justesse de ces conclusions et la contribution de tout premier plan de la matière organique particulaire dans l'association du cadmium aux particules des écosystèmes aquatiques d'eau douce (Breteler et Saksa, 1985 ; Christensen, 1989 ; Fu *et al.*, 1992). Certaines études attestent également des capacités d'adsorption des carbonates et du rôle joué par ces phases dans la fixation de certains métaux par les particules dans les milieux aquatiques. Plusieurs études de spéciation chimique indiquent que le cadmium serait effectivement lié pour une large part à la fraction carbonatée des matériels sédimentaires (Gupta et Chen, 1975 ; Chester *et al.*, 1985 ; Span et Gaillard, 1986), même si selon Marin (1998), les quantités notables de Cd mesurées dans la fraction acido-soluble seraient plus significatives de la fraction faiblement liée aux particules *via* des processus d'adsorption ou d'échange ionique que d'une association véritable avec les carbonates. Différentes associations du cadmium avec le matériel particulaire fluvial sont donc possibles ; celles-ci dépendent de la nature géochimique des particules naturelles et des conditions physico-chimiques du milieu.

II.1.2.2. Le cadmium en milieu marin

Les eaux marines contiennent moins de substances humiques que les eaux douces. De surcroît, les substances présentes en milieu marin sont connues pour posséder un pouvoir complexant plus faible (Rashid et Leonard, 1973). Du fait de la faible teneur en agents complexants organiques et des fortes concentrations en ions Cl^- et en ions SO_4^{2-} , les

formes dominantes dissoutes du cadmium dans les eaux côtières et marines correspondent aux espèces inorganiques, contrairement à ce que l'on observe en milieu fluvial. Cela est d'autant plus vrai que les complexes organiques du cadmium sont moins stables par rapport à d'autres éléments métalliques comme Zn ou Hg, également largement présents en concentrations importantes dans les milieux littoraux et le domaine océanique (Mantoura *et al.*, 1978 ; Musani *et al.*, 1980 ; Bruland, 1989). D'autres auteurs ont effectivement montré que le zinc est beaucoup plus complexé que le cadmium par les macromolécules de cellules phytoplanctoniques (Price et Morel, 1990 ; Bruland *et al.*, 1991). Les travaux de Sioud (1994) confirment que le processus majeur affectant la spéciation dissoute de Cd dans l'eau de mer est la complexation du métal par les ions chlorure et sulfate. Dès que la concentration en chlorure augmente, les chlorocomplexes CdCl^+ et CdCl_2 sont les formes les plus stables en solution (Dyrssen et Wedborg, 1973). Ainsi en milieu estuarien, CdCl^+ prédomine sur la forme CdCl_2 qui devient majoritaire aux salinités élevées (Long et Angino, 1977). Les simulations des proportions relatives des différentes espèces cadmiées en fonction de la salinité effectuées par Mantoura *et al.* (1978) indiquent bien une diminution rapide de Cd^{2+} au profit de CdCl^+ et CdCl_2 , et indiquent la présence de l'espèce CdCl_3^- en quantité non négligeable.

Plusieurs modes d'association cadmium-particules sont décrits en milieu marin. D'après Sadiq (1989), on peut trouver le cadmium sous forme de composé phosphaté insoluble ($\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$) qui serait plus stable que la forme précipitée CdCO_3 . Lorsque les conditions deviennent anoxiques, le cadmium peut précipiter sous forme de CdS ou coprécipiter avec d'autres sulfures métalliques. Contrairement à ce qui a été établi dans les milieux d'eau douce, les données concernant l'adsorption du cadmium sur les surfaces d'oxydes et des hydroxydes de fer et de manganèse indiquent que ce mécanisme est peu important en milieu marin, en raison avant tout de la forte concentration en Cl^- et de la formation des chlorocomplexes qui limite l'adsorption. Selon Rosental *et al.* (1986) et Poulton *et al.* (1988), le cadmium présenterait une bien meilleure affinité pour la matière organique marine. A l'inverse, d'autres auteurs ne mettent en évidence aucune corrélation entre Cd et la fraction organique particulaire (Lum et Edgar, 1980 ; Armannsson *et al.*, 1985). Ces données contradictoires tendraient à montrer que l'association du cadmium avec la matière organique serait davantage le résultat de processus biologiques plutôt que

de simples phénomènes d'adsorption passive. Des travaux réalisés en domaine océanique et dans certaines zones côtières ont établi une relation entre les teneurs en phosphates dissous et les teneurs en cadmium, permettant de conclure à une association de Cd au cycle des nutriments (Boyle et al., 1976 ; Bruland et al., 1979 ; Cossa et Lassus, 1989 ; Gonzalez et al., 1991). La spéciation de Cd en milieu marin serait donc essentiellement gouvernée par l'assimilation du métal par les cellules phytoplanctoniques via des mécanismes d'absorption, l'élément pouvant ensuite être bioconcentré par les organismes marins (mollusques, poissons, ...). Ce processus serait à la base de la circulation verticale du cadmium dans les océans : le cadmium absorbé par le phytoplancton, majoritairement sous sa forme Cd^{2+} , se retrouverait ensuite remobilisé dans la colonne d'eau par la minéralisation de la matière organique. Bien que l'existence de ces processus biologiques soit désormais bien établie (Knauer et Martin, 1981 ; Bruland et Franks, 1983 ; Price et Morel, 1990 ; Lee et al., 1995 ; Lee et Morel, 1995), le rôle biologique du cadmium reste mal appréhendé à la différence de celui d'autres métaux (Co, Zn).

II.1.3. Comportement du cadmium en estuaire

II.1.3.1. Les tendances observées

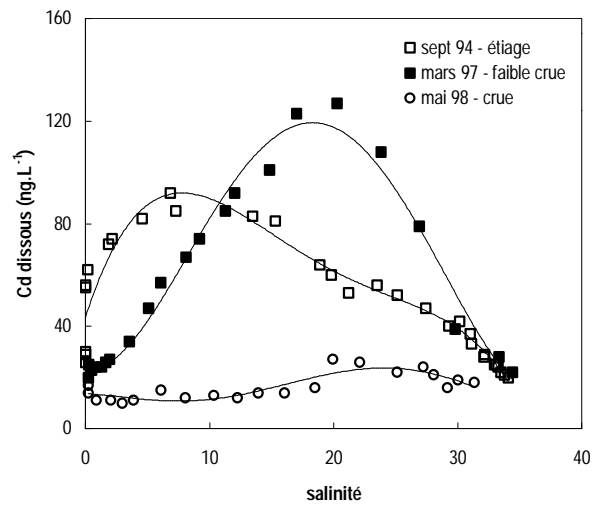
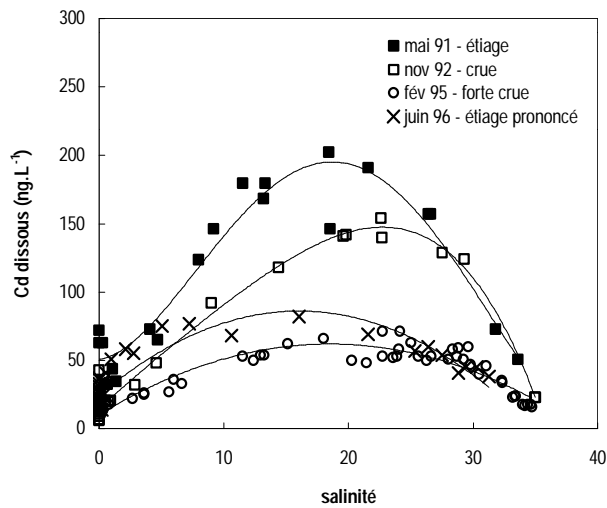
Le cadmium est l'un des métaux les plus réactifs en milieu estuarien. Parvenant aux estuaires sous forme essentiellement particulaire, il subit de profonds changements de phase en raison des forts gradients physico-chimiques et des fortes variations de turbidité de ces zones. Il a ainsi la particularité de se solubiliser pour une très grande part en milieu halin. Ces phénomènes se traduisent par un profil dissous "en cloche" très caractéristique. La première partie de la courbe résulte de la désorption du cadmium particulaire dès les premiers points de salinité qui se traduisent par une augmentation notable de la concentration de Cd dissous, dont le maximum est généralement atteint dans la gamme 10 – 20 de salinité. La seconde partie correspond à la dilution des concentrations dissoutes de Cd par les eaux marines. Les valeurs de la salinité correspondant aux maxima de désorption dépendent des conditions hydrodynamiques saisonnières (débit fluvial et coefficients de marée) et du temps de résidence des eaux dans l'estuaire qui en découle. Le temps de résidence de l'eau, plus court en période de crue, diminue d'autant le temps de contact entre la phase dissoute et les particules, expliquant que la désorption du cadmium

se prolonge plus en aval de l'estuaire pendant ces périodes. Par ailleurs, les périodes d'étiage favorisent l'intrusion saline dans l'estuaire, concourant à l'apparition du phénomène de désorption plus en amont du gradient salin.

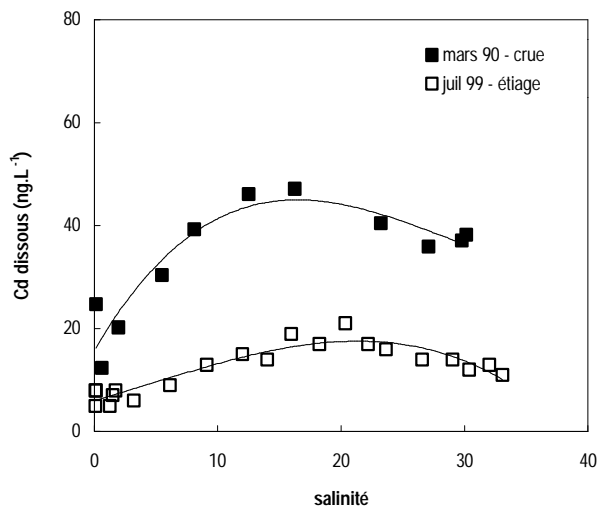
Il est généralement admis que le processus responsable de la désorption est attribuable à la formation de complexes cadmiés très stables et très solubles avec les chlorures. Diverses études menées aussi bien en laboratoire (Li *et al.*, 1984a ; Comans et van Dijk, 1988 ; Turner *et al.*, 1993 ; L'Her Roux *et al.*, 1998) qu'à l'occasion de campagnes de terrain (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987 ; Mouchel, 1988 ; Boutier *et al.*, 1989 ; Turner *et al.*, 1992a ; Chiffoleau *et al.*, 1995 ; Kraepiel *et al.*, 1997) mettent en avant le rôle prépondérant joué par les chlorocomplexes sur les échanges dissous/particulaire de Cd en estuaire. Les ions SO_4^{2-} contribuent également de façon notable à la désorption du cadmium au cours du transit estuarien, dans des proportions toutefois bien moindres que les chlorures (Sioud, 1994 ; Garnier *et al.*, 1996, Pham *et al.*, 1997). Un autre mécanisme de désorption a été avancé par Paalman *et al.* (1994), celui de la compétition pour la sorption sur les sites de surface des ions majeurs de l'eau de mer Ca^{2+} dont la concentration croît avec la salinité. Ce comportement non conservatif est tout à fait général aux estuaires à forte turbidité et à long temps de résidence des particules. Il a été observé dans l'estuaire de la Severn (Apte *et al.*, 1990), l'estuaire de la Weser (Turner *et al.*, 1992a), l'estuaire du Scheldt (Paucot et Wollast, 1997), l'estuaire du Changjiang (Edmond *et al.*, 1985 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987 ; Sioud, 1994). Pour Zwolsman *et al.* (1997), la non conservativité de Cd dans l'estuaire du Scheldt serait liée à des réactions de précipitation/dissolution des sulfures métalliques survenant au gré des variations des conditions redox le long du gradient et non à des processus d'adsorption/désorption impliquant les ligands inorganiques et/ou les cations majeurs. Les campagnes successives menées dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde au cours de la dernière décennie font apparaître ces mêmes profils en cloche typiques (Frenet, 1981 ; Chiffoleau *et al.*, 1994, 1996, 1997 et 1998 ; Boutier et Chiffoleau, 1986 ; Boutier *et al.*, 1989 ; Boutier *et al.*, 1993 ; Kraepiel *et al.*, 1997 ; Boutier, communication personnelle ; Chiffoleau, communication personnelle). Des exemples de profils observés sont présentés à la figure II.2. Il arrive parfois que le comportement de Cd diffère du schéma "habituel" en raison des variations saisonnières des caractéristiques des eaux estuariennes telles que les fortes poussées

Figure II.2. Comportement non conservatif du cadmium dissous au sein des estuaires français pour différentes conditions hydrologiques : (a) cas de l'estuaire de la Seine (d'après Chiffoleau et al., 1994, 1996, 1997, 1998 ; Chiffoleau, communication personnelle) ; (b) cas de l'estuaire de la Loire (d'après Boutier et al., 1993 ; Boutier, communication personnelle) ; (c) cas de l'estuaire de la Gironde (d'après Boutier, communication personnelle ; Kraepiel et al., 1997) ; (d) cas de l'estuaire du Rhône (d'après Elbaz-Poulichet et al., 1989, 1996).

(a) profils relevés en Seine



(b) profils relevés en Loire



(c) profils relevés en Gironde

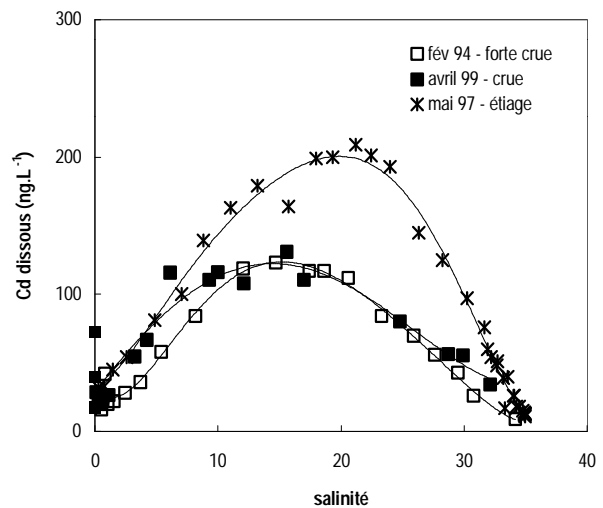
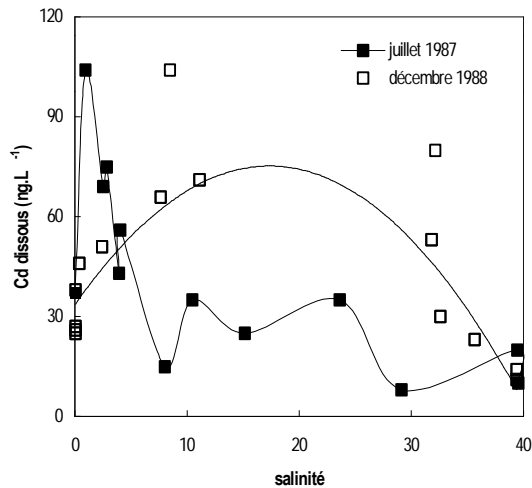


Figure II.2. (Suite)

(d) profils relevés dans le plume de surface rhodanien



phytoplanctoniques printanières et estivales. Celles-ci peuvent alors totalement masquer l'augmentation de la concentration de cadmium dissous consécutive à sa désorption sous l'effet de l'augmentation de la salinité par suite de l'assimilation du Cd solubilisé par les particules biogéniques (Zwolsman *et al.*, 1997).

Les estuaires microtidaux du Golfe du Lion constituent des environnements beaucoup moins "réactifs" que les estuaires macrotidaux en raison du faible temps de résidence des eaux et des particules qui les caractérisent et qui limitent d'autant les transferts entre la phase particulaire et la phase dissoute (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1989). Selon Guan (1991), ces conditions hydrodynamiques sont responsables de l'apparente non réactivité de la plupart des métaux traces dont le cadmium dans ces milieux, qui se traduit par une simple dilution par l'eau de mer des apports en métaux. Cependant, les données obtenues dans le cadre d'autres travaux conduits au sein de ces zones indiquent un comportement analogue à celui observé dans les systèmes macrotidaux, c'est-à-dire une augmentation puis une diminution du cadmium dissous avec la salinité, indiquant une remise en solution du métal dans les eaux du panache (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1987 ; Guan,

1991 ; Morley et Burton, 1991 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996). L'interprétation du comportement du cadmium et de la majorité des autres métaux traces apparaît donc relativement difficile au sein des milieux microtidaux. Une des raisons généralement avancée pour expliquer ce problème propre aux embouchures fluviales à faible influence tidale et à haut régime fluvial est la grande variabilité des apports en métaux par le fleuve qui s'effectuent à une vitesse aussi rapide que le renouvellement des eaux du panache (Morley et Burton, 1991 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996).

II.1.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques

i) les variables de la phase dissoute

Compte tenu de ce qui vient d'être rapporté, la salinité constitue le facteur environnemental jouant un rôle clé dans le comportement du cadmium en estuaire du fait de la formation de complexes chlorés et sulfatés à l'origine de la désorption d'une partie du métal adsorbé sur les matières en suspension fluviales. Le phénomène de floculation des colloïdes organiques et inorganiques généralement observé à l'interface des eaux douces et des eaux marines sous l'effet de l'augmentation de la force ionique semble avoir très peu d'influence sur la spéciation du cadmium. D'après Sholkovitz (1978), la fraction colloïdale concernerait au plus 5 % du cadmium total. Selon lui, ce résultat tient à la très faible affinité du cadmium pour les substances humiques en milieu marin, comparée à la grande stabilité des chlorocomplexes. Le pH intervient dans les réactions se déroulant à l'interface eau/particule en régissant la charge protonique de surface des particules. Les changements des conditions de pH qui surviennent dans les milieux aquatiques peuvent avoir des effets significatifs sur la distribution des métaux entre les phases dissoute et particulaire et modifier leur spéciation dans chacune de ces phases (Li *et al.*, 1984b ; Gardner et Ravenscroft, 1991). Les isothermes d'adsorption réalisées en laboratoire par plusieurs auteurs témoignent du rôle important du pH dans les processus de sorption de Cd (Wong et Wang, 1995 ; Hassan *et al.*, 1996 ; Huang *et al.*, 1997). Celles-ci font apparaître que la quantité de Cd fixé sur les particules peut varier de 10 à 80 % en seulement 0,5 unité de pH. Pour des pH inférieurs à 8, Cd^{2+} est la forme dominante du cadmium en solution. Compte tenu de ces résultats et des valeurs de pH observées dans la plupart des eaux estuariennes (7.5 – 8.2), le pH apparaît comme un paramètre important à prendre en

compte lors de la modélisation du comportement du cadmium en estuaire. Néanmoins, il ne constitue pas le facteur essentiel permettant d'expliquer le changement de spéciation de cet élément au cours du transit du fait des faibles variations de pH le long du gradient salin. Le potentiel d'oxydo-réduction joue un rôle majeur à l'interface eau/sédiment où les apports en oxygène dissous sont limités. Dans les milieux anoxiques, on assiste généralement à une précipitation du Cd sous forme de sulfure CdS ou à une coprécipitation avec les sulfures de fer par exemple. Lorsque des remises en suspension se produisent, notamment au niveau du maximum de turbidité des estuaires macrotidaux, une solubilisation de certaines phases sédimentaires réduites peut survenir suite à une augmentation du potentiel E_h et un relargage de Cd qui leur était lié peut alors se produire.

ii) la nature géochimique des particules en suspension

Les mécanismes d'adsorption/désorption à la surface des particules naturelles sont des plus importants pour expliquer la spéciation de nombreux contaminants métalliques dans l'environnement. Selon certains travaux récents (Stamoulis *et al.*, 1996 ; Dong *et al.*, 2000), il semble que ce soit essentiellement la teneur en oxy-hydroxydes de fer et de manganèse présents à la surface des particules sous forme de *coatings* qui gouverne la distribution dissous/particulaire de Cd, la matière organique particulaire pouvant également constituer une des phases porteuses préférentielles (Wong et Wang, 1995 ; Dong *et al.*, 2000). Ces phases présenteraient des sites d'adsorption particulièrement actifs pour Cd, la minéralogie et la capacité d'échange ionique des particules intervenant finalement peu. Le cadmium ne présente en effet que très peu d'affinité pour les argiles comparé à d'autres éléments comme le césium (voir paragraphe II.3.2). Du point de vue de la granulométrie des particules, aucune véritable corrélation n'a été établie entre la teneur en cadmium adsorbé et une classe granulométrique donnée (Duinker, 1983 ; Regnier et Wollast, 1993 ; Stamoulis *et al.*, 1996 ; Menon *et al.*, 1998). Plus que la taille granulométrique, c'est l'état de la surface qu'il faut considérer pour rendre compte de la faculté de Cd à être sorbé.

II.1.4. Conclusion

La physico-chimie du cadmium en estuaire est fortement marquée par les échanges dissous/particulaire. Son comportement à l'interface des eaux douces et des eaux marines

est majoritairement régi par la forte stabilité de ses complexes chlorés qui entrent en compétition avec les phénomènes d'adsorption impliquant majoritairement les groupes fonctionnels des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et des matières humiques et fulviques. Certains auteurs laissent également entendre une éventuelle contribution des carbonates à ces processus. D'autres processus mal connus en raison des difficultés inhérentes à leur étude sont également invoqués dans la littérature comme pouvant également intervenir de façon non négligeable dans la spéciation de Cd lors de son passage en estuaire : colloïdes, ligands organiques dissous, assimilation biologique (Sioud, 1994).

II.2. Cas du cobalt

II.2.1. Principales propriétés chimiques

Le cobalt est un élément de transition de la neuvième colonne de la classification périodique qui comprend la "triade" fer – nickel – cobalt. Élément peu répandu dans la croûte terrestre (0,0037 %), le cobalt existe très rarement à l'état natif mais figure dans de nombreux composés naturels. Il se rencontre essentiellement sous forme d'oxydes, de sulfures et de carbonates dans les minerais de cuivre, de fer et de nickel.

Comme tous les éléments du huitième groupe, le cobalt peut revêtir des états physico-chimiques divers et fournir un très grand nombre de combinaisons salines et complexes, ce qui lui confère une chimie compliquée. Etant donnée sa structure électronique, le cobalt peut prendre plusieurs valences ; de fait dans les milieux aquatiques, il présente un comportement très variable selon l'état physico-chimique dans lequel il se trouve. La valence II correspond à son degré d'oxydation le plus stable. Ainsi à l'état dissous, on trouve le cobalt essentiellement sous sa forme oxydée Co^{II} . En raison de sa faible chaleur d'hydratation, le cation Co^{2+} s'entoure facilement de molécules d'eau pour donner l'espèce $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$. On peut aussi rencontrer le cobalt en solution aqueuse à l'état d'oxydation III sous forme de complexes ou d'hydroxydes précipités. D'un point de vue biochimique, le cobalt participe à l'édification de molécules nobles, dont la vitamine B 12 ou la cobalamine, ce qui en fait un oligo-élément indispensable à la vie des organismes.

Le cobalt possède plusieurs radioisotopes parmi lesquels on trouve un radioisotope à vie longue, le ^{60}Co utilisé dans le domaine médical, et trois radioisotopes à vie moyenne

(^{56}Co , ^{57}Co et ^{58}Co). Les radiocobalts ^{58}Co et ^{60}Co sont des produits d'activation neutronique d'éléments stables constitutifs des structures métalliques des réacteurs des centrales : ^{58}Ni et ^{59}Co respectivement. Ces produits d'activation se retrouvent dans les circuits de refroidissement primaire et secondaire à la suite de phénomènes de corrosion et d'usure de ces structures, puis dans les effluents des centrales nucléaires lors de la vidange de ces circuits. Pendant longtemps, les aspects "radioécologiques" du cobalt ont été relégués au second plan, loin derrière les problèmes des radiocésiums et du ruthénium, en raison des moins grandes quantités rejetées dans l'environnement et du fait de l'ignorance des formes physico-chimiques des radiocobalts dans les effluents émis (Bittel, 1968).

II.2.2. Spéciation chimique dans les eaux naturelles

II.2.2.1. Le cobalt en milieu fluvial

Dans les eaux fluviales, les radiocobalts se retrouvent essentiellement sous forme particulaire associé aux matières en suspension présentes en quantité importante et pour lesquelles le cobalt montre une très grande affinité. Ferrer (1983) établit qu'en présence de matières en suspension dans de l'eau douce, le ^{60}Co se fixe rapidement aux particules et qu'au bout de 7 jours, 90 % du ^{60}Co introduit se retrouve dans la phase particulaire, ceci indépendamment de la charge sédimentaire initiale. En eau douce, le cobalt dissous ne représente donc que quelques % du cobalt total. On le rencontre essentiellement sous forme cationique à l'état d'ion libre. Seuls 2 % du cobalt dissous rencontré sont des formes anioniques et correspondent à une association avec la matière organique dissoute, essentiellement les acides fulviques. Cette très grande affinité du cobalt pour les particules de rivière, déjà soulignée par Fukai et Murray (1974), a été observée plus récemment par Pham (1997) pour des particules de la Vienne et par Benyahya et Garnier (2000) pour des particules de la Loire. De tous les éléments traces étudiés par ces auteurs (Cs, Cd, Zn, Fe, Ag), c'est toujours le cobalt qui s'adsorbe le plus, avec une activité particulaire totale atteignant pratiquement 100 % à l'équilibre.

Malgré les études déjà consacrées à la biogéochimie du cobalt, les modes d'association de cet élément aux particules semblent toujours relativement mal connus en raison de la complexité et/ou de la variété des processus mis en jeu. L'ensemble de ces

travaux conclut à l'existence de plusieurs mécanismes de fixation du cobalt à la phase particulaire, simultanés ou s'excluant, certains pouvant jouer un rôle plus important que d'autres selon les auteurs et selon la nature géochimique du matériel particulaire impliqué :

- ☑ absorption du cobalt à l'état cationique simple Co^{2+} à l'intérieur du réseau cristallin de certaines phases minérales tels que les micas et les argiles, conduisant à un piégeage irréversible du radionucléide (Gibbs, 1973) ;
- ☑ adsorption à la surface des particules en suspension sous forme de cation divalent Co^{2+} ou à l'état d'ion monovalent $\text{Co}(\text{OH})^+$ (Farrah *et al.*, 1980) dont la formation serait favorisée par le pH basique des eaux douces et le caractère hydrolysable de l'ion cobaltineux (Malher, 1985). Une adsorption sur les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse est particulièrement mentionnée dans la littérature (Gibbs, 1977 ; Luoma et Bryan, 1981), les oxydes de manganèse fraîchement formés à la surface des particules constituant un adsorbant de choix pour le cobalt pour de nombreux auteurs (Pickering *et al.*, 1966 ; Burns, 1975 ; Murray, 1975 ; Osaki *et al.*, 1990 ; Sioud, 1994) ;
- ☑ précipitation en surface du cobalt à l'état de CoOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ ou encore CoCO_3 (Fukai et Murray, 1974). Compte tenu de la solubilité de l'ion Co^{2+} aux pH naturels, la réaction de précipitation des hydroxydes et des carbonates apparaît toutefois comme un phénomène mineur ;
- ☑ piégeage par la matière organique vivante ou inerte, fixée sur les particules ou présente à l'état colloïdal, avec laquelle le cobalt forme des complexes particulièrement stables. Plusieurs études soulignent le rôle de la matière organique dans la fixation du Co (Fukai et Murray, 1974 ; Garnier *et al.*, 1993 ; Elbaz-Poulichet *et al.*, 1996 ; Pham, 1997 ; Benhyahya et Garnier, 2000).

Des différents travaux mentionnés, il ressort que dans les milieux d'eau douce, le cobalt se trouve essentiellement fixé aux matières en suspension, préférentiellement à l'état d'ion libre Co^{2+} , mais voire aussi sous la forme $\text{Co}(\text{OH})^+$ dans certains cas, par l'intermédiaire des groupements fonctionnels de surface des particules, ce qui n'exclut pas que d'autres formes complexes indéterminées soient également adsorbées.

II.2.2.2. Le cobalt en milieu marin

Dans les eaux marines, le cobalt se trouve principalement à l'état dissous sous de multiples formes :

- ☑ complexé avec les chlorure Cl^- . Certains auteurs comme Chester (1965) ou Koshy *et al.* (1969) mettent en évidence la formation des complexes CoCl^+ , CoCl_3^- et CoCl_4^{2-} . Malher (1985), quant à lui, ne conclut qu'à l'existence de l'espèce cationique CoCl^+ ;
- ☑ principalement complexé par les ions sulfate SO_4^{2-} selon Sioud (1994) ;
- ☑ à l'état de cations simples Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$ ou d'anions CoO_3^{3-} et $\text{Co}(\text{OH})\text{CO}_3^-$;
- ☑ plus ou moins complexé par la matière organique dissoute. Les résultats divergent beaucoup à ce propos. Certains auteurs indiquent que la part du cobalt associé à la matière organique pourrait constituer jusqu'à 80 % du cobalt total dissous, tandis que d'autres ne soulignent qu'une très faible affinité du cobalt pour les ligands organiques dissous (Mantoura *et al.*, 1978 ; Malher, 1985 ; Lazerte et Burling, 1990 ; Price et Morel, 1990 ; Sioud, 1994).

Les calculs effectués par Cosovic *et al.* (1982) à l'aide d'un code chimique leur ont permis de simuler la spéciation du cobalt en solution dans l'eau de mer en considérant les principaux ligands majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- , et HCO_3^-). Ces derniers ont établi que les espèces prédominantes en solution sont le cation libre hydraté (45 %), suivie des formes CoSO_4 et CoCl^+ à hauteur de 22 %, les espèces CoOH^+ , $\text{Co}(\text{OH})_2$ et CoCO_3 ne représentant que 1 à 5 % du cobalt total. Ceci corrobore les données obtenues par Hirano et Koyanagi (1980) à partir d'un code de calcul semblable qui établissent la présence majoritaire de l'ion libre Co^{2+} (63 %), et dans une moindre mesure des espèces CoCl^+ (27 %) et CoSO_4 (8.6 %). Les pourcentages obtenus par Whitehead et Huynh-Ngoc (1990) et Gaudaire (1998) donnent sensiblement les mêmes résultats avec une prédominance de la forme libre (54 %) et des espèces CoCl^+ (30 %) et CoSO_4 (6 %).

Les formes particulières ne constituent qu'un faible pourcentage du cobalt total présent dans les eaux du large (Marchand, 1974). Elles correspondent soit à une fixation du cobalt par les particules minérales ou biogéniques en suspension, soit à une précipitation

sous forme d'hydroxydes et de carbonates simples ou mixtes (Co(OH)CO_3 , CoOOH , CoCO_3) ou encore à une coprécipitation de Co en présence d'oxydes de fer et de manganèse (Mahler, 1985). D'après Belot (1981), ce serait les nombreuses formes anioniques présentées par le cobalt qui lui permettrait de rester majoritairement en solution et de ne pas être adsorbé en milieu marin. Les précisions mentionnées précédemment concernant les formes dissoutes majoritaires présentées par le cobalt en milieu marin démentent de toute évidence cette affirmation.

II.2.3. Comportement du cobalt en estuaire

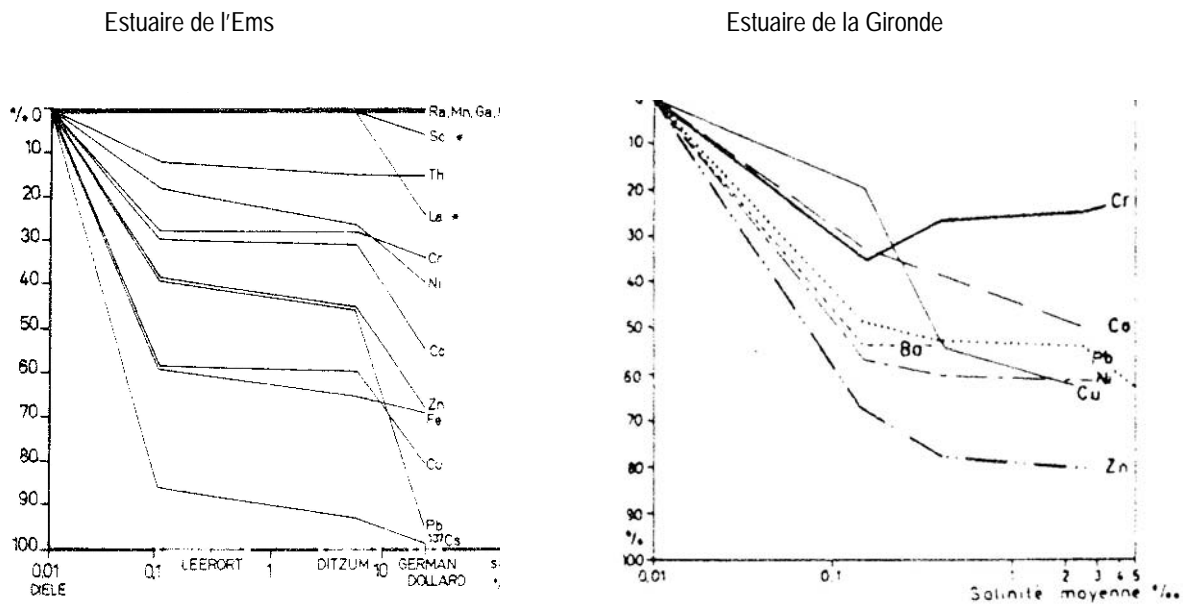
II.2.3.1. Les tendances observées

Les profils dissous et particuliers relevés au sein de différents systèmes estuariens macrotidaux européens mettent le plus souvent en évidence une modification de la partition du cobalt dans la zone de mélange, essentiellement due à une remobilisation du cobalt depuis les matières en suspension. Même si Martin et Salvadori (1974) relatent une solubilisation atteignant de 50 à 60 % du cobalt particulaire dans les estuaires de la Gironde et de l'Ems, la remobilisation de Co apparaît généralement beaucoup moins importante que celles observées pour le césium ou le cadmium (Zwolsman et van Eck, 1999) (figure II.3). Une non conservativité du cobalt est ainsi communément rapportée en milieu estuarien, même si cet élément apparaît plus réfractaire aux échanges de transfert dissous/particulaire dans le gradient salin que le cadmium particulièrement réactif. Les valeurs des coefficients de distribution (K_d) généralement plus élevés mesurés dans différents estuaires attestent de la réactivité plus modérée du cobalt (Valenta *et al.*, 1986 ; Turner *et al.*, 1992b ; Martin *et al.*, 1993 ; Zhang *et al.*, 1994). Les distributions observées pour le cobalt stable au sein des estuaires de la Seine et de la Loire, de même que ceux observées pour les radiocobalts dans l'estuaire du Rhône, témoignent effectivement d'un comportement non conservatif (figure II.4).

Contrairement à Cd, les profils de cobalt sont très variables d'une campagne à l'autre, ce qui rend plus difficile le discernement des phénomènes pouvant être responsables du transfert de Co d'une phase à l'autre. Les distributions dissoutes en fonction de la salinité des campagnes *MARINA 1*, 3 et 5 montrent deux épisodes notables

Figure II.3. Solubilisation du cobalt depuis les matières en suspension observée au sein de différents estuaires européens

(a) Pourcentages d'éléments traces liés à la matière fluviale solubilisés dans les estuaires de l'Ems et de la Gironde (d'après Martin et Salvadori, 1974)



(b) Résultats de différentes campagnes effectuées durant l'année 1987 dans l'estuaire du Scheldt : (*) 18 février ; (O) 13 mai ; (□) 25 août ; (Δ) 15 décembre (d'après Zwolsman et van Eck, 1999)

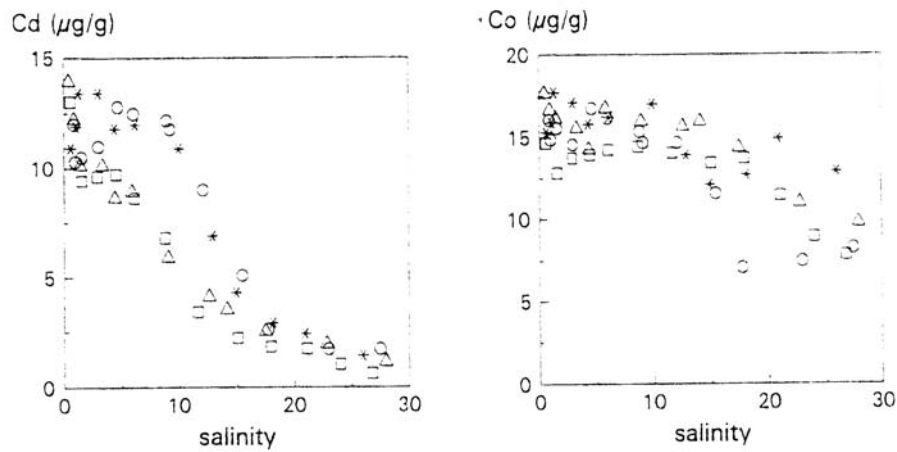


Figure II.4. Comportement du cobalt observé au sein des estuaires macrotidaux majeurs français

(a) estuaire de la Seine : d'après Chiffoleau et al. (1994, 1996) ; Chiffoleau (communication personnelle)

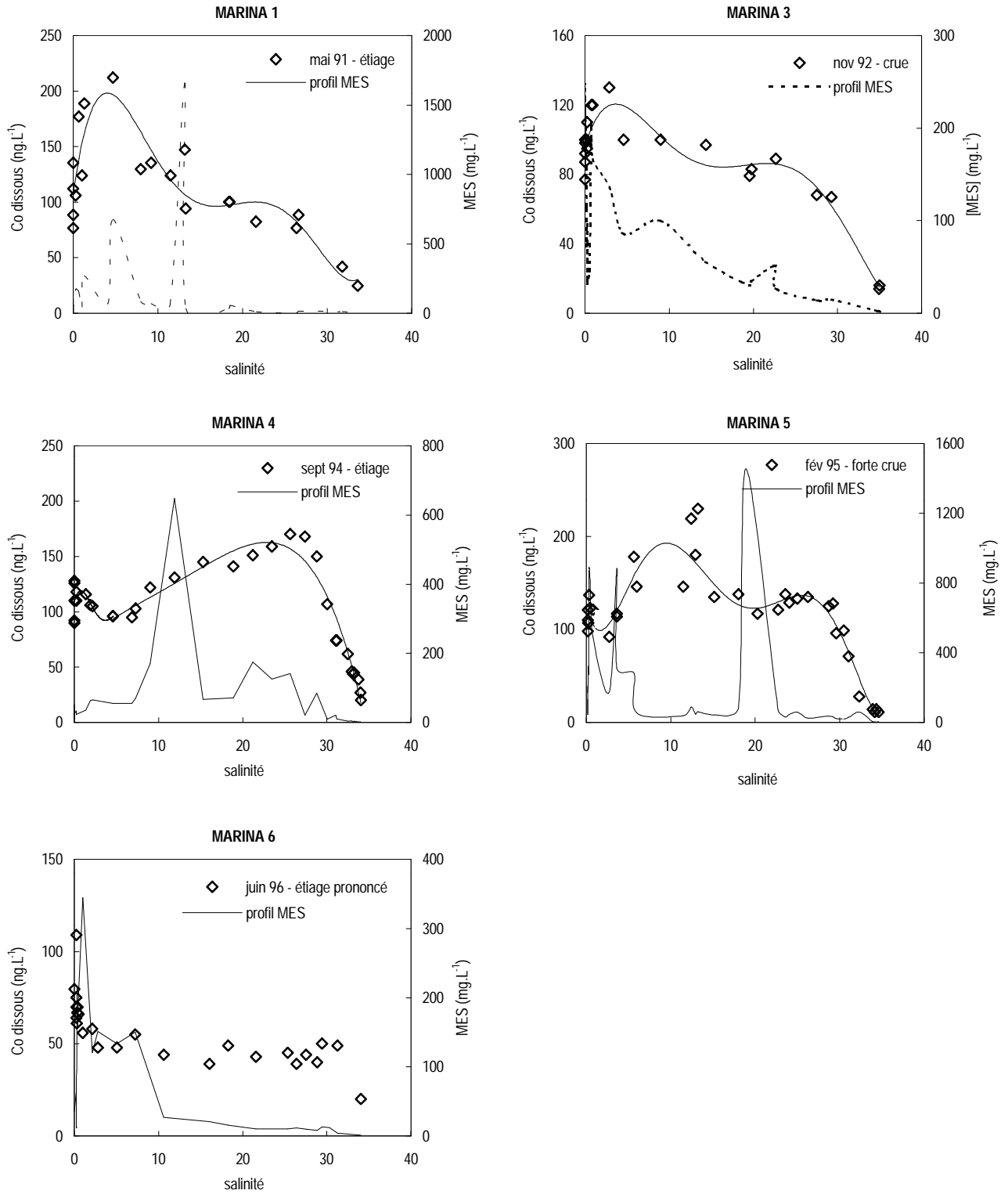


Figure II.4. (Suite)

(b) estuaire de la Loire : campagne LOIRE 2 réalisée en juillet 1999 en période d'étiage poussé (Boutier, communication personnelle)

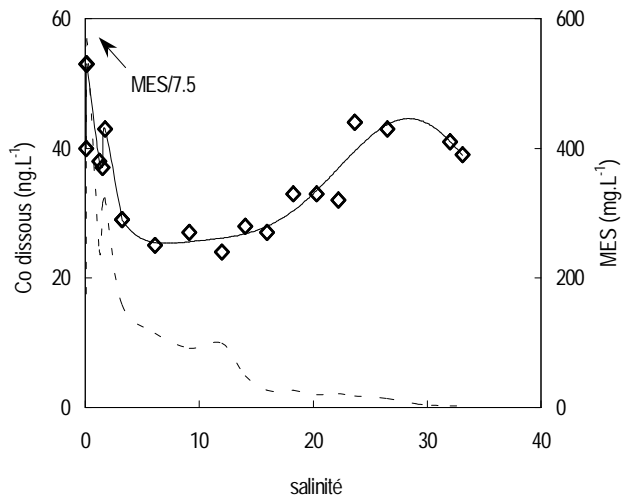
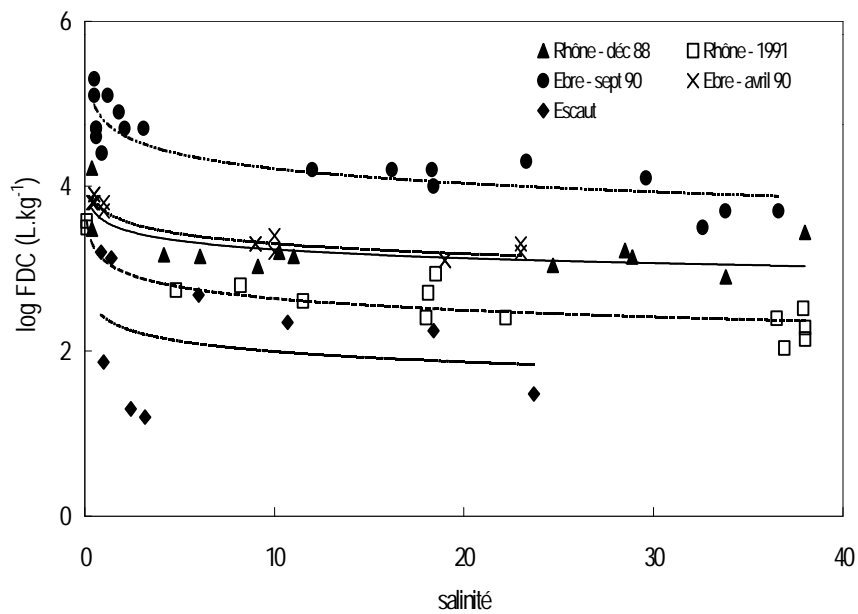


Figure II.5. Evolution des log FDC du cobalt 57 observée en fonction de la salinité dans des conditions quasi in situ à partir d'échantillons d'eau prélevés dans différents estuaires européens d'après Sioud, (1994)

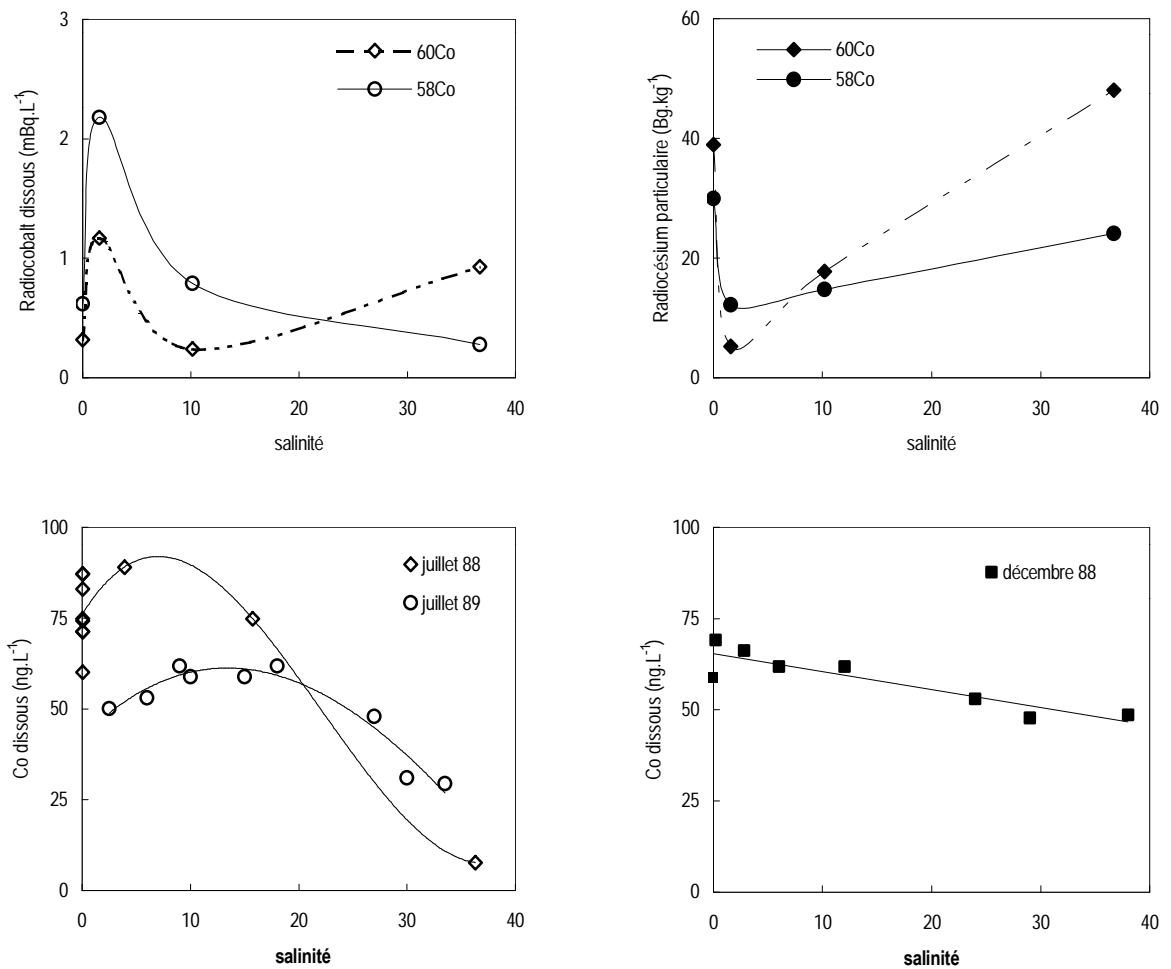


de remobilisation, un premier situé dans la zone des faibles salinités (0 – 10) et un second dans la gamme des salinités intermédiaires (15 – 25). Un profil "à deux bosses" similaire a été observé dans l'estuaire de la Weser par Turner *et al.* (1992) pour le manganèse et le plomb, éléments métalliques qui présentent comme Co une très forte affinité pour les particules (Chiffolleau *et al.*, 1995, 1999).

Le phénomène d'addition observé à basse salinité peut être attribué à un enrichissement de la phase dissoute lié à la désorption d'une partie du cobalt labile depuis les particules fraîches parvenant de l'amont. A partir d'expérimentations menées dans des conditions *quasi in situ*, Sioud (1994) met en évidence une baisse du coefficient de distribution rapide du ^{57}Co avec la salinité lors du marquage radioactif d'échantillons prélevés au sein de différents estuaires européens (figure II.5). Sirinawin *et al.* (1998) rapportent une décroissance analogue des coefficients de distribution du cobalt métallique le long du gradient salin dans un estuaire du sud de la Thaïlande. Comme d'autres auteurs (Davis, 1984 ; Malher, 1985 ; Midorikawa *et al.*, 1990), Sioud (1994) avance un phénomène de désorption due à la compétition des ions majeurs de l'eau de mer Ca^{2+} et Mg^{2+} pour les sites de complexation de surface, mécanisme également invoqué par Garnier *et al.* (1996) pour expliquer la redistribution du cobalt observé dans l'estuaire de la Léna.

Ce phénomène compétitif semble pouvoir aussi expliquer les tendances non conservatives du cobalt stable et des radiocobalts artificiels observées au sein de l'estuaire du Rhône (figure II.6). En effet, en l'absence de maximum de turbidité dans ce type d'embouchure, d'éventuels processus redox mettant en jeu des phénomènes de précipitation/dissolution induisant des flux diffusifs de Co depuis les eaux interstitielles mentionnés un peu plus loin ne peuvent pas être invoqués. Il est à noter qu'un comportement conservatif du Co est rapporté par Regnier *et al.* (1990) durant l'hiver 1988 alors que les profils en cobalt mesurés en période estivale de la même année et durant l'année précédente mettent en évidence un transfert de la phase particulaire à la phase dissoute avec des maxima de désorption pour les salinités 10 et 15 (figure II.6). Cette divergence de comportement s'explique par le temps de résidence de l'eau et des particules déjà spécifiquement faible au sein des estuaires microtidaux et qui l'est d'autant plus en période de crue hivernale. Dans ces conditions, les processus d'échange à l'interface solution/solide n'ont pas le temps de prendre place dans la zone de mélange.

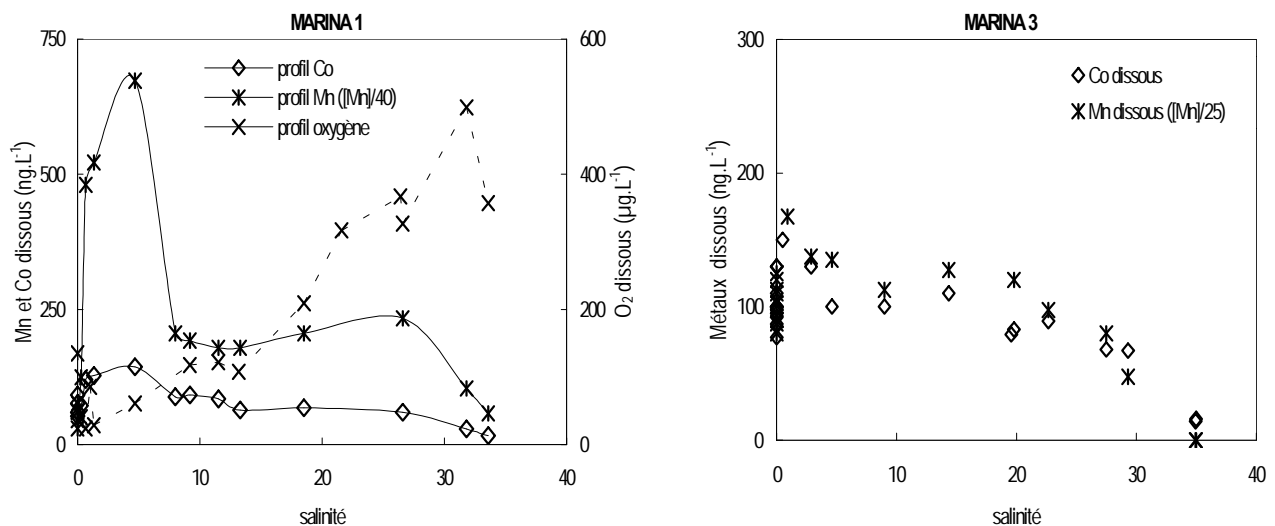
Figure II.6. Comportement du cobalt métallique et des radiocobalts observé dans l'estuaire du Rhône (d'après Martin et Thomas, 1990 ; Elbaz-Poulichet et al., 1989 ; Zhang et Wollast, 1990)



Une autre explication possible de l'augmentation du cobalt dissous qui apparaît dans la zone des faibles salinités est la dissolution des oxydes de Mn. Les oxydes de manganèse constituent la seconde phase porteuse du Mn des particules fluviales de la Seine après les carbonates, à hauteur d'environ 20 % du manganèse particulaire total (Ouddane *et al.*, 1997). La solubilisation des oxydes de Mn est occasionnée par les conditions suboxiques qui règnent dans la partie haute de l'estuaire du fait d'une charge organique importante et des processus de nitrification qui s'y produisent (figure II.7). Paucot et Wollast (1997) invoquent ce phénomène pour expliquer les profils en Mn mesurés dans l'estuaire du Scheldt. L'affinité du cobalt pour les oxydes de Mn et la dissolution des oxydes de manganèse en milieu réducteur sont largement invoqués dans la

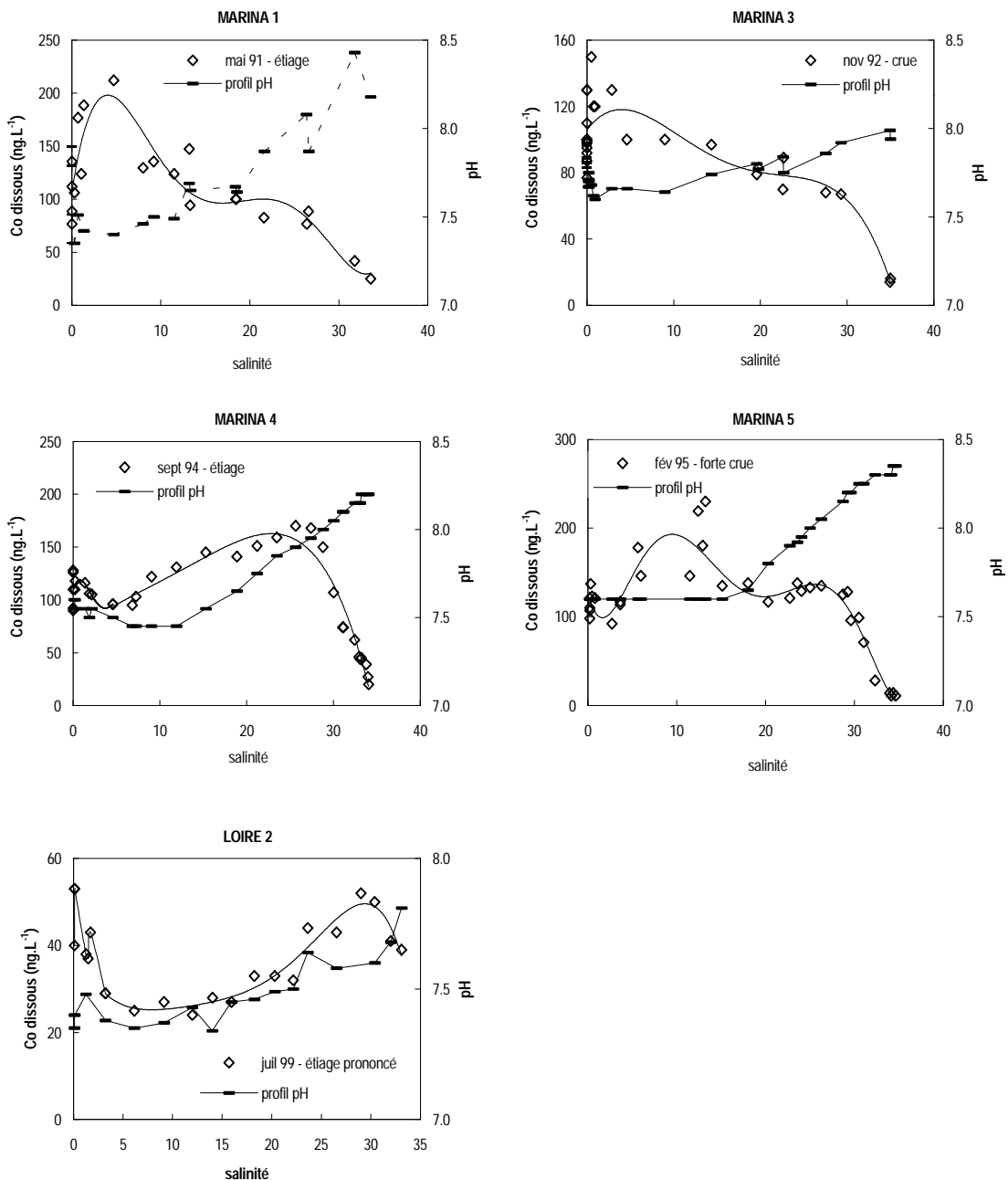
littérature pour expliquer l'analogie du comportement observé pour Co et Mn aussi bien en estuaire (Chiffoleau *et al.*, 1994 ; Chiffoleau *et al.*, 1996 ; Paucot et Wollast, 1997 ; Zwolsman et van Eck, 1999) que dans d'autres environnements (Achterberg *et al.*, 1997 ; Taillefert, 1998). Les graphes de la figure II.7 illustrent la similitude de comportement de Co et de Mn dissous au cours des campagnes *MARINA 1* et 3. On constate ainsi que l'augmentation de Co dans la phase dissoute pour les salinités 0 – 5 coïncide avec une remobilisation du manganèse, laissant effectivement supposer un passage en solution du Co associé aux oxydes de Mn consécutif à la dissolution de cette fraction. A mesure que la salinité augmente, il se produit une restauration progressive des conditions oxiques dans la colonne d'eau sous l'effet de l'apport d'eau marine riche en oxygène. Ceci provoque une précipitation d'oxydes de Mn qui entraînent avec eux une partie du cobalt présent en phase dissoute, d'où la décroissance des teneurs dissoutes de Co et de Mn dans la gamme de salinité 5 – 15 et 5 – 10 observée respectivement pour la campagne *MARINA 1* et la campagne *MARINA 3*. Turner *et al.* (1992a), quant à eux, expliquent ce phénomène d'enlèvement par une adsorption de Mn et de Pb sur les particules estuariennes très réactives dont la charge est supérieure à celles des MES fluviales et/ou une précipitation de leurs formes colloïdales. Comme le montre l'évolution comparée des profils de pH et de

Figure II.7. Analogie de comportement entre Co et Mn dans l'estuaire de la Seine (d'après Chiffoleau *et al.*, 1996 ; Ouddane *et al.*, 1997)



cobalt dissous à la figure II.8, on note que les stations échantillonnées les plus en amont dans l'estuaire durant les campagnes *MARINA 1* et *3* coïncident avec une baisse de pH. Cette diminution du pH dans la partie haute de l'estuaire, vraisemblablement liée aux processus de nitrification, pourrait aussi expliquer l'augmentation des teneurs en Co dissous à basse salinité, ce qui pourrait être une indication de la participation des mécanismes d'adsorption/désorption dans la distribution du cobalt.

Figure II.8. Evolution comparée du pH et des profils en Co dissous au cours des campagnes menées dans l'estuaire de la Seine et de la Loire



Comme les campagnes précédentes, la campagne *MARINA 4* fait apparaître un phénomène d'enrichissement dans la gamme des salinités intermédiaires. Les profils des concentrations en MES présentés sur les graphes de la figure II.4a permettent de souligner que cet apport important de cobalt à la phase dissoute coïncide ou intervient juste après la zone où les turbidités maximales sont observées. Ce second épisode de remobilisation du cobalt trouve donc vraisemblablement son origine dans les cycles de dépôt/resuspension du matériel sédimentaire du bouchon vaseux et les conditions physico-chimiques qui y règnent. Au niveau du maximum de turbidité, les eaux interstitielles se trouvent enrichies en Co dissous suite à la solubilisation des hydroxydes de Mn favorisée par les conditions généralement suboxiques et/ou anoxiques observées dans la zone du bouchon vaseux (Abril *et al.*, 2000). Lors des épisodes de remise en suspension générés par les courants de marée, ce *pool* de Co dissous interstitiel vient alimenter la colonne d'eau, contribuant ainsi à l'accroissement de la concentration en Co. Ce phénomène de solubilisation/érosion/diffusion est mentionné à plusieurs reprises pour expliquer les profils observés au sein des estuaires macrotidaux européens (Gobeil *et al.*, 1981 ; Morris *et al.*, 1982 ; Ackroyd *et al.*, 1986 ; Yeats, 1990 ; Turner *et al.*, 1992a ; Chiffoleau *et al.*, 1994).

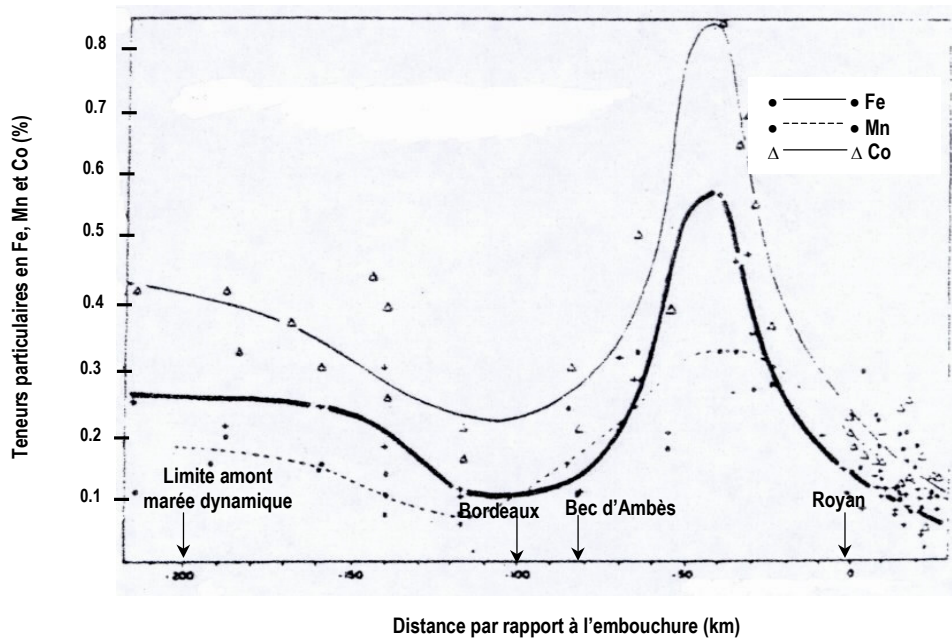
Le profil dissous mesuré au cours de la campagne *MARINA 6* diffère fortement. A l'inverse des autres campagnes, il n'est pas caractérisé par la présence de maxima de Co dissous. Au contraire, on constate une nette diminution de la concentration dissoute du métal dans la première partie du gradient salin, phénomène que l'on pourrait également entrevoir sur les profils des campagnes *MARINA 4* et *5* pour les salinités 0 – 4 (figure II.4a). Toutefois, la variabilité des concentrations mesurées dans l'estuaire amont ne permet pas de conclure avec certitude sur ce point. La contribution de l'effet de dilution ne permet pas d'expliquer à elle seule cette diminution. On peut donc véritablement parler d'enlèvement du cobalt de la phase dissoute. L'appauvrissement à basse salinité de Co de la phase dissoute pourrait résulter de l'enlèvement du cobalt colloïdal de la colonne d'eau, comme cela a été déjà établi pour Fe ou Pb (Sholkovitz, 1976 ; Chiffoleau *et al.*, 1998). Ces auteurs ont montré qu'une large proportion de ces métaux se trouve sous forme colloïdale dans la zone des faibles salinités, par ailleurs soumise aux phénomènes de floculation et de coagulation. Par analogie, on pourrait donc envisager un possible rôle de la phase colloïdale dans la distribution du cobalt dans l'estuaire de la Seine. Toutefois,

compte tenu de la forte affinité de Co pour les phases solides, on peut également envisager cette diminution de la concentration dissoute en cobalt comme résultant d'une adsorption forte du métal sur les particules du bouchon vaseux favorisée par la position amont extrême dans l'estuaire en période d'étiage très prononcé. Cette coïncidence entre les très faibles salinités et les fortes turbidités pourraient être davantage propices aux phénomènes d'adsorption peu concurrencés par les effets compétiteurs des complexes inorganiques et/ou organiques dissous ou des cations majeurs de l'eau de mer.

Le profil mesuré dans l'estuaire de la Loire durant une période d'étiage poussé met en évidence un épisode d'enlèvement analogue à celui qui vient d'être décrit, se situant au niveau des premiers points de salinité caractérisés par de fortes turbidités correspondant au bouchon vaseux rémanent (figure II.4b). Un phénomène d'addition de Co dans la colonne d'eau identique à celui rencontré durant les campagnes *MARINA 1*, 3 et 5 est visible dans la zone des salinités intermédiaires marquée par des turbidités élevées correspondant au stock sédimentaire remis en suspension à chaque marée montante. Par conséquent, les hypothèses invoquées plus haut concernant les processus permettant d'expliquer les redistributions du cobalt dans l'estuaire de la Seine restent valables ici.

Aucune mesure des concentrations dissoutes et particulières du cobalt n'a été effectuée récemment dans l'estuaire de la Gironde. Néanmoins, les profils particuliers en Fe, Mn et Co rapportés par Martin et Salvadori (1974) pour la fraction granulométrique 250-315 μm mettent en évidence une évolution similaire des teneurs particulières de ces métaux depuis la zone fluviale de l'estuaire jusqu'à l'embouchure (figure II.9). Après une décroissance progressive de 200 à 100 km de l'embouchure, on note une augmentation des teneurs particulières avec un minimum entre 60 et 30 km de l'embouchure pour des salinités voisines de 8, zone qui correspond à la position moyenne du bouchon vaseux girondin. Ceci laisse supposer des phénomènes de redistribution de Co dans l'estuaire de la Gironde analogues à ceux qui ont pu être mis en évidence dans les estuaires de la Seine et de la Loire (désorption, solubilisation, précipitation, floculation, ...).

Figure II.9. Profils particuliers en Fe, Mn et Co observés dans l'estuaire de la Gironde par Martin et Salvadori (1974)



II.2.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques

i) les variables de la phase dissoute

Nous avons vu que l'augmentation de la salinité est le paramètre essentiel permettant d'expliquer le comportement non conservatif du cadmium lors de son transit en milieu estuarien. Dans le cas du cobalt, ce facteur pourrait également avoir une influence sur sa spéciation, les cations majeurs de l'eau de mer déplaçant une partie du cobalt fixé sur les particules fluviales. Selon Ferrer (1983), ce processus de désorption n'intéresserait que 15 à 20 % des radiocobalts initialement associés aux matières en suspension, correspondant aux fractions adsorbées en surface des particules, essentiellement sur la partie argileuse. Le phénomène de floculation lié à l'augmentation de la force ionique semble pouvoir influencer notablement la redistribution de Co et de Mn en milieu estuarien (Sholkovitz, 1978 ; Sioud, 1994 ; Oudanne *et al.*, 1997). Un certain nombre des profils relevés dans l'estuaire de la Seine et de la Loire indique une diminution du cobalt dissous qui pourrait être associée à l'apparition du gradient salin. En présence d'ions OH^- , le cobalt tend à former l'espèce aqueuse $\text{Co}(\text{OH})^+$ qui se fixe aisément sur les particules, en raison de la plus forte affinité des sites de surface déprotonés pour ce cation que pour la fraction

libre Co^{2+} . Fukai et Murray (1974) ou encore Gandon (1982) ont montré qu'en eau douce, le passage d'une valeur de pH de 7 à 8 entraîne une augmentation du pourcentage du cobalt fixé de 20 à 80 % qui serait due à la formation en solution de l'ion $\text{Co}(\text{OH})^+$. Ceci souligne le rôle non négligeable du pH dans les mécanismes de fixation du cobalt. Au-delà de $\text{pH}=8$, les conditions aqueuses basiques favorisent une précipitation du cobalt et la formation d'hydroxydes et de carbonates insolubles (Mahler, 1985). Les pH inférieurs favorisent le maintien du cobalt en solution. Le pH pourrait donc constituer un paramètre clé dans les processus d'adsorption et/ou de dissolution du cobalt dans les milieux estuariens, beaucoup plus important que dans le cas de Cd. Une diminution relativement faible du pH de 0,5 unité pourrait d'expliquer les phénomènes d'addition de Co constatées dans la colonne d'eau dans la première partie du gradient salin, baisse à laquelle le cadmium ne paraît pas du tout sensible pour une même campagne. En plus d'intervenir dans la fixation du cobalt en modulant la charge de surface des particules, le pH interviendrait en gouvernant la forme physico-chimique sous laquelle le métal s'adsorbe. Le potentiel redox semble également constituer une variable importante dans le comportement du cobalt au sein des estuaires macrotidaux. Les conditions réductrices rencontrées au niveau du bouchon vaseux, propices aux phénomènes de dissolution des oxydes de Mn particuliers et au relargage du cobalt leur étant associé, pourraient être à l'origine de l'augmentation notable se produisant dans la zone des salinités plus élevées. Ces conditions entraînent des teneurs élevées en Co dissous dans les eaux interstitielles qui conduisent à un apport important de Co dans la colonne d'eau par diffusion et/ou suite aux remises en suspension de particules du bouchon vaseux.

ii) la nature géochimique des particules en suspension

Certains travaux indiquent que la capacité d'échange cationique du matériel particulaire prélevé en rivière n'influencerait pas l'adsorption du cobalt à la surface des particules (Triquet, 1973 ; Robbe, 1975). A l'opposé, Mahler (1985) met en évidence une corrélation entre cette propriété physico-chimique pour des particules marines et le pourcentage de cobalt adsorbé (Mahler, 1985). Plus que la différence d'origine de ces substrats, il semble que les conditions expérimentales dans lesquelles sont réalisées ces études, et notamment les conditions de pH, puissent être à l'origine de cette divergence de

résultats. En effet, certains travaux sont menés dans un milieu expérimental de pH=7 tandis que d'autres sont effectués à pH=8, valeur de pH favorisant la formation de l'ion $\text{Co}(\text{OH})^+$. La fixation de ce cation correspondant à une réaction plus complexe qu'un simple échange ionique, l'adsorption du cobalt dans ce cas, apparaît comme indépendante de la capacité d'échange cationique. Concernant la composition chimique des matières en suspension et notamment leur nature minéralogique, des études réalisées à partir de sédiments naturels montrent qu'il semble y avoir une certaine affinité entre le cobalt et les minéraux argileux, dont l'illite et la montmorillonite (Kay, 1983). Chen et Hayes (1999) ont récemment étudié la sorption du cobalt sur les surfaces argileuses. L'importance de la matière organique adsorbée à la surface des particules dans la sorption de ce métal n'est pas clairement établie, même si d'après Malher (1985) et Sioud (1994), elle doit jouer un rôle notable. Plusieurs travaux démontrent le rôle majeur des oxydes de fer, et particulièrement les oxydes de manganèse qui sont unanimement considérés comme l'adsorbat privilégié du cobalt dans les milieux aquatiques (Shao et Wang, 1991 ; Taillefert, 1998). Des travaux menés dernièrement en laboratoire à partir de sédiments naturels confirment l'importance des oxydes de Mn (Baruah *et al.*, 1996 ; Okbah et Tayel, 1997). Du point de vue de la granulométrie des particules, les avis sont partagés. D'après certaines études, ce paramètre n'aurait pas d'influence sur les échanges dissous/particulaire du cobalt (Gibbs, 1977 ; Thorne et Nickless, 1981). D'autres en revanche établissent une corrélation entre la présence de ^{60}Co et une granulométrie particulière de sédiments (Pérès, 1984). Comme pour Cd, plus que la granulométrie, c'est davantage l'état de la surface qui contrôle le comportement de Co vis-à-vis des particules.

II.2.4. Conclusion

La biogéochimie du cobalt en milieu estuarien est très différente et beaucoup plus complexe que celle du cadmium. Elle apparaît difficile à étudier dans la mesure où différents processus aux effets contradictoires sur la distribution du métal peuvent intervenir au cours du transit et que son comportement peut différer au sein d'un même estuaire en fonction des conditions hydrologiques et saisonnières rencontrées. De la synthèse qui vient d'être présentée, plusieurs mécanismes peuvent en effet être proposés pour rendre compte du comportement non conservatif du cobalt en zone d'estuaire : (1)

adsorption/désorption ; (2) oxydation/réduction (précipitation/dissolution) ; (3) diffusion de l'eau interstitielle ; (4) floculation du cobalt colloïdal. La variabilité de la réactivité estuarienne de Co semble la résultante de l'intervention de ces différents mécanismes, sensibles aux caractéristiques physico-chimiques et biologiques propre à chaque estuaire.

Contrairement à Cd, la distribution du cobalt n'apparaît pas seulement tributaire de la salinité. Ce métal semble également sensible aux conditions redox et aux variations du pH. Son comportement apparaît par ailleurs intimement lié aux matières en suspension pour lesquelles il présente une très grande affinité, ce qui fait du coefficient de partage (K_d) du cobalt l'un des plus élevés en zone d'estuaire, avec ceux du Pb et Mn. L'augmentation du cobalt dissous qui peut être observée dans la première partie du gradient salin est vraisemblablement liée à l'augmentation de la salinité. Etant donnée la très faible affinité de Co pour les anions majeurs de l'eau de mer Cl^- et SO_4^{2-} , cette redistribution dissous/particulaire ne serait pas majoritairement associée à la complexation du cobalt par des ligands inorganiques dissous comme dans le cas du cadmium, mais à un déplacement du métal par les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} . Cette compétition du cobalt avec les cations majeurs indiquerait une prédominance du caractère ionique de l'association cobalt-particules (Ferrer, 1983). Deux types de réactions sont avancées pour expliquer cette désorption : des réactions d'échange ionique qui concerneraient préférentiellement le cobalt associé avec la fraction argileuse particulaire ou une réaction de complexation compétitive de surface impliquant les sites actifs "O-donneurs" des phases particulières minérales et organique et les ions alcalino-terreux. La nature des réactions impliquées est fonction de la nature géochimique du matériel particulaire propre à chaque estuaire. L'importance de ce phénomène de désorption, quand il a lieu, dépend du caractère plus ou moins réversible de l'association du cobalt. Les phénomènes d'addition à basse salinité pourraient aussi être imputables à la diminution du pH qui survient dans la partie amont de l'estuaire lors des épisodes de nitrification importants. Quant au potentiel redox, il contrôle les réactions de (co)précipitation/dissolution des oxydes de manganèse pour lesquels le cobalt présente une très forte affinité. Ces phénomènes peuvent être responsables des épisodes d'addition à la phase dissoute qui se produisant à basse salinité et pourrait expliquer la remobilisation de Co observée dans la zone des salinités moyennes des estuaires macrotidaux. La formation de colloïdes à l'interface des eaux douces et des eaux marines joue vraisemblablement un

rôle non négligeable dans le comportement du cobalt, les phénomènes d'enlèvement du Co de la phase dissoute à basse salinité pouvant être imputés à la présence de substances colloïdales inorganiques et/ou organiques dans la colonne d'eau.

II.3. Cas du césium

II.3.1. Principales propriétés chimiques

Seules les propriétés physico-chimiques du césium intéressant directement ce travail sont rappelées. Une description plus complète pourra être obtenue en consultant les données compilées par Métivier et Lorthioir (2000).

Le césium, de numéro atomique 55, appartient à la famille des alcalins. Etant donnée sa structure électronique, le césium possède un seul degré d'oxydation correspondant à l'ion Cs^+ et a un comportement très proche de celui du sodium et du potassium. Cet élément forme des sels très solubles en milieu aqueux et non complexés. L'ion Cs^+ , avec un rayon de 1,69 Å, constitue le plus volumineux des ions métalliques. Du fait de ce grand rayon ionique, le césium possède une énergie d'ionisation très faible, ce qui en fait l'élément le plus électropositif de la classification périodique. En raison de cette électropositivité maximale, l'ion Cs^+ ne s'hydrate pas en solution aqueuse.

Le césium comprend 34 isotopes, dont le nombre de masse varie de 116 à 146. Tous sont radioactifs à l'exception du seul isotope stable, l'isotope 133 présent naturellement dans l'environnement. Ils sont produits par des réactions nucléaires de fission et de capture neutronique (Agalesdes *et al.*, 2000). Les isotopes radioactifs du césium sont formés dans les réacteurs nucléaires par suite de la fission des noyaux de l'uranium 235 (^{137}Cs , ^{138}Cs , ^{136}Cs) ou de capture neutronique sur le ^{133}Cs stable (^{134}Cs). Ces radiocésiums issus du combustible nucléaire suivent ensuite la voie du retraitement puis du stockage. Pendant les étapes de la production d'énergie et du retraitement, une très faible partie du césium présent dans le combustible passe dans les effluents de procédé gazeux et liquides et se retrouve ainsi rejeté dans l'environnement. Des sources scellées de ^{137}Cs sont fabriquées pour les usages médicaux et industriels. Elles sont notamment utilisées en radiothérapie, en brachythérapie, en gammagraphie et dans les procédés de

stérilisation (irradiation des produits sanguins, irradiation des aliments). L'utilisation de sources scellées ou non scellées de ^{134}Cs et ^{137}Cs par certains centres universitaires et certains laboratoires de recherche constituent, avec les applications médicales et industrielles, les principales autres voies de dissémination possible des radiocésium dans l'environnement à l'heure actuelle. Les essais atmosphériques et souterrains d'armes nucléaires qui ont également représentés une voie de production de ^{137}Cs se trouvent pratiquement stoppés aujourd'hui.

A l'état naturel, l'isotope 133 du césium existe de manière dispersée dans les roches et les sols. On le rencontre ainsi en faibles proportions dans les roches riches en silice et en alumine renfermant du potassium et du lithium, les lépidolithes, qui sont utilisées comme minerai de lithium. Il existe un autre aluminosilicate hydraté de césium et de lithium naturellement plus riche en césium : la pollucite qui peut contenir jusqu'à 34 % de césium (Cs_2O). Différentes études mettent en évidence une accumulation de césium dans certaines plantes - comme la betterave par exemple dont une récolte enlève environ 0,5 kg de césium par hectare - ce qui souligne l'existence de ce métal dans de nombreuses terres arables. La teneur en césium est généralement comprise entre 0,2 et 0,5 μg par gramme de terre sèche et peut atteindre exceptionnellement 15 à 25 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour des terres reposant sur des sols granitiques.

II.3.2. Spéciation dans les eaux naturelles

II.3.2.1. Le césium en milieu fluvial

En milieu fluvial, le césium se retrouve essentiellement à l'état particulaire. Sa faible affinité pour les colloïdes et pour la matière organique dissoute fait que le peu de césium dissous - quelques % seulement - est présent dans la majorité des cas sous forme cationique libre Cs^+ . De nombreuses études montrent que le césium à l'état de cation monovalent a une très forte affinité pour le matériel particulaire sur laquelle il se fixe massivement de manière très rapide (Bittel *et al.*, 1977 ; Cornell, 1993). Ainsi, Aston et Duursma (1973) et Lapique (1974) notamment mettent en évidence que jusque 90 % du césium total sont fixés en quelques heures seulement. D'autres études néanmoins viennent nuancer ce comportement (Got et Pauc, 1970 ; Metayer-Piret *et al.*, 1981). Selon ces

auteurs, seulement 20 % du césium rejeté dans les effluents liquides des centrales nucléaires seraient fixés par les matières en suspension des eaux fluviales. De la majorité des travaux parus à ce sujet, il ressort que la fixation du césium ne peut se faire que sur des particules de charge permanente et qu'elle est essentiellement due à un échange cationique sur les composés minéraux entrant dans la composition des particules naturelles : la montmorillonite, la vermiculite, la kaolinite et l'illite. Cet échange cationique peut ne constituer qu'un échange de surface du césium qui vient se fixer sur le bord des argiles. Le césium fixé par ce biais est facilement échangeable avec d'autres cations, indépendamment de leur taille ou de leur charge. Néanmoins, dans la plupart des cas, il consiste en une véritable absorption irréversible du césium dans les cavités interfoliaires du réseau cristallin des argiles par substitution sélective à des cations de taille et de charge voisines. Ce caractère plus ou moins réversible de la fixation du césium dépend de la nature des argiles, de leurs espaces interfoliaires et de la position de leurs sites réactionnels. Certains travaux montrent que le césium peut également être fixé aux particules par complexation. Cette tendance s'observe en particulier au niveau des sédiments continentaux où l'on retrouve le césium lié à la matière organique associée aux sédiments (Auffret *et al.*, 1971). Il est possible que ce mode d'association soit à l'origine du phénomène de désorption notable du césium contenu dans les sédiments continentaux rapporté par ces auteurs. Ces derniers ont montré que 30 % du césium particulaire total pouvaient être désorbés en quelques jours.

11.3.2.2. Le césium en milieu marin

Dans les eaux marines, le césium se trouve à l'état dissous, essentiellement sous forme d'ion libre Cs^+ , les complexes chlorés et sulfatés ne se formant pratiquement pas. On ne rencontre pas non plus de césium lié aux matières organiques dissoutes étant donnée la trop forte influence exercée par les ions majeurs de l'eau de mer. Les formes particulières rencontrées en milieu marin correspondent au césium fixé sur les sites interfoliaires des minéraux argileux de plus forte affinité situés à l'intérieur des particules. Cette forte affinité, particulièrement observée dans le cas de l'illite, confère à la fixation du césium un caractère fortement irréversible, si bien que celui-ci ne peut être substitué par les cations majeurs de l'eau de mer. En revanche, le césium fixé sur les sites interfoliaires de moindre

affinité et en bordure des feuillets est plus facilement échangeable et peut alors être remplacé par des cations de taille et de charge voisines, comme K^+ et NH_4^+ . Une très faible quantité de césium peut également se retrouver à l'état de précipités. Au niveau des sédiments marins, contrairement à ce qui peut être observé au niveau des sédiments continentaux, le césium ne présente aucune affinité pour la matière organique. Au contraire, cette fraction peut entrer en concurrence pour la fixation du métal en bloquant les sites de sorption (Auffret *et al.*, 1971).

II.3.3. Comportement du césium en estuaire

II.3.3.1. Les tendances observées

Le césium apparaît comme un élément réactif en milieu estuarien au même titre que le cadmium. Le césium qui parvient essentiellement associé aux particules fluviales en zone d'estuaire se caractérise aussi par une désorption notable le long du gradient salin conduisant à une augmentation du césium dissous dès les premières salinités. Une décroissance d'amont en aval des activités en ^{137}Cs des suspensions a été observée par Robertson *et al.* (1973) dans l'estuaire de la Columbia et par Wolfe (1971) dans l'estuaire de la Neuse où une fraction substantielle du césium 137 est rapidement solubilisée au cours du mélange estuarien. Les études menées par Martin et Salvadori (1974) dans les estuaires de l'Ems et de la Gironde montrent également une mise en solution très intense du ^{137}Cs dont les teneurs particulières accusent une diminution de plus de 50 % dès que les matières en suspension fluviales atteignent la zone des eaux saumâtres (cf. figure II.3a). Le césium apparaît comme le plus mobilisé de tous les éléments considérés. Les données *quasi in situ* observées à l'occasion de différentes campagnes réalisées dans les estuaires de Grande-Bretagne par Turner (1996) montrent une décroissance notable des coefficients de distribution du ^{137}Cs dans la zone des salinités 0 – 10, indiquant un transfert de Cs de la phase particulaire à la phase dissoute (figure II.10). Les profils dissous en radiocésiums mesurés dans l'estuaire du Rhône par Martin et Thomas (1990) laissent aussi supposer une désorption de ces éléments au cours du premier stade du mélange, même si une augmentation concomitante des taux de radiocésiums particuliers n'est pas observée (figure II.11). Il n'est pas rare que les profils particuliers des métaux dont l'évolution des concentrations en solution les fait apparaître comme non conservatifs ne complètent pas les

variations observées dans la phase dissoute. Ceci résulte du fait que les redistributions, même importantes, qui interviennent en solution n'ont que peu d'influence sur la composition des particules (Sholkovitz, 1979 ; Mantoura et Morris, 1983 ; Turner *et al.*, 1992a).

Figure II.10. Evolution des K_d obtenus dans des conditions quasi in situ pour le césium 137 en fonction de la salinité à partir d'échantillons d'eau prélevés dans les estuaires de Grande-Bretagne (d'après Turner, 1996)

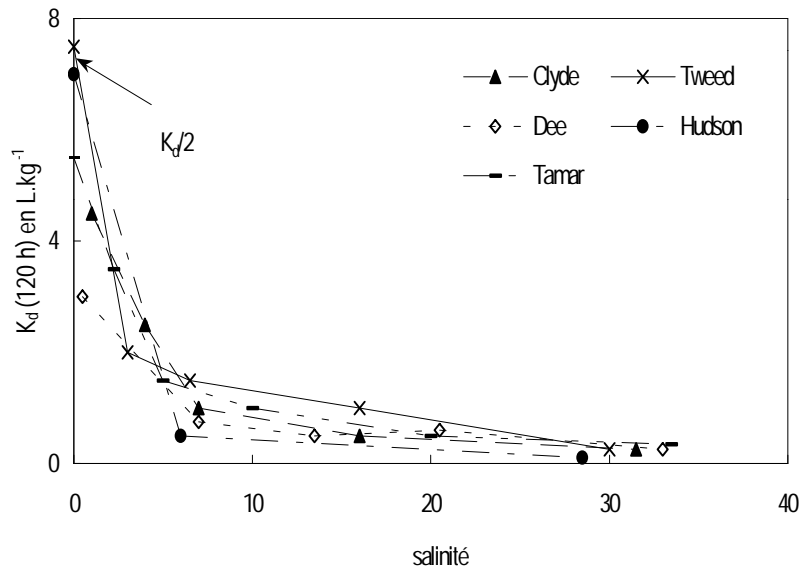
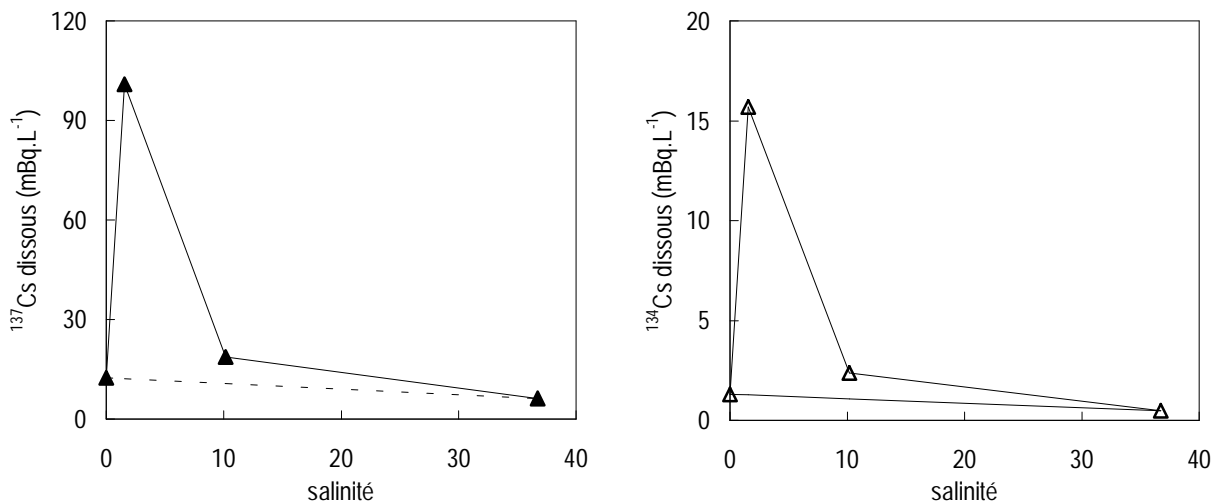
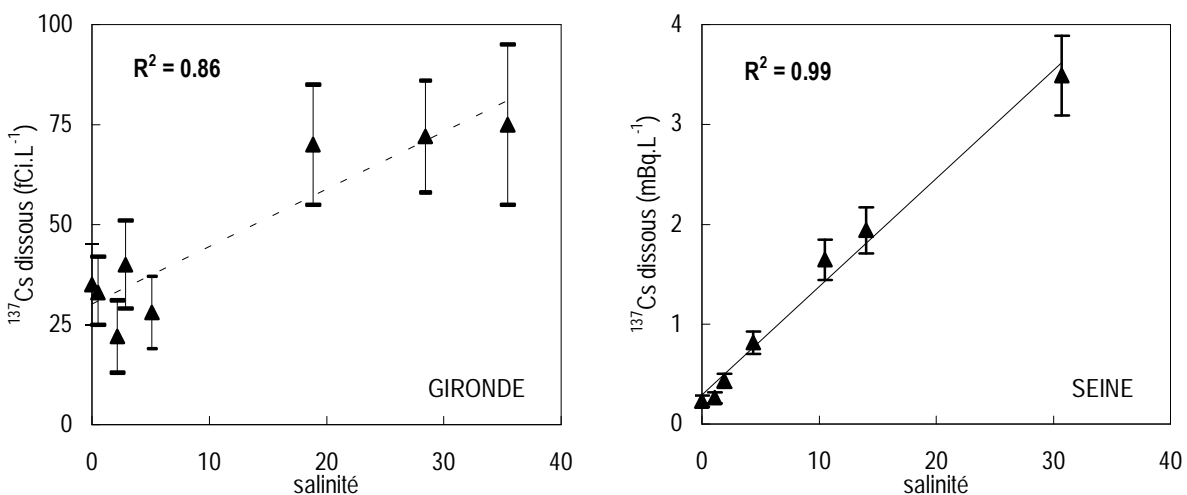


Figure II.11. Comportement des radiocésiums observé dans l'estuaire du Rhône (d'après Martin et Thomas, 1990)



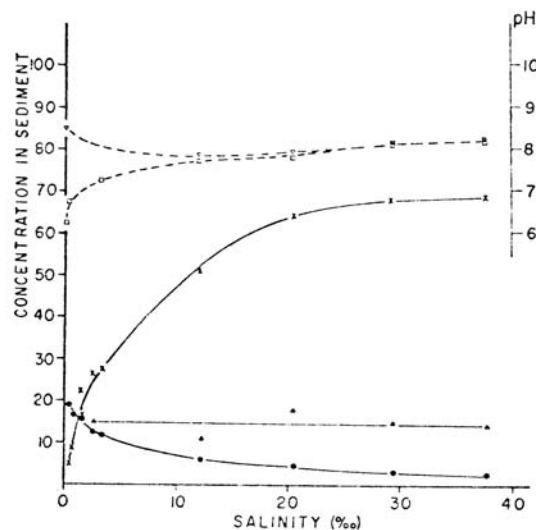
Contrairement à ce qui est généralement rapporté, les données en ^{137}Cs mesurées par Cauwet *et al.*, 1980) dans l'estuaire de la Gironde et par Boust (communication personnelle) dans l'estuaire de la Seine traduisent un comportement apparemment conservatif du radioisotope (figure II.12). En dépit des erreurs de comptage non négligeables soulignées par Cauwet *et al.* (1980), une simple dilution des activités dissoutes en ^{137}Cs par l'eau de mer peut être effectivement avancée dans l'estuaire de la Gironde, comme en témoignent les droites de dilution théoriques figurées en pointillés. Le profil particulière en ^{137}Cs constant tout au long de l'estuaire concourt à accréditer cette conservativité. Cauwet *et al.* (1980) expliquent ce comportement peu habituel par le fait que le césium 137 particulaire est majoritairement incorporé dans la matrice argileuse des matières en suspension girondines et se trouve donc difficilement désorbable. Pour appuyer cette affirmation, les auteurs s'appuient sur l'analogie du comportement du radiocésium et de son analogue stable, le césium 133, dont la constance d'amont en aval de son rapport avec le scandium dans les MES atteste qu'il est bien lié à la phase détritique. Cette hypothèse pourrait également s'appliquer à l'apparente conservativité observée dans l'estuaire de la Seine, bien qu'aucun rapport $^{133}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ne soit disponible.

Figure II.12. Conservativité du ^{137}Cs observée dans les estuaires de la Gironde et de la Seine (d'après Cauwet *et al.*, 1982 ; Boust, communication personnelle). Les droites figurées en pointillés correspondent aux droites de dilution théoriques



L'intense remobilisation du césium généralement observée en estuaire dès l'apparition des premiers points de salinité est unanimement attribuée par les scientifiques qui se sont intéressés à la géochimie de cet élément à une compétition entre les ions Cs^+ et les ions majeurs de l'eau de mer Na^+ et K^+ vis-à-vis de la fraction argileuse, les ions sodium étant impliqués dans une moindre mesure (Aston et Duursma, 1973 ; Cornell, 1993). Les expériences menées en laboratoire par Aston et Duursma (1973) montrent en effet que la quantité de césium fixé par gramme de sédiment diminue lorsque la salinité augmente, tandis que la quantité $[\text{Cs} + \text{Na}]$ augmente, puis se stabilise, lorsque l'état d'équilibre est atteint et que le maximum des sites d'échange du sédiment est occupé par les ions sodium (figure II.13). Sioud (1994) a établi le même effet compétiteur des ions potassium sur la fixation de Cs sur des matières en suspension de différents estuaires européens. Ces résultats confirment les observations *in vitro* effectuées quelques années plus tôt par Auffret *et al.* (1971) concernant la fixation du césium 137 par des sédiments marins sous influence des émissaires de La Hague, ou encore celles rapportées par Bittel *et al.* (1977) établissant une diminution du K_d (Cs) concomitante à l'augmentation des teneurs en ions Na^+ et K^+ pour des suspensions naturelles argileuses. Différentes publications mettent en évidence le rôle des phases argileuses, et particulièrement celui de l'illite, dans la sorption

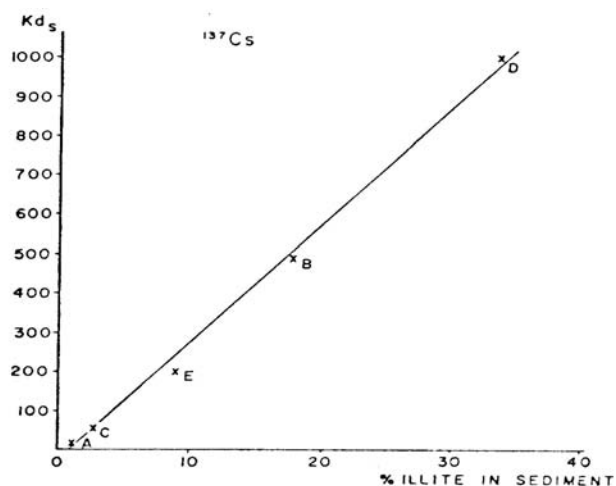
Figure II.13. Effet des cations majeurs de l'eau de mer sur la sorption du ^{137}Cs sur un sédiment de Méditerranée (d'après Aston et Duursma, 1973) : $[\text{Cs} + \text{Na}] \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (x) ; $[\text{Cs}] \cdot 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ (●)



du césium sur les particules naturelles (Cheng, 1965 ; Cheng et Humaguchi, 1968 ; Aston et Duursma, 1973 ; Guéguéniat et Carbonne, 1976 ; Cremers *et al.*, 1988). La figure II.14 montrant l'évolution des K_d du ^{137}Cs obtenus pour différents sédiments naturels en fonction de leur teneur respective en illite, illustre bien l'importance de cette argile dans la fixation de Cs.

Les expériences de désorption réalisées par Auffret *et al.* (1971) mettent en évidence l'existence de deux types de sites de sorption sur les particules naturelles : les sites "faibles" sur lesquels le césium se fixe par le biais de liaisons électrostatiques faibles et desquels il est facilement désorbable par l'eau de mer et les sites "forts" où Cs se fixe de manière irréversible par l'intermédiaire de liaisons de plus forte énergie. Le mode de fixation du césium sur les sites faibles est directement lié à la capacité d'échange du sédiment et correspond au mode essentiel d'association du césium à la matière organique particulaire. Quant au césium difficilement désorbable, il correspond au césium associé aux minéraux argileux dont l'illite. Selon ces auteurs, les deux types de fixation coexistent en eau douce. En revanche en milieu salé, la fixation sur les sites à forte affinité devient le mécanisme prioritaire dans la mesure où les cations majeurs de l'eau de mer entrent en compétition avec le césium, entravant du même coup les phénomènes de fixation mettant en jeu les faibles énergies de liaison.

Figure II.14. Mise en évidence de l'importance de l'illite dans la fixation du césium sur les sédiments naturels (d'après Aston et Duursma, 1973)



II.3.3.2. Influence des principaux paramètres physico-chimiques

i) les variables de la phase dissoute

Compte tenu de ce qui précède, la salinité a une influence majeure sur les échanges dissous/particulaire du césium au cours du transit estuarien. Comme le montre les résultats obtenus par Heaton (1982), une augmentation de la salinité limite la quantité de radiocésium sorbé sur les particules après un temps de contact d'un mois (figure II.15) et entraîne une désorption du césium associé aux matières en suspension (figure II.16). C'est ce qui explique le passage en solution d'une partie du césium particulaire dans les zones de transition entre les eaux douces et les eaux salées. Les travaux relatant ce transfert de la phase solide à la phase dissoute indiquent que ce dernier se produit dès les très faibles salinités et que la désorption qui en résulte pourrait concerner jusqu'à 50 % du césium particulaire (cf. figure II.3a). Le césium remobilisé correspond au césium qui se trouvait fixé en bordure des feuillets des argiles et/ou fixé par la matière organique. Certains travaux indiquent l'existence des phénomènes de floculation provoquant une insolubilisation des colloïdes fixant le césium ; toutefois, devant l'importance des processus de désorption, ces derniers restent très secondaires (Mahler, 1985).

Figure II.15. Variation de l'adsorption du ^{134}Cs en fonction de la salinité (d'après Heaton, 1982)

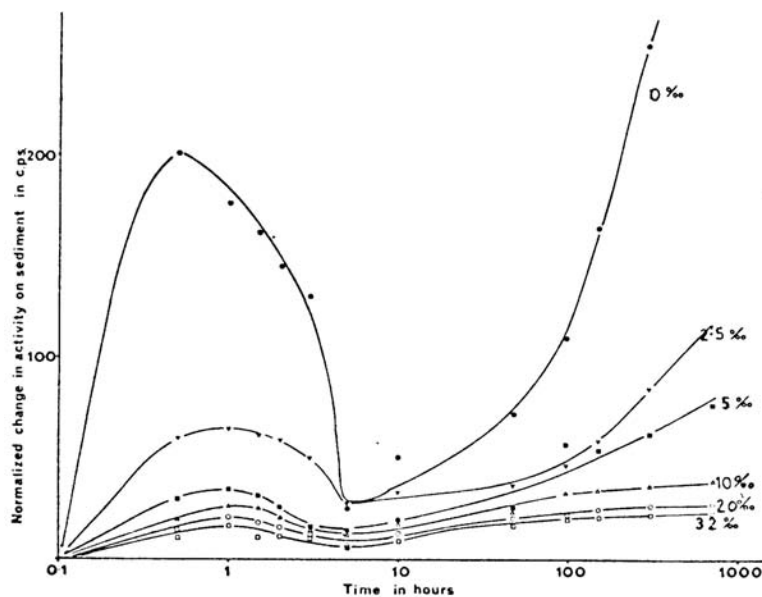
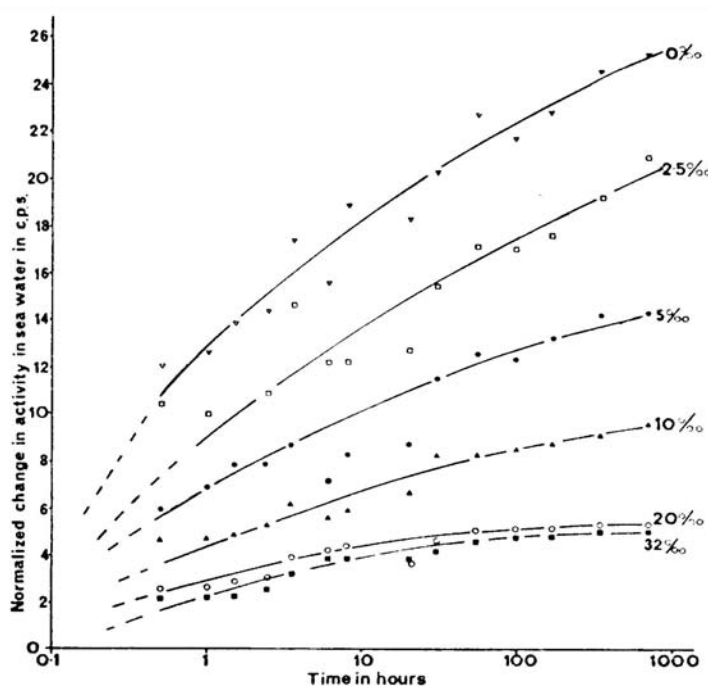


Figure II.16. Désorption dans l'eau de mer du ^{134}Cs initialement fixé sur des sédiments dans des milieux de différentes salinités (d'après Heaton, 1982)



Contrairement à ce qui a pu être rapporté pour le cobalt, le pH n'a pas d'influence sur la spéciation du césium en solution qui reste sous sa forme cationique Cs^+ quelles que soient les conditions de pH du milieu. La dépendance de l'adsorption du césium vis-à-vis du pH a été étudiée pour différents minéraux (Benhyahya, 1996) et pour des sédiments naturels (Vertacnik *et al.*, 1979 ; Torstenfelt *et al.*, 1982 ; Cornell, 1993). De ces différents travaux, il ressort que dans la gamme 5 – 9 des pH rencontrés pour les eaux naturelles, les coefficients de distribution mesurés pour le césium en fonction du pH varient en général peu dans le cas des argiles alors qu'une dépendance de K_d (Cs) est observée en présence de magnétite et de l'hématite (Cornell, 1993). On observe une légère augmentation du K_d (Cs) avec le pH dans le cas de la kaolinite et de l'illite. En revanche, le pH n'a aucun effet sur la sorption du césium sur la muscovite. Le pH a également un effet sur la sorption du césium sur les sédiments, mais celui-ci reste modéré par rapport à d'autres éléments comme Co. Compte tenu de la dominance des minéraux argileux dans le comportement géochimique du césium dans les milieux aquatiques et de l'importance majeure des réactions d'échange

ionique dans la comportement de Cs en estuaire, le pH ne joue qu'un rôle mineur dans sa redistribution dissous/particulaire le long du gradient salin. Il intervient seulement dans la fixation du césium en régulant la capacité d'échange cationique des particules qui dépend de leur teneur argileuse mais aussi de leur teneur en MOP (voir paragraphe suivant). Le césium peut en effet s'associer aux sites de cette phase par le biais de liaisons électrostatiques faibles (Cremers *et al.*, 1988). Quant au rôle du potentiel redox, il semble que les conditions réductrices favorisent la fixation du césium sur les particules. Lorsque les conditions deviennent anoxiques, ce sont les ions ammonium qui entrent majoritairement en compétition avec le césium pour les sites d'échange particuliers (Evans *et al.*, 1983 ; Comans *et al.*, 1989, Comans, 1999 ; Sioud, 1994 ; De Koning *et al.*, 2000).

ii) la nature géochimique des particules en suspension

En eau douce, la capacité d'échange cationique des particules joue un rôle majeur dans la fixation du césium (Auffret *et al.*, 1971 ; Torstenfelt *et al.*, 1982 ; Mahler, 1985 ; Cornell, 1993). Ainsi il a été montré suite à des expériences d'extractions séquentielles, que les enduits minéraux tels que les carbonates et les oxydes ne contribuent significativement pas à la sorption du césium, mais que les principaux composés des sédiments et des matières en suspension responsables de sa fixation sont les minéraux de forte capacité d'échange cationique que constituent les argiles et la matière organique particulaire. Les oxydes de fer et de manganèse sont connus pour être de faibles adsorbants du césium ^{137}Cs (Singh et Tandon, 1977). En milieu marin, l'adsorption apparaît indépendante de la capacité d'échange cationique (Guéguéniat et Ancellin, 1971). Cela peut tenir au fait que le césium y est très peu associé aux composés humiques et fulviques (Evans *et al.*, 1983). Pour Malher (1985), ce sont la structure et le type des argiles qui contrôlent principalement la fixation du césium sur les particules : taille des feuillets, composition chimique. Ainsi, les composés argileux adsorbent plus ou moins de ^{137}Cs selon la quantité de césium stable déjà présent dans le réseau cristallin (échange isotopique). De même, la non saturation en ions interfoliaires K^+ d'une illite donne lieu à des sites supplémentaires de fixation pour le ^{137}Cs . Guéguéniat et Carbonne (1976) soulignaient déjà l'importance de la quantité échangeable d'ions potassium sur la sorption

de Cs sur des sédiments marins. La granulométrie est un facteur qui intervient aussi dans la fixation du césium. Même si quelques auteurs établissent une absence de corrélation avec les petites particules et l'existence d'une fixation non négligeable sur les fractions de diamètre important (50 à 100 μm), la sorption du césium apparaît généralement plus importante pour les particules de petite taille en liaison avec une surface spécifique plus grande et un contenu plus élevé en minéraux de forte capacité de sorption que sont les aluminosilicates (diamètre $\leq 2 \mu\text{m}$) (Jeandel *et al.*, 1980).

II.3.4. Conclusion

La géochimie du césium en estuaire est contrôlée par des réactions d'échange ionique entre le césium facilement échangeable et les ions compétitifs majeurs de l'eau de mer présents dans la colonne d'eau. Le césium fixé de manière réversible aux matières en suspension fluviales est désorbé au contact de l'eau de mer par l'intermédiaire des ions K^+ . Les ions Na^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} sont moins compétitifs du fait de leur taille. Cette phase de désorption concerne donc la fraction du césium qui se trouve la moins intensément fixée. Aucune évaluation de cette fraction n'a été véritablement réalisée en zone d'estuaire ; toutefois cette dernière représente vraisemblablement une faible proportion de la totalité du césium particulaire si l'on se réfère aux proportions de radiocésiums remobilisés à partir de sédiments prélevés dans des milieux d'eau douce. Celles-ci montrent en effet une faible mobilité de cet élément après un contact prolongé avec des différentes solutions de composition cationique variable. Celles déterminées par Evans *et al.* (1983) à partir de sédiments lacustres est de l'ordre de 20 % ; celle évaluée par Comans *et al.* (1998) pour d'autres matériels sédimentaires prélevés dans un lac de Grande-Bretagne avoisine les 30 %. De Koning *et al.* (2000) rapportent une fraction échangeable du césium associé à des sédiments fluviaux beaucoup plus faible, inférieure à 5 %. Cette valeur se situe dans la gamme des valeurs de 1 à 10 % déterminées par Oughton *et al.* (1997) à partir de sédiments marins et se rapproche davantage des 15 % de ^{137}Cs particulaire fluvial déplacé par l'eau de mer rapporté antérieurement par Robertson *et al.* (1973). La part de Cs fixée irréversiblement et/ou non désorbable dans les conditions physico-chimiques rencontrées dans les eaux estuariennes correspond à la fraction fixée sur les sites interfoliaires des phases argileuses. Cette association fortement irréversible entre le césium et les particules

argileuses explique que les radiocésiums constituent de bons traceurs des apports particuliers fluviaux en milieu côtier et qu'ils permettent en particulier d'estimer les vitesses et les taux de sédimentation au niveau des embouchures fluviales (Aston et Stanners, 1979, 1981 ; Sugai, 1990 ; Zuo *et al.*, 1991 ; Buessler et Benitez, 1994).

En résumé, la salinité et la nature géochimique des particules constituent les paramètres physico-chimiques clé qui gouvernent le comportement du césium en milieu estuarien. De la composition des matières en suspension, et en particulier de leur minéralogie argileuse et/ou de leur richesse en MOP, dépend la proportion des radioisotopes artificiels du césium présents sous forme particulaire échangeable, ce qui conditionne fortement leur distribution entre les phases dissoute et particulaire dans la zone de transition entre les eaux douces et des eaux marines.

- CHAPITRE III -

**MODELISATION DES PROCESSUS DE SORPTION :
APPLICATION AUX MILIEUX ESTUARIENS**

La finalité de ce travail étant de reproduire mathématiquement le comportement du cadmium, du cobalt et du césium en milieu estuarien, nous nous sommes intéressés aux différentes approches possibles de modélisation des processus physico-chimiques pouvant régir la spéciation des métaux traces dans ces environnements. Les réactions de sorption aux interfaces solution/solide jouent un rôle majeur dans le comportement et le devenir des éléments métalliques et de radionucléides dans l'ensemble des systèmes aquifères, qu'ils soient continentaux, estuariens ou océaniques. Le terme de *sorption* regroupe tout mécanisme pouvant être responsable d'un changement de phase d'un soluté présent dans un milieu considéré. Parmi ces mécanismes, on trouve : (1) la précipitation ; (2) l'échange d'ions ; (3) la complexation de surface ; (4) la (co)précipitation de surface. L'existence de ces différents processus ont conduit au développement de plusieurs types de modèles de sorption destinés à les étudier et à mieux les décrire. Dans un premier temps, ce chapitre passe en revue ces modèles de sorption élaborés depuis la fin des années 70 pour décrire les réactions d'adsorption des cations à la surface des solides. Après un descriptif succinct, les avantages et les inconvénients de chaque modèle sont présentés. L'objectif est de cerner les modèles les mieux adaptés pour reproduire les processus d'adsorption/désorption en milieu estuarien et de justifier l'approche utilisée dans le cadre de cette étude pour simuler les réactions qui gouvernent en grande partie le comportement de Cd, Co et Cs.

III.1. Les modèles de sorption

Les modèles de sorption décrits dans la littérature peuvent être regroupés en deux catégories. D'un côté, on trouve les modèles reposant sur des lois de partage dissous/particulaire empiriques ; de l'autre, on trouve les modèles de complexation de surface qui traitent l'adsorption des solutés comme des réactions chimiques homogènes de surface par analogie aux réactions de complexation en solution.

III.1.1. Les approches empiriques

III.1.1.1. Précipitation/dissolution

Les premières tentatives de description des formes chimiques dissoutes des espèces métalliques en milieu aquatique reposent sur l'utilisation de modèles mathématiques plus ou moins complexes permettant de prédire d'éventuelles précipitations de ces éléments (Nordstrom *et al.*, 1979 ; Helgeson, 1979 ; Dyrssen et Wedborg, 1980). Long et Angino (1977) notamment ont appliqué un de ces modèles au calcul de la spéciation de plusieurs métaux dans des environnements variés : eaux douces, eaux saumâtres et eaux marines. Pourtant, la considération des seuls phénomènes de précipitation/dissolution apparaît très vite insatisfaisante pour expliquer les teneurs métalliques dissoutes observées dans les eaux de surface (Hem, 1976 ; Mouvet *et al.*, 1982 ; Bourg, 1983) et laisse place rapidement au développement de modèles permettant de tenir compte des réactions d'adsorption.

III.1.1.2. Le coefficient de distribution

L'un des paramètres les plus basiques pour décrire et traduire l'association d'un élément avec la phase particulaire est le coefficient de distribution à l'équilibre K_d (Olsen *et al.*, 1982). Pour un élément chimique donné, ce coefficient quantifie sa distribution entre les phases dissoute et particulaire :

$$K_d = \frac{C_P}{C_D} \quad (\text{III.1})$$

C_P représente la concentration totale du métal dans la phase particulaire et C_D sa concentration totale en phase dissoute, incluant la phase colloïdale. Ce paramètre est relativement facile à déterminer dans les systèmes aquatiques naturels, cependant le numérateur ne permet pas de différencier les formes particulaires métalliques labiles participant directement aux échanges dissous/particulaire des fractions réfractaires incorporées dans la matrice cristalline. De même, le dénominateur ne permet pas de rendre compte de la spéciation dissoute du métal, c'est-à-dire de différencier les formes libres des espèces complexées par les différents ligands présents en solution. Par ailleurs, K_d constitue un paramètre conditionnel. La valeur du coefficient d'un métal observée dans un milieu donné n'est pas transposable à des environnements présentant des conditions physico-chimiques différentes. K_d est particulièrement sensible aux deux variables environnementales majeures que sont la force ionique et le pH (Bourg, 1987). Une nette dépendance du K_d vis-à-vis de la concentration des matières en suspension a également été établie à plusieurs reprises, aussi bien dans des conditions de laboratoire (Aston et Dursma, 1973 ; O'Connor et Connolly, 1980 ; Di Toro *et al.*, 1986 ; Balistrieri et Murray, 1986) qu'*in situ* (Honeyman *et al.*, 1988 ; Kershaw et Young, 1988). Toutes ces études soulignent une décroissance du K_d avec l'augmentation de la charge particulaire. Cette tendance s'explique par une contribution plus importante de la phase colloïdale dont l'apparition est favorisée par les teneurs élevées en MES et qui tend à augmenter la concentration métallique totale dissoute (= dissoute vraie + dissoute colloïdale). Lors de leurs études sur le comportement des éléments métalliques en milieu estuarien, Turner *et al.* (1992a) quant à eux insistent sur le fait que la mesure de K_d est fonction des conditions *in situ* ou *in vitro* dans lesquelles cette dernière est effectuée. Le temps d'adsorption utilisé lors des expérimentations conduites en laboratoire en particulier, n'est pas toujours représentatif du temps de contact effectif eau/particule caractéristique du milieu naturel, et est bien souvent la cause des divergences observées entre les valeurs de K_d mesurées pour un même élément au cours des expériences de laboratoire et des études de terrain (Balls, 1989). Ce dernier point est particulièrement important dans le cadre de l'étude de la spéciation des métaux traces au sein des estuaires macrotidaux marqués par un long temps de résidence des eaux et des particules. C'est pourquoi Balls (1988, 1989) tout en préconisant l'intérêt de l'approche du K_d à l'équilibre pour étudier le comportement des éléments traces, souligne combien la validité des résultats obtenus par cette voie est assujettie au respect d'un certain

nombre de précautions : application d'une cinétique de sorption des métaux traces ou des radionucléides adaptée au milieu d'étude, utilisation de particules fraîches dans une gamme de concentrations représentatives de la charge particulaire naturelle. Dans un même ordre d'idée, McKinley et Alexander (1992) publient une synthèse posant les contraintes de l'applicabilité des valeurs des coefficients de distribution *in vitro* à l'étude des interactions dissous/particulaire régissant le transport des radionucléides.

Malgré les points limitatifs qui viennent d'être rappelés, le concept du coefficient de distribution demeure toujours très utilisé dans le cadre des études d'ordre environnemental. Il demeure un outil pratique pour étudier et rendre compte de l'étendue des échanges dissous/particulaire des métaux traces au sein des environnements aquatiques, et particulièrement dans les milieux estuariens et côtiers où les processus d'adsorption/désorption occupent une place prépondérante (Turner *et al.*, 1993). Dans le cadre de nombreux travaux, il est avant tout employé pour traduire les résultats des expériences d'adsorption (Zhang *et al.*, 1994 ; Pham, 1997 ; Benhyahya et Garnier, 2000) et mettre en avant le rôle de certaines variables environnementales (Turner, 1996 ; Chiffoleau *et al.*, 1994 ; Paucot et Wollast, 1997) ou des phases géochimiques des particules sur la sorption des métaux (Pérès, 1986). Il est arrivé toutefois que certains auteurs fassent appel à ce concept pour simuler le comportement des éléments métalliques en estuaire. Ainsi Turner et Millward (1994), Turner (1996) ou encore Pham *et al.* (1997) ont proposé la relation empirique suivante liant le coefficient de partage à l'équilibre et la salinité pour reproduire la désorption des éléments métalliques le long du gradient salin :

$$K_d = K_d^0 \cdot (S + 1)^b \quad (\text{III.2})$$

où S représente la salinité, b une constante et K_d^0 le coefficient de distribution du métal en eau douce. Certains auteurs comme Uncles *et al.* (1987) ou Tappin *et al.* (1997) ont également intégré cette approche simplifiée du K_d à un modèle de transport pour reproduire la dynamique de certains contaminants dans les milieux estuariens.

Une variante au K_d a été introduite par plusieurs auteurs à la fin des années 80. Il s'agit des coefficients de distribution rapide *FDC* (= *Fast Distribution Coefficient*) adaptés à l'étude des processus de transfert à court terme. Ces *FDC* correspondent aux coefficients

de distribution obtenus par le biais de marqueurs radioactifs pour un temps de contact traceur/particule variant de 4 à 6 heures selon la méthode décrite par Mouchel (1988, 1990). Compte tenu de ce temps d'adsorption très court, ils représentent le coefficient de partage de la fraction labile réactive et facilement échangeable des métaux entre les phases dissoute et particulaire. En effet dans ces conditions, seuls les processus de surface tels que la sorption à la surface des minéraux, la complexation par les groupes fonctionnels de surface des particules d'origine détritique ou des membranes des cellules phytoplanctoniques sont pris en compte. Les processus plus lents tels que les processus biologiques ou l'incorporation des métaux dans les sites plus profonds des particules n'interviennent pas. Ce type d'approche a été mis à profit à diverses reprises pour caractériser les processus d'adsorption gouvernant le comportement des métaux traces et des radionucléides dans différents estuaires (Sioud, 1994 ; Garnier *et al.*, 1996).

III.1.1.3. Les isothermes d'adsorption

Plusieurs types d'isothermes permettant de reproduire les équilibres d'adsorption des métaux traces sont répertoriés dans la littérature (Marquardt, 1963 ; Cheng, 1973 ; Nelson *et al.*, 1981 ; Brown et Lester, 1982 ; Fristoe et Nelson, 1983). Les modèles développés par Langmuir (1915) et par Freundlich (1906) demeurent néanmoins les plus utilisés.

Le modèle de Langmuir traite l'adsorption comme une réaction stœchiométrique 1 : 1 par laquelle une espèce unique vient occuper les sites d'adsorption $\equiv S$ d'un adsorbant unique, ceci à une température fixe :



Le modèle considère par ailleurs que l'adsorbant comprend un nombre fini de sites à l'affinité identique vis-à-vis de l'espèce métallique considérée. La description mathématique des réactions d'adsorption à l'interface eau/particule selon Langmuir repose sur les principes de la loi d'action de masse à l'équilibre (III.4) et de la conservation de la matière (III.5). Leur combinaison conduit à l'équation classique non linéaire de l'isotherme

de Langmuir présentée en (III.6) donnant la concentration de l'élément adsorbé par unité de masse de solide, c'est-à-dire sa densité surfacique Γ_M exprimée en mol.m^{-2} , en fonction de sa concentration C_M dans la phase dissoute :

$$K_L = \frac{[\equiv SM]}{[\equiv S][M]} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{III.4})$$

$$\Gamma_{max} = \Gamma_S + \Gamma_M \quad (\text{III.5})$$

$$\Gamma_M = \Gamma_{max} \left(\frac{K_L C_M}{1 + K_L C_M} \right) \quad (\text{III.6})$$

Γ_{max} est la densité totale de sites de surface, Γ_S la densité de sites de surface libres et Γ_M la densité de sites de surface occupés par un cation métallique. On trouve parfois l'isotherme d'adsorption de Langmuir exprimée sous une forme différente traduite par l'équation III.7 :

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = K_L C_M \quad (\text{III.7})$$

$$\text{avec } \theta = \frac{[\equiv SM]}{[\equiv S]} = \frac{\Gamma_M}{\Gamma_{max}} \quad (\text{III.8})$$

θ est une grandeur directement empruntée au formalisme du modèle initialement élaboré pour traduire l'adsorption des gaz à la surface de solides. Elle représente la fraction de recouvrement de la monocouche de surface ; $1-\theta$ correspond donc à la fraction des sites de la monocouche non encore occupés. L'expression III.7 permet de mieux rendre compte de la proportionnalité entre le rapport le taux de recouvrement de la surface du solide et la concentration en solution C_M de l'espèce à adsorber.

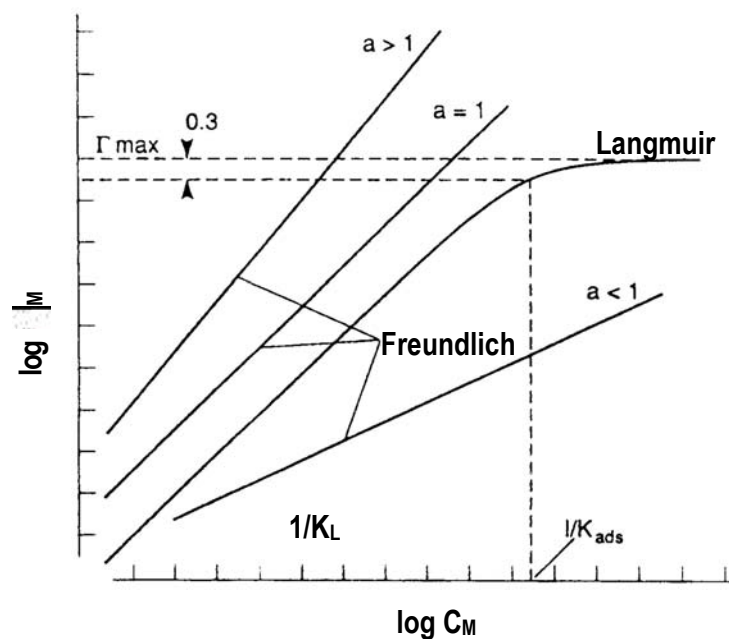
L'allure générale de l'isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est représentée à la figure III.1. Ce type de tracé est obtenu en portant les données (Γ_M , C_M) selon un graphe log – log. Ces données expérimentales sont obtenues à partir de la réalisation des expériences de sorption qui consistent à procéder à des ajouts croissants de métal à des suspensions à l'équilibre, de pH et de la force ionique constants, et à déterminer la partition de l'espèce métallique par mesure de la concentration restant en

solution après un temps de contact donné (Balistrieri et Murray, 1984 ; Kodukula *et al.*, 1995 ; Morrison *et al.*, 1995). Si le modèle non linéaire de Langmuir reproduit les données expérimentales de façon satisfaisante, alors les valeurs de Γ_{max} et de K_L peuvent être estimées par extrapolation graphique comme indiquée sur la figure III.1. Différents modes de linéarisation de l'équation de Langmuir ont été proposés pour faciliter l'estimation des paramètres Γ_{max} et K_L (Kinniburgh, 1986). Celui formulé par Langmuir lui-même a été souvent utilisé. Il consiste à tracer $(C_M/\Gamma_M) = f(C_M)$ en rapport avec la transformation linéaire suivante :

$$\frac{C_M}{\Gamma_M} = \frac{1}{K_L \Gamma_{max}} + \left(\frac{1}{\Gamma_{max}} \right) C_M \quad (III.9)$$

Cette approche a en particulier été mise en pratique par Gaultier (1994) lors de l'étude de l'adsorption des ions phosphate en milieu fluvial. Chaque type de linéarisation donnant des estimations différentes des paramètres Γ_{max} et K_L , le choix en faveur de l'une ou l'autre des formulations linéaires doit être testé. Celui-ci repose sur l'examen graphique de l'ajustement des différents modèles aux données expérimentales et de la distribution des résidus (Gaultier, 1994).

Figure III.1. Allure caractéristique des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich (d'après Morel, 1983)



Il arrive que pour certains systèmes solution/solide la tentative de modélisation par l'équation de Langmuir n'aboutisse pas. Cela se traduit généralement par l'obtention d'une courbe convexe et non une isotherme linéaire pour des faibles concentrations de l'espèce adsorbée. Cet écart au modèle de Langmuir tient aux hypothèses simplificatrices du modèle qui considère qu'aucune interaction n'existe entre les ions s'adsorbant à la surface du solide. Plusieurs auteurs ont montré l'existence d'interactions entre espèces adsorbées (Benjamin et Leckie, 1983 ; Zhao *et al.*, 1997). Par ailleurs, compte tenu de la complexité physique et chimique de la surface des solides et *a fortiori* de celle des particules naturelles, il est difficile d'envisager un seul type de site d'adsorption. Il apparaît alors plus judicieux de recourir à l'approche de l'adsorption "multi-sites" de Langmuir (Benjamin et Leckie, 1981) ou au modèle de Freundlich qui traite le solide comme une surface hétérogène dont les sites présentent un continuum d'énergie d'adsorption défini par une distribution exponentielle. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme généralisée de Freundlich définie en (III.10.) n'est plus une isotherme linéaire pour de faibles concentrations de l'espèce adsorbée et n'atteint pas un maximum défini pour de fortes concentrations (Dzombak et Morel, 1990) (figure III.1).

$$\Gamma_M = K_F C_M^{1/a} \quad (\text{III.10})$$

Γ_M est la densité d'adsorption, K_F et $1/a$ sont des paramètres empiriques obtenus après linéarisation de l'équation de Freundlich. K_F représente la constante d'affinité du soluté pour les sites d'adsorption. Le paramètre a est une grandeur positive variant avec le degré d'hétérogénéité de la surface. Elle peut être inférieure, égale ou supérieure à 1 selon les couples adsorbant/soluté considérés. Pour $a = 1$, l'équation du modèle de Freundlich est similaire à la portion linéaire du modèle de Langmuir. Ce type d'approche, adsorption "multi-sites" de Langmuir ou modèle de Freundlich, a été largement employé pour modéliser l'adsorption de cations métalliques à la surface d'oxydes de fer et d'argiles en fonction du pH (Benjamin et Leckie, 1981 ; Sposito, 1982 ; Balistrieri et Murray, 1983, 1984 ; Kinniburgh, 1986 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Adeleye *et al.*, 1994 ; Spark *et al.*, 1995a, 1995b) mais aussi de sédiments provenant de lacs ou du milieu marin (Wiley et Nelson, 1984 ; Balistrieri et Murray, 1983, 1984).

III.1.1.4. Les modèles conditionnels d'adsorption

i) le modèle de "scavenging" de Schindler (1975)

Au milieu des années 70, Schindler élabore un modèle permettant de prédire l'abondance relative et le temps de résidence des métaux traces dans les eaux marines. Ce dernier considérant que le temps de résidence des métaux traces dans l'eau de mer est à la fois gouverné par la partition du métal entre la phase dissoute et les particules marines (K_{SW}) et le temps de résidence des particules τ_P dans l'eau, il propose une approche visant à déterminer les constantes d'équilibre décrivant les interactions des métaux avec les particules marines. L'équation de base du modèle de Schindler est donnée en (III.11) :

$$K_{SW} = \frac{[M]_{ads}}{[M]_{sol}} \cdot \frac{1}{AN_S} = \frac{1}{AN_S \left(\frac{\tau_M}{\tau_P} - 1 \right)} \quad (\text{III.11})$$

τ_M correspond au temps de résidence du métal dans les eaux marines et τ_P au temps de résidence des particules dans l'eau. Ces grandeurs sont exprimées en années. $[M]_{sol}$ représente la concentration du métal dans l'eau de mer, $[M]_{ads}$ la concentration du métal adsorbé, A la concentration massique de la matière particulaire (en g.L^{-1}) et N_S la quantité totale de sites d'adsorption exprimée en mol.g^{-1} de phase solide.

Ce modèle a été initialement mis en application par Balistreri *et al.* (1981) pour déterminer les propriétés d'adsorption des particules marines vis-à-vis de Pb, Cu, Ni et Cd. Les données relatives au temps de résidence de ces métaux traces dans l'eau de mer, au temps de résidence des particules ainsi qu'à la concentration massique des particules nécessaires à la détermination de ces constantes sont alors empruntées aux travaux de Brewer et Hao (1979) et Brewer *et al.* (1980). Les constantes de complexation des métaux par les ligands dissous majeurs de l'eau de mer utilisées sont des constantes déterminées dans des conditions de force ionique beaucoup plus faibles que celle de l'eau de mer (Sillen et Martell, 1964 ; Baes et Mesmer, 1976). Quant à la concentration en sites de surface de la matière particulaire marine, elle est approximée à partir des valeurs des concentrations des sites d'adsorption déterminées pour différents oxydes et échantillons de matière organique marine (Huang et Stumm, 1973 ; Davis *et al.*, 1978 ; Huizenga et

Kester, 1979) et de la capacité d'échange estimée pour la fraction granulométrique 1-53 μm de matériels marins caractérisés par Bishop *et al.* (1977). Le mode de détermination des constantes proposé par Balistrieri *et al.* (1981) repose sur une simplification du modèle en s'appuyant sur la relation III.12 qui relie les constantes de stabilité K_{ads} traduisant les interactions métal/solide aux premières constantes d'hydrolyse $\beta_{1\text{MOH}}^0$ de ces métaux (Huang et Stumm, 1973 ; Schindler et Stumm, 1987 ; Dzombak et Morel, 1990) :

$$\log(K_{\text{ads}}) = a \cdot \log(\beta_{1\text{MOH}}^0) + b \quad (\text{III.12})$$

L'introduction de cette relation dans l'expression III.13 permet une extrapolation graphique des paramètres a et b . Ces paramètres étant connus, il est alors possible de remonter aux constantes d'adsorption des métaux traces par les particules marines. Compte tenu des approximations faites par Balistrieri *et al.* (1981) en raison du peu de données disponibles à l'époque, une refonte du modèle a été entreprise dans les années qui ont suivi aux vues des nouveaux paramètres N_S , τ_M , τ_P disponibles et de constantes de complexation en phase dissoute plus appropriées (Balistrieri et Murray, 1984 ; Clegg et Sarmiento, 1989 ; Erel et Morgan, 1991 ; Santschi *et al.*, 1993).

ii) les modèles de complexation non électrostatiques

Oackley *et al.* (1981) proposent un modèle d'adsorption pour décrire la distribution des métaux traces entre la phase dissoute et différents adsorbants modèles entrant dans la composition des sédiments du milieu marin : bentonite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 et acide humique. La réaction d'adsorption y est traitée de façon équivalente à la formation de complexes en phase dissoute :



et se trouve régie par une constante d'équilibre K_{SW} faisant intervenir la concentration de métal adsorbé $[\overline{MS}]$ en mol.L^{-1} , la concentration de métal libre $[M_T]$ en mol.L^{-1} et $\{\overline{S_T}\}$ la concentration totale de la phase adsorbante en g.L^{-1} selon :

$$K_{SW} = \frac{[MS]}{[M_T]\{S_T\}} \quad (\text{III.14})$$

Cette dernière équation peut être assimilée à une isotherme d'adsorption linéaire pour laquelle la densité d'adsorption de surface Γ_M (en mol.g⁻¹) serait exprimée de la façon suivante :

$$\Gamma_M = \frac{[MS]}{\{S_T\}} \quad (\text{III.15})$$

Dans ce cas, la constante conditionnelle K_{SW} équivaut au coefficient de distribution K_d et est égale à la pente de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption $\Gamma_M = f(C_M)$. L'isotherme d'adsorption linéaire n'est obtenue que si $\lambda \{S_T\} \gg [MS]$, où λ est le nombre de moles de sites de surface par gramme d'adsorbant. Cela signifie que l'adsorption du métal doit être négligeable par rapport à la quantité totale de sites de surface disponibles. Un tel concept a permis à Oackley *et al.* (1981) de mesurer les constantes d'adsorption de Cu et de Cd et de comparer les capacités d'adsorption de ces deux métaux par les quatre phases considérées. Même si l'approche est intéressante, elle reste toutefois d'une utilisation limitée, dans la mesure où les équations considérées par Oakley *et al.* (1981) ne peuvent s'appliquer qu'à des milieux dont les conditions physico-chimiques (force ionique, pH, potentiel redox, ...) sont constantes.

Pour tenter de pallier en partie à ce problème, Balistreri et Leckie (1981) ont envisagé de modifier l'approche du coefficient de distribution K_d afin d'intégrer les effets du pH sur la sorption des métaux traces comme suit :



La loi d'action de masse propre à l'équilibre III.16 traduisant le fait que l'adsorption s'accompagne d'un relargage de protons en solution s'écrit de la manière suivante :

$$K_p = \frac{\Gamma_M [H^+]^\chi}{\Gamma_s [M]} \quad (\text{III.17})$$

χ constitue le rapport apparent du nombre de moles de protons relargé par mole de soluté adsorbé ; Γ_S représente ici la densité de sites de surface $\equiv SOH_\chi$ protonés.

Balistreri et Leckie (1983) ont mis à profit ce modèle pour estimer les valeurs de K_P et de χ pour divers systèmes adsorbant/adsorbat : systèmes (Cd, Cu, Zn)/goéthite et Zn/sédiments marins. La valeur de χ est déterminée graphiquement en recombinaison l'équation III.17 comme suit :

$$\log \left(\frac{[\equiv SOM]}{[\equiv SOH_\chi][M]} \right) = \chi \text{ pH} + \log K_P \quad (\text{III.18})$$

$[\equiv SOH_\chi]$ pouvant être assimilé au nombre de sites d'échange de la phase adsorbante, $[\equiv SOM]$ représentant la quantité de métal adsorbé et $[M]$ la concentration en métal libre en solution, il suffit de tracer $\log () = f(\text{pH})$ pour estimer χ . Une fois la valeur de χ déterminée, il suffit de titrer les protons relargués pendant l'adsorption du métal dans un milieu de pH constant pour pouvoir évaluer la constante d'adsorption apparente du système métal/solide valable dans les conditions de pH et de charge particulière de l'étude. Celle-ci est extrapolée à partir du tracé du graphe $\log K_P = f(\log \Gamma_M)$, où Γ_M est le nombre de moles de métal adsorbé par moles totales de sites de surface.

Ce type de modèle repris depuis par Honeyman et Leckie (1986) et plus récemment par Spark *et al.* (1995a, 1995b), Gonzalez-Davila *et al.* (1995), Tessier *et al.* (1996) ou encore Benhyahya (1996) est intéressant car il permet de traduire la dépendance de l'adsorption des métaux traces vis-à-vis du pH. Ce point est particulièrement important compte tenu du rôle fondamental joué par cette variable dans la fixation de certains cations à la surface des particules d'origine aussi bien détritique que biogénique (Bourg, 1983). L'équation générique III.17 reliant la fixation du métal à la variation des activités des protons renseigne sur la nature des réactions de surface mises en jeu. Un relargage de protons traduit la formation de complexes de surface de sphère interne. A défaut, on est en présence de complexes de sphère le plus souvent externe ou d'un échange ionique. Toutefois, cette approche demeure limitée car elle ne donne pas plus d'informations sur la spéciation du métal que les modèles décrits précédemment. Quant aux paramètres K_P et χ , ils restent spécifiques aux conditions d'étude dans lesquelles ils ont été évalués.

III.1.1.5. Conclusion

Les données expérimentales de sorption des métaux traces ont d'abord été décrites par le biais d'approches empiriques diverses incluant les coefficients de distribution, les isothermes d'adsorption et différents modèles d'équilibre conditionnels. Les lois et les paramètres considérés dans le cadre de telles approches dépendent inévitablement de la composition chimique et des variables physico-chimiques du milieu. Par ailleurs, elles ne permettent aucun discernement des différents phénomènes impliqués. C'est pourquoi celles-ci ne sont pas jugées les mieux adaptées à l'étude et à la description des équilibres de sorption régissant la géochimie des éléments traces dans les milieux aquatiques (Kent *et al.*, 1986 ; Honeyman et Santschi, 1988 ; Davis *et al.*, 1990).

Devant ce constat, une alternative aux approches empiriques de modélisation des processus d'adsorption/désorption est apparue, celles des modèles de caractérisation de l'interface solide/liquide comprenant les modèles de complexation, le modèle de précipitation et celui de l'échange d'ions. Ces modèles sont fondés sur deux principes fondamentaux de la chimie, à savoir que dans un système isolé constitué d'une surface en contact avec une solution, la conservation de la masse et de l'électroneutralité doivent être respectées. La conservation de la masse s'applique aux sites de surface des particules ainsi qu'au métal total qui comprend les formes dissoutes libres et complexées et les formes adsorbées. L'électroneutralité repose sur l'équilibre des charges entre surface et solution. C'est dans la définition du site de surface et dans la manière d'exprimer la répartition de charge entre surface et solution que les modèles d'échange d'ions et les modèles de complexation/précipitation de surface diffèrent.

III.1.2. Les modèles décrivant l'interface solide/liquide

III.1.2.1. La complexation de surface

Le concept des modèles chimiques de complexation de surface a été développé par Stumm et Schnindler (1987). Celui-ci repose sur la théorie de la complexation de surface qui peut être considérée comme une extension de la chimie de complexation en solution par suite de la prise en compte d'espèces chimiques de surface jouant un rôle analogue à

celui des agents complexants dissous. Les phases solides rencontrées dans les milieux naturels possèdent en effet des groupements fonctionnels ionisables (OH, COOH, NH₂, OPO₃H₂, SH, ...) qui en milieu aqueux, se comportent comme des ligands classiques en solution (Stumm et Schindler, 1987). Ces groupements fonctionnels désignés de manière générale par ≡SH peuvent être impliqués dans des réactions de protonation/déprotonation, jouer le rôle de ligands vis-à-vis des cations métalliques ou se comporter comme un centre métallique vis-à-vis d'un anion, ce qui entraîne une modification de la charge de surface du solide.

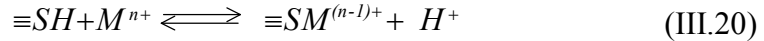
Le formalisme de la complexation de surface a été largement employé pour décrire le comportement des surfaces minérales en solution, notamment celles des oxydes métalliques (Stumm, 1987 ; Dzombak et Morel, 1990). Comme dans le cas des isothermes empiriques d'adsorption, il postule l'existence sur la surface des solides d'un nombre fini de sites réactifs. L'isotherme de Langmuir suppose un comportement idéal de la surface des solides avec une intensité d'adsorption constante et identique pour tous les sites. Or, il a été observé expérimentalement, notamment pour les oxydes métalliques, mais aussi pour les matériels sédimentaires naturels, que dans des conditions données de température, de pression et de force ionique, les constantes thermodynamiques conditionnelles variaient avec le taux de recouvrement de la surface (Benjamin et Leckie, 1981 ; Balistrieri et Murray, 1983, 1984). L'origine de ces variations de l'intensité d'adsorption avec le recouvrement de la surface est expliquée par la charge de surface positive croissante – ou tout au moins par la charge de surface de moins en moins négative - apparaissant à la surface du solide à mesure de la fixation des cations métalliques (Davis *et al.*, 1978). Au fur et à mesure que la charge de surface augmente, l'interaction coulombique entre le solide et le soluté diminue. A ce phénomène viennent s'ajouter les interactions de nature coulombique et chimique entre les groupes de surface chargés voisins qui ne favorisent pas non plus la fixation de nouvelles entités cationiques.

Cette non idéalité est prise en compte dans les modèles chimiques de complexation de surface par l'introduction d'un ensemble d'équations rendant compte des contraintes électrostatiques imposées par l'existence de la charge de surface s'opposant à l'adsorption des cations sur le solide. La première d'entre elles, l'équation III.19, traduit l'existence

d'une contribution d'un terme électrostatique à l'énergie totale d'adsorption. Cette contribution correspond à l'énergie coulombique nécessaire pour amener les ions de la solution vers une surface chargée. L'énergie globale du système adsorbant/adsorbat s'exprime ainsi comme la somme des enthalpies libres intrinsèque et coulombique :

$$\begin{aligned}\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{ads} &= \Delta G_{int} + \Delta G_{coul} \\ &= -RT \ln K_{int} + \Delta z F \Psi\end{aligned}\quad (\text{III.19})$$

où Δz est la variation de charge à l'interface due à la réaction d'adsorption, F la constante de Faraday et Ψ la différence de potentiel entre la surface (Ψ_0) et la solution (Ψ_∞). R représente la constante des gaz parfaits et T la température absolue. La solution étant électriquement neutre, $\Psi_\infty = 0$ et Ψ_0 est donc égal au potentiel de la surface où se produit la réaction, potentiel qui varie en fonction de la charge de surface. La constante conditionnelle K_{ads} associée à l'équilibre d'adsorption III.20 d'un métal à la surface d'un solide s'exprime alors selon l'expression III.21 :



$$K_{ads} = K_{int} \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT} \Delta z \Psi\right) \quad (\text{III.21})$$

Différents modèles plus ou moins complexes permettant de décrire l'évolution du potentiel de surface en fonction de la charge de surface ont été développés au cours de ces 20 dernières années parmi lesquels : (1) le modèle à capacité constante (CCM) (Schindler et Kamber, 1968 ; Hohl et Stumm, 1976 ; Sposito, 1984 ; Schindler et Stumm, 1987) ; (2) le modèle à couche diffuse (DLM) (Stumm *et al.*, 1970 ; Huang et Stumm, 1973 ; Dzombak et Morel, 1990) ; (3) le modèle à trois couches (TLM) (Davis et Leckie, 1978, 1980 ; Balistrieri et Murray, 1981 ; Regazzoni *et al.*, 1983). Ces modèles ont été utilisés pour décrire l'adsorption de métaux sur des surfaces d'oxydes (Stumm, 1987 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Marmier, 1994 ; Benyahya, 1996 ; Tiffreau et Trocellier, 1998). Ils ont également permis de décrire l'adsorption de différents métaux traces et radionucléides sur des sédiments naturels (Mouvet et Bourg, 1983 ; Loux *et al.*, 1989 ; Davis et Kent, 1990 ;

Turner *et al.*, 1991 ; Hansen *et al.*, 1992 ; Sioud, 1994 ; Wang *et al.*, 1997b ; Xianghua *et al.*, 1997). Le modèle DLM est souvent utilisé dans le cadre de la modélisation de l'adsorption des éléments traces dans les milieux naturels car il permet de prendre en compte des effets de la force ionique sur la fixation des espèces ioniques à la surface des particules, ce qui n'est pas le cas pour le modèle à capacité constante (CCM) par exemple. Dans ce modèle, les ions sont apparentés à des charges électriques ponctuelles s'adsorbant spécifiquement sur la surface (H^+ , OH^- , ...) et capables de former des complexes de sphère interne avec les sites actifs de surface. L'ensemble des espèces spécifiquement adsorbés dans le plan "0" contribue à la charge de surface σ_0 à laquelle est associé le potentiel Ψ_0 . L'existence d'une telle surface chargée entraîne la formation d'un nuage de contre-ions s'accumulant à proximité de la surface formant un gradient de concentration entre la solution et le voisinage immédiat de la surface, d'où la notion de double couche diffuse. Les contre-ions contribuent à la charge de la couche diffuse σ_d , de signe opposé à la charge de surface telle que $\sigma_0 + \sigma_d = 0$. Ces derniers ne peuvent s'approcher à plus d'une distance x_d de la surface à laquelle on trouve le second plan de l'interface décrite dans le cadre du DLM, le plan "d", qui matérialise le début de la couche diffuse (figure III.2). Le potentiel Ψ_d de ce plan est identique à celui de la surface, ce qui fait que l'espace entre les deux plans se caractérise par une capacité nulle, contrairement au modèle à capacité constante (CCM) par exemple. L'épaisseur de la couche diffuse $1/\kappa$ (m) est définie par :

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I \cdot 10^3}{\epsilon \epsilon_0 RT} \quad (\text{III.22})$$

La relation entre la charge de surface et le potentiel considérée dans la théorie de la couche diffuse est identique à celle définie dans la théorie de Gouy-Chapman. Pour un électrolyte symétrique de valence z , la charge de surface est reliée au potentiel par la relation :

$$\sigma_0 = -\sigma_d = \sqrt{8RT\epsilon\epsilon_0 I \cdot 10^3} \sinh \frac{z\Psi F}{2RT} \quad (\text{III.23})$$

où σ : densité de charge de surface exprimée en $C.m^{-2}$;

z : valence de l'électrolyte ;

I : force ionique du milieu ;

ε : constante diélectrique de l'eau ($\varepsilon = 78,5$ à 25°C) ;

ε_0 : permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C.V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) ;

Ψ : potentiel de surface (V) ;

F : constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$) ;

R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;

T : température absolue (K).

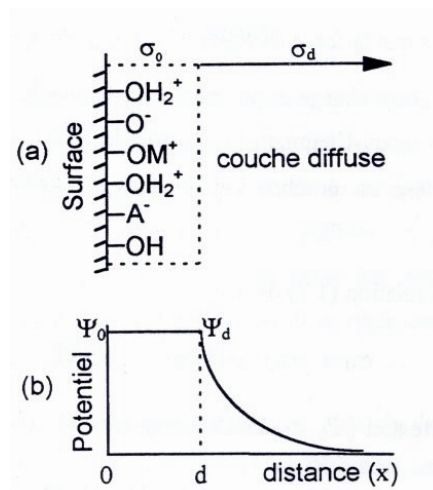
A 25°C , l'équation III.23 devient :

$$\sigma_0 = 0,1147 \cdot \sqrt{I} \cdot \sinh(z\Psi \cdot 19,46) \quad (\text{III.24})$$

et à faible potentiel ($\Psi_0 \ll 25 \text{ mV}$), l'équation se simplifie encore en :

$$\sigma_0 = -\sigma_d = 2,3 \cdot \sqrt{I} \Psi_0 \quad (\text{III.25})$$

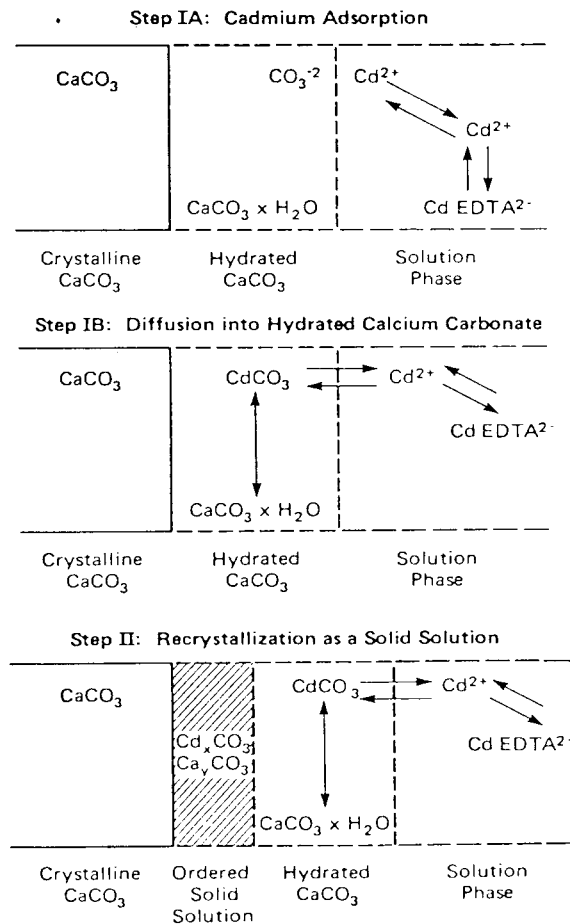
Figure III.2. Représentation de l'interface solution/solide considérée dans le modèle de la couche diffuse (DLM). Evolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x pour ce modèle, x_d correspondant à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse



III.1.2.2. La précipitation de surface

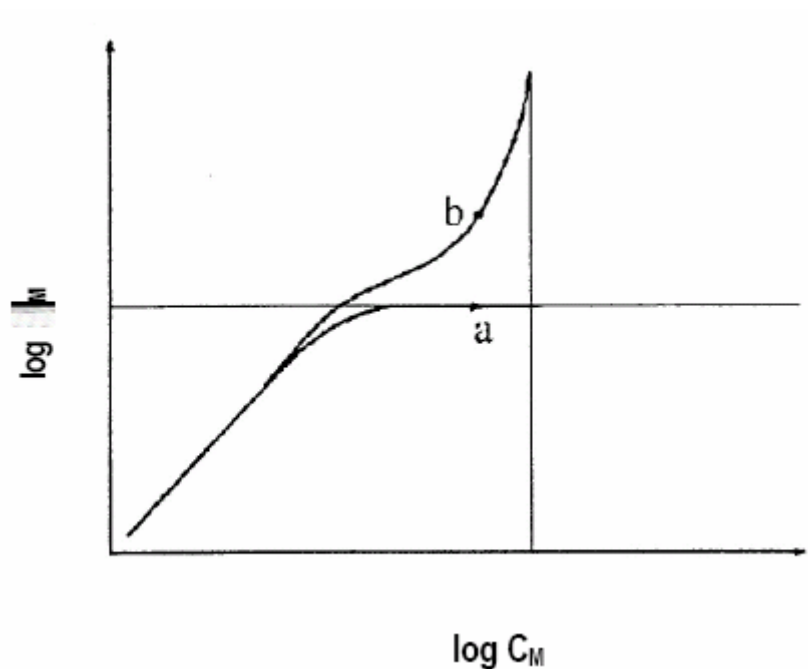
La précipitation de surface est un mécanisme de sorption qui peut se produire alors que la saturation des sites de surface n'est pas observée (Farley, 1985). La composition de la surface est modifiée à la suite de l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie continûment entre celle du solide original et celle du précipité du soluté de surface. Ce type de processus a été utilisé pour décrire la sorption des métaux traces à la surface de la calcite (McBride, 1979 ; Davis *et al.*, 1987 ; Comans et Middelburg, 1987 ; Zachara *et al.*, 1989). Les différentes étapes mises en jeu sont illustrées à travers l'exemple de la sorption de Cd (figure III.3).

Figure III.3. Descriptif des étapes de la sorption de Cd sur la calcite par précipitation de surface (d'après Davis *et al.*, 1987)



Les isothermes de sorption obtenues lorsqu'il y a précipitation de surface ont une allure caractéristique présentée à la figure III.4. Aux faibles concentrations, la courbe est caractéristique d'une isotherme d'adsorption jusqu'à l'approche du maximum d'adsorption, puis la courbe présente une partie concave indiquant un phénomène de précipitation de surface.

Figure III.4. Isotherme décrivant la transition entre équilibre d'adsorption et équilibre de précipitation de surface à l'interface solution/solide : (a) adsorption seule, (b) précipitation de surface. G_M représente la densité d'adsorption du métal (mol.g^{-1}) ; C_M est la concentration du métal en solution (mol.L^{-1})



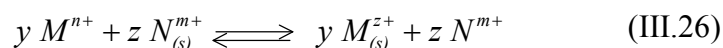
III.1.2.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions consiste en un échange entre les cations (ou anions) présents en solution et les cations (ou anions) fixés sur le solide. Dans ce concept, la charge de surface du solide résulte des substitutions isomorphes d'éléments de valence différente dans leur réseau cristallin. Lorsque qu'un solide présentant une telle charge permanente est mis en suspension, celle-ci est immédiatement compensée par des ions de charge opposée, et la charge globale de surface devient neutre. Les ions fixés à la surface sont donc supposés faire partie de la phase solide. La fixation des ions s'accompagne toujours d'une désorption d'un ou de plusieurs ions présents au départ sur le solide de façon à conserver

l'électroneutralité de la surface. Les deux phases liquide et particulaire étant homogènes et électriquement neutres, il n'y a pas de transfert de charge entre la solution et le solide. De fait, aucune description physique de l'interface n'est nécessaire dans ce modèle. Les seuls mécanismes qui interviennent lors de la fixation sont des liaisons faibles (interactions dipôle-dipôle). Les modèles d'échange d'ions les plus couramment utilisés sont ceux de Tremillon (1965) et Helfferich (1974). Notons toutefois que certains auteurs ont choisi d'apporter des modifications à ces modèles de façon à prendre en compte l'influence des interactions latérales entre espèces ioniques sorbés (Högfeltd, 1993 ; Marinsky, 1993).

Les argiles sont les principaux minéraux présentant des propriétés d'échange d'ions. Les zéolithes, compte tenu de leur structure, constituent des substrats naturels particulièrement propices à l'échange ionique (Sand et Mumpton, 1978). De nombreux travaux font état de leurs capacités à fixer des cations métalliques (Pansini *et al.*, 1991 ; Misaelides et Godelitsas, 1995) et des radionucléides (Li et Hu, 1987 ; Fuhrmann, 1997). Les grandes facultés de rétention de ces composés naturels ont été mises à profit dans de nombreux secteurs, notamment comme systèmes épurateurs des effluents industriels (Ouki et Kavannah, 1997) ou comme biofiltres dans l'aquaculture (Mumpton et Fishman, 1977 ; Horsch, 1984 ; Dryden et Weatherley, 1987 ; Briggs et Funge-Smith, 1996 ; James et Sampath, 1999). Il est également généralement admis que la phase carbonatée contribue en partie à la capacité d'échange des sédiments naturels. Zachara *et al.* (1991) ont montré que l'adsorption des différents cations divalents, parmi lesquels Cd et Co, pouvaient être décrits par un simple modèle d'échange ionique.

Dans le cas le plus général, ce type de réaction à l'interface solution/solide se traduit par l'équilibre thermodynamique III.26 dans lequel l'indice s symbolise le cation fixé à la surface du solide :



Les modèles d'échange d'ions ont été mis en œuvre à différentes occasions de manière à : (1) modéliser la sorption des cations métalliques sur les argiles (Marmier, 1994 ; Pabalan et Turner, 1997) ; (2) décrire la remobilisation d'un certain nombre de

radionucléides depuis les matériels sédimentaires dans les systèmes aquatiques (Hanor et Chan, 1977 ; Comans *et al.*, 1998 ; Oughton *et al.*, 1997) ; (3) décrire les interactions cations-substances humiques (Tipping, 1998) ; (4) expliquer le comportement non conservatif du césium et du radium en milieu estuarien (Sioud, 1994 ; Webster *et al.*, 1995) ; (5) décrire la biosorption des métaux traces par les biomasses végétales marines (Da Costa et De Franca, 1996 ; Kratochvil et Volesky, 1998 ; Schiewer, 1999 ; Figueira *et al.*, 2000. D'après Crist *et al.* (1994) et Schiewer et Volesky (1996) en effet, les mécanismes de fixation des ions métalliques sur les particules phytoplanctoniques seraient avant tout gouvernés par des processus d'échange d'ions.

III.2. Application à la modélisation en milieu estuarien

Les différentes approches qui viennent d'être présentées ont été élaborées dans le but de décrire le comportement des cations métalliques à l'interface solution/solide. Il a été montré que ces modèles permettaient peu ou prou de rendre compte des données expérimentales de sorption des métaux observées en laboratoire en présence de surfaces minérales pures (oxydes métalliques, argiles, carbonates) ou de substrats naturels. En revanche, l'applicabilité de la majorité d'entre eux apparaît limitée dans la mesure où ils ne permettent de reproduire le comportement des cations métalliques que dans les environnements aquatiques naturels présentant peu de variation de leurs caractéristiques physico-chimiques : cas du milieu marin ou des milieux d'eau douce (lacs, rivières). En ce qui concerne la modélisation des processus d'adsorption/désorption dans les milieux estuariens qui nous intéressent, deux approches sont le plus souvent utilisées : les modèles thermodynamiques dont font partie les modèles de complexation de surface qui viennent d'être présentés et les modèles cinétiques.

III.2.1. Les modèles thermodynamiques

De tous les modèles mentionnés précédemment, les modèles de complexation de surface sont les plus adaptés pour étudier et simuler les réactions d'échange dissous/particulaire régissant la spéciation des métaux traces et des radionucléides en zone d'estuaire puisqu'ils permettent à la fois :

- ☑ de prendre en compte l'importance de l'effet du pH, de la force ionique et de la concentration en matières en suspension sur l'adsorption des éléments traces ;
- ☑ de tenir compte des propriétés acido-basiques intrinsèques des particules et de leurs caractéristiques physico-chimiques de surface (surface spécifique, capacité d'échange cationique, densité de sites échangeurs de protons) ;
- ☑ de considérer l'hétérogénéité des sites de complexation de surface des particules naturelles à travers la description de l'évolution de la charge de surface et de l'affinité des cations métalliques vis-à-vis de la phase solide en fonction de la modification des variables physico-chimiques du milieu (pH, force ionique) ;
- ☑ de prendre en compte l'effet des anions (Cl^- , SO_4^{2-}) et des cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) majeurs de l'eau de mer mis en évidence à plusieurs reprises (Davis et Leckie, 1978a ; Bourg, 1983 ; Paalman *et al.*, 1994) et des ligands organiques (Santschi *et al.*, 1997) en intégrant des équilibres de spéciation dans la phase dissoute (Sioud, 1994 ; Garnier *et al.*, 1996) ;
- ☑ d'évaluer les constantes d'adsorption thermodynamiques applicables aux zones d'interface eaux douces/eaux marines ;
- ☑ enfin, de simuler la dynamique des contaminants métalliques en milieu estuarien par leur couplage à des modèles hydrodynamiques (Thouvenin *et al.*, 1997 ; Thouvenin *et al.*, 1999 ; Gonzalez *et al.*, 2001).

De tels modèles reposent sur un certain nombre d'hypothèses dont les deux principales sont que : (1) les équilibres d'adsorption sont atteints *quasi* instantanément ; (2) les réactions d'adsorption sont totalement réversibles. Par conséquent, il convient de vérifier le bien-fondé de ces hypothèses dans le cadre du système étudié et de l'élément considéré afin de s'assurer de l'applicabilité de ce type de modèles à l'interprétation des données expérimentales de sorption et à la simulation des mesures de terrain.

III.2.2. Les approches cinétiques

Malgré les avantages présentés par les modèles de spéciation thermodynamiques, certains auteurs leur préfèrent les modèles cinétiques, considérant que les réactions d'échange gouvernant la distribution des métaux et des radioéléments en estuaire ne sont pas toujours à l'équilibre étant donnés les forts gradients physico-chimiques qui règnent dans ces zones (Benyahya et Garnier, 2000). Pour d'autres, l'approche thermodynamique ne serait applicable qu'aux milieux caractérisés par un long temps de résidence des particules comme celui rencontré dans les fonds océaniques (Bacon et Anderson, 1982) et donc non valable pour les milieux marqués par des temps de résidence court des particules ne permettant pas aux réactions d'échange d'atteindre l'état d'équilibre (Nyffeler *et al.*, 1984, 1986 ; Santschi, 1984 ; McKee *et al.*, 1986). L'autre argument avancé en défaveur des modèles thermodynamiques par les adeptes de l'approche cinétique, c'est qu'il ne permet pas de décrire les différentes étapes de fixation des éléments traces dans ces systèmes. Enfin, la sorption des métaux pouvant être contrôlée par des processus biologiques liée à la production primaire connus pour être gouvernés par des phénomènes cinétiques, cet aspect peut être inclus dans les modèles cinétiques, ce qui n'est pas le cas des modèles dits "d'équilibre".

Pour toutes ces raisons, plusieurs approches cinétiques ont été proposées au cours des dernières années pour mieux comprendre et décrire les processus de fixation des éléments traces. Les modèles cinétiques et diffusifs ont ainsi été utilisés pour simuler l'adsorption du césium dans les sols et les sédiments (Comans et Hockley, 1992 ; Smith et Comans, 1996). Pour décrire l'adsorption du chrome et du cadmium sur des échantillons de sols, Amarcher *et al.* (1988) quant à eux ont eu recours à un modèle à réactions de plusieurs "faciès" cinétiques : réaction rapide et réversible, réaction lente et réversible, réaction irréversible. Quant à Ciffroy *et al.*, (2001), ils ont utilisé deux modèles cinétiques pour transcrire les résultats des expériences de sorption et de désorption qu'ils ont menées et simuler le comportement des métaux traces en milieu fluvial : l'un à une étape et l'autre à deux étapes consécutives réversibles de premier ordre. Leurs travaux leur ont permis de distinguer les différents processus mis en jeu lors de la sorption de ces métaux et de déterminer les constantes de vitesse des réactions associées. Le même type de concept a été

utilisé par Benhyahya et Garnier (2000) pour modéliser le comportement des radionucléides déversés dans l'estuaire de la Loire.

III.2.3. L'approche mise en œuvre dans le cadre de cette étude

Compte tenu de la synthèse qui vient d'être faite, deux voies de modélisation des processus d'adsorption/désorption régissant le comportement des éléments traces au sein des systèmes estuariens s'offraient à nous : une approche thermodynamique et une approche cinétique. Après avoir évalué expérimentalement la vitesse des réactions d'adsorption mises en jeu, nous avons choisi de nous placer du point de vue de la thermodynamique et d'utiliser un modèle chimique reposant sur le concept de la complexation de surface pour la description des interactions métal/solution et prenant en compte la spéciation des éléments dans la phase dissoute. Différents processus connus pour régir en grande partie le comportement de nombreux éléments métalliques en milieu estuarien, dont le cadmium, le cobalt et le césium spécifiquement étudiés dans ce travail peuvent être simulés. Ceux-ci sont décrits en détail en quatrième partie du manuscrit.

Pour mener à bien cet objectif, un certain nombre d'expérimentations a dû être mené non seulement pour vérifier les hypothèses de base de l'approche thermodynamique mais aussi pour déterminer les paramètres nécessaires à la modélisation. Un aspect souligné comme le plus important par Davis et Kent (1990) dans la garantie de succès quant à l'application de ce genre d'approche aux milieux naturels a fait l'objet d'une attention toute particulière au cours de ce travail : "*A review of studies that have applied surface complexation theory to the complex mixtures of phases present in natural materials suggests that the most important aspect of the work is detailed characterization of the solids phases and their surface composition*". La caractérisation géochimique et physico-chimique des particules naturelles issues des zones estuariennes étudiées a précisément constitué l'une des étapes importante de notre étude.

2^{ème} Partie

MATERIELS ET METHODES

- CHAPITRE IV -

**CAMPAGNES DE PRELEVEMENT
ET PARAMETRES MESURES**

La réalisation de campagnes de mesures constitue une étape nécessaire à la compréhension de la dynamique des métaux traces et des radionucléides en milieu estuarien et un complément indispensable au développement d'outils mathématiques capables de reproduire la spéciation de ces éléments au cours du transit fleuve/océan. Conjugée aux informations issues des travaux portant sur la géochimie estuarienne du contaminant étudié et aux expériences menées en laboratoire, l'acquisition des données de terrain lors des campagnes d'échantillonnage permet de dégager les processus majeurs et les variables environnementales clés qui gouvernent les échanges dissous/particulaire de l'élément dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux salées. Dans un second temps, les données acquises sont utilisées pour effectuer les simulations qui permettent de tester la validité de l'approche de modélisation qui a été choisie.

Dans le cadre spécifique de cette thèse, cinq campagnes ont été effectuées au sein des estuaires macrotidaux qui intéressent notre étude : campagnes *MARINA 8*, *BIOMET 2* et *3*, *MECAGIR* et *LOIRE 2*. Celles-ci ont été menées dans le cadre des programmes de recherche *Seine-Aval* et *PNEC Atlantique* ainsi que du projet de recherche "Cycle des Contaminants et Modélisation" de l'Ifremer. Ces campagnes ont permis de compléter les données de terrain recueillies antérieurement par le laboratoire DEL/PC (Ifremer). Les

mesures conjointes des profils dissous et particulaires de différents contaminants, dont ceux du cadmium et du cobalt ainsi que des principales variables environnementales et des divers paramètres explicatifs (salinité, pH, [MES], COP, sels nutritifs, chlorophylle, teneurs en Fe, Mn, Al des matières en suspension) ont été systématiquement réalisées au cours de ces campagnes. Celles-ci ont été réalisées pour l'essentiel par l'équipe DEL/PC de Nantes et nous ont été fournies par Bernard Boutier (Loire, Gironde) et Jean-François Chiffolleau (Seine). Dans le cadre spécifique des campagnes auxquelles nous avons participé, des expériences basées sur l'utilisation d'analogues radioactifs de Cd, Co et Cs (^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs) ont été conduites en parallèle. L'ensemble des variables et des paramètres caractérisant les stations échantillonnées durant ces campagnes est détaillé dans l'*Annexe I* de ce manuscrit.

Les profils dissous et particuliers en Cd et en Co mesurés à l'occasion de ces campagnes représentatives des différentes situations hydrologiques estuariennes et les variables physico-chimiques associées ont été exploitées comme données de validation des processus simulés à l'aide du modèle MOCO afin de reproduire le comportement du cadmium et du cobalt dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. Les données de terrain ont été comparées aux résultats obtenus pour ^{109}Cd et ^{57}Co et aux résultats calculés par le modèle (cf. chapitre X). Aucune mesure de césium n'a été réalisée durant les missions de terrain, ni pour son isotope naturel stable ni pour les radioisotopes. L'étape de validation du modèle utilisé pour décrire le comportement de cet élément a été effectuée à partir des quelques données concernant les distributions dissous/particulaire des radiocésiums dans l'estuaire du Rhône.

IV.1. Prélèvements d'eau et de matières en suspension

La mesure des contaminants métalliques dans les eaux naturelles a longtemps été sujette à caution à cause de la contamination des échantillons durant le prélèvement, la manipulation et le stockage, et du manque de méthodes analytiques adaptées. La mise en évidence de ces problèmes et l'identification des sources de contamination et d'erreur ont permis d'apporter des améliorations concernant les étapes d'échantillonnage et de traitement grâce à l'élaboration et l'application de protocoles rigoureux qui doivent être

réalisés dans des conditions ultra-propres (Cossa, 1987 ; Chiffoleau *et al.*, 1996 ; Marin, 1998). Un soin particulier est accordé à la nature et la propreté du matériel utilisé pour le traitement des échantillons, à la qualité de l'eau, des réactifs et des gaz employés, afin de prévenir tout risque de contamination pouvant survenir à chacune des opérations précédant l'analyse (pompage, mise en contact des échantillons avec les récipients, filtration, traitement chimique, rinçage, ...). Par ailleurs, les progrès récents dans les techniques analytiques permettent dorénavant la détection des contaminants métalliques présents dans les eaux estuariennes et marines à l'état de traces, typiquement de l'ordre de la nanomole. De telles précautions et la possibilité de détection des métaux traces à des niveaux de concentration très bas permettent de garantir l'obtention de résultats fiables.

IV.1.1. Pompage

Lors des campagnes, les échantillons sont prélevés depuis le pont du bateau par pompage vers 1 m de profondeur afin d'éviter de recueillir le film de surface considérablement enrichi en contaminants. Le pompage est réalisé à l'aide d'un système entièrement téfloné comprenant une pompe pneumatique et un tuyau en téflon. A chaque station, le tuyau est mis à l'eau grâce à un treuil et un lest qui permettent de maintenir son extrémité suffisamment éloignée de la coque pour éviter la contamination. Un rinçage du tuyau est systématiquement effectué avant le prélèvement. Les échantillons d'eaux brutes sont recueillis en sortie dans des bidons de 5 litres à l'intérieur du conteneur-laboratoire de type "salle blanche" embarqué. Ce dernier est équipé de hottes à flux laminaire permettant de diminuer la quantité de particules dans l'air (classe 100) et donc d'assurer des conditions de travail ultra-propres. Les bidons de 5 L sont enveloppés dans deux sacs en polyéthylène et stockés à l'obscurité jusqu'à ce que leur sous-échantillonnage et les filtrations soient réalisés. Pour certaines stations, l'échantillonnage a été réalisé à la main à partir d'un zodiac à plusieurs centaines de mètres et au vent du bateau, directement dans les bidons de stockage en téflon. Dans ce cas, la personne effectuant le prélèvement portait des gants en polyéthylène et les bouteilles ont été remplies à une profondeur d'environ 30 cm face au courant, de façon à prévenir tout risque de contamination.

IV.1.2. Sous-échantillonnage et conditionnement

Des aliquotes sont prélevées dans les bidons pour la mesure des paramètres physico-chimiques (salinité, pH, carbone organique particulaire (COP), sels nutritifs, chlorophylle), l'analyse des métaux traces ainsi que pour la réalisation conjointe des expériences de marquage. Les flacons et bouteilles dans lesquels sont recueillies ces aliquotes sont rincés plusieurs fois avec l'échantillon avant d'être remplis.

IV.1.2.1. Mesure des paramètres physico-chimiques

Les échantillons destinés à la mesure des COD, COP, des sels nutritifs et de la chlorophylle sont filtrés idéalement dans les 4 heures qui suivent le prélèvement, puis sont immédiatement congelés après filtration. Ils sont conservés ainsi à -18°C jusqu'au traitement chimique précédant l'analyse. De retour au laboratoire, le filtre est mis à décongeler à température ambiante, séché ensuite à l'étuve à 40°C durant 2 jours et conservé au dessiccateur jusqu'à analyse.

IV.1.2.2. Dosage des métaux traces et des éléments majeurs

Pour la séparation des métaux dissous et particulaires, les échantillons sont filtrés sur des filtres en polycarbonate montés sur des porte-filtres en polypropylène. Les filtrations sont effectuées sous hotte à flux laminaire dans le laboratoire propre dans la demi-journée qui suit les prélèvements. Les échantillons sont filtrés dans des ampoules en téflon sous pression d'azote. L'azote de qualité C utilisé est purifié par passage à travers un filtre téflon d'une porosité de 0,2 µm. Les filtres chargés sont recueillis dans des boîtes de Pétri, emballés dans un sachet en polyéthylène et conservés à -18°C jusqu'au moment de la minéralisation. Les filtrats sont également congelés jusqu'à l'étape de préconcentration dans le cas des éléments traces et l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

IV.1.2.3 Réalisation des expériences de marquage

Les échantillons destinés à être marqués sont stockés à l'abri de la lumière dans des bouteilles en verre fumé de 2,5 litres jusqu'au prélèvement d'aliquotes de 50 mL à l'aide

d'un distributeur automatique et l'ajout des radiotraceurs. Entre chaque station, le distributeur est rincé à l'eau MilliQ puis plusieurs fois avec l'échantillon avant le prélèvement des aliquotes. Les expériences de marquage sont réalisées soit dans le conteneur embarqué réservé à la manipulation des traceurs radioactifs soit dans le laboratoire humide transformé en "salle chaude" le temps du déroulement de la campagne.

IV.2. Prélèvements de matériels sédimentaires

IV.2.1. Préambule

Conjointement à la réalisation de prélèvements d'échantillons d'eaux brutes (eau et matières en suspension) le long du gradient salin, un échantillonnage de matériels sédimentaires a été entrepris à l'occasion de certaines campagnes dans le but de procéder à la caractérisation des propriétés physico-chimiques de surface des particules caractéristiques des estuaires étudiés (surface spécifique, propriétés acido-basiques, concentration en sites de complexation et d'échange cationique) et de leurs capacités de sorption vis-à-vis de Cd, Co et Cs (constantes de complexation et/ou d'échange de surface) (cf. chapitre VII). La plupart ont été collectés lors de campagnes qui n'ont pas été directement conduites dans le cadre de ce travail.

L'idéal aurait été de pouvoir effectuer une caractérisation directe du matériel en suspension présent dans la colonne d'eau à chacune des stations échantillonnées tout au long de l'estuaire. Malheureusement, la détermination des propriétés de surface nécessite de recourir à des techniques expérimentales nécessitant des échantillons suffisamment chargés en particules pour certaines d'entre elles (cas des titrages acido-basiques) et de disposer d'une quantité relativement importante de matériel sec pour les autres. Au total pas moins de 2 grammes d'échantillon sec sont nécessaires à la caractérisation complète des paramètres de sorption. Etant données les concentrations en matières en suspension typiquement rencontrées au sein des eaux estuariennes lors de nos campagnes - moins de 10 mg.L⁻¹ pour les stations marines à 3 g.L⁻¹ pour les stations saumâtres les plus turbides - , une détermination directe de certains des paramètres de sorption à partir d'aliquotes d'échantillons d'eau non filtrés n'est pas possible la plupart du temps. Par ailleurs, dans ces conditions, un prélèvement conséquent de matières en suspension ne pourrait être effectué

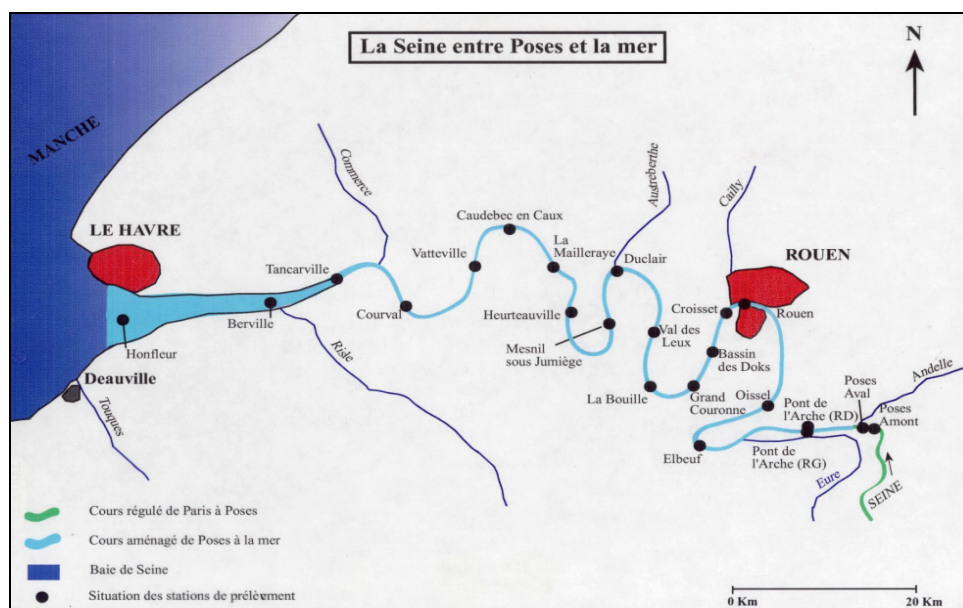
que par filtration de volumes d'eaux importants, ce qui est difficilement réalisable à l'occasion des campagnes de mesures. En raison de ces contraintes d'ordre opérationnel, les caractéristiques de sorption des particules extrêmement fines que constituent les matières en suspension sont approximées à partir des propriétés estimées pour des supports particuliers matériellement accessibles en grande quantité (fractions fines des sédiments de surface et échantillons de crème de vase). Ces substrats, bien que de granulométrie plus grossière, peuvent être tamisés et donc considérés comme représentatifs d'une partie des matières en suspension estuariennes puisqu'ils ont d'abord transité dans la colonne d'eau avant d'intégrer la matrice sédimentaire ou de s'accumuler au niveau du bouchon vaseux.

IV.2.2. Collecte de sédiments de surface

IV.2.2.1. Estuaire de la Seine

Dans le cadre du suivi de l'état de contamination de l'estuaire de la Seine et de l'impact des rejets anthropiques sur la qualité du milieu, des prélèvements de sédiments superficiels sont régulièrement effectués le long de l'estuaire par la Cellule Antipollution de Rouen. Par l'intermédiaire de Monsieur A. Ficht, nous avons pu récupérer une vingtaine d'échantillons prélevés depuis la limite de la marée dynamique à Poses jusqu'à Honfleur au cours de l'année 1996 (échantillons FF 1 à 22). Ceux-ci ont été collectés à l'aide d'une benne Shipeck par prélèvement au centre de la benne après élimination de la micro-couche de surface. Quatre échantillons de crème de vase (échantillons FF 819, 1029, 1085 et 1088) prélevés en baie de Seine par Monsieur P. Lesueur du Laboratoire de Géologie Marine de l'Université de Caen ont permis de compléter cette série. La figure IV.1 donne le positionnement géographique des points de prélèvement des sédiments dans l'estuaire. Dès réception au laboratoire, ces échantillons ont été rincés à l'eau MilliQ et tamisés à l'aide d'un tamis en polycarbonate à maille carrée de 90 μm . Les fractions fines de granulométrie inférieure à 90 μm ont été séchées à l'étuve, homogénéisées à l'aide d'un mortier après séchage, puis stockées dans des petits piluliers en plastique ayant préalablement subi le schéma classique de conditionnement avant utilisation (lavage au détergent, séjour dans l'acide, rinçage à l'eau MilliQ puis séchage à l'étuve sous plastique).

Figure IV.1. Estuaire de la Seine : localisation des points de prélèvement des sédiments de surface de 1996



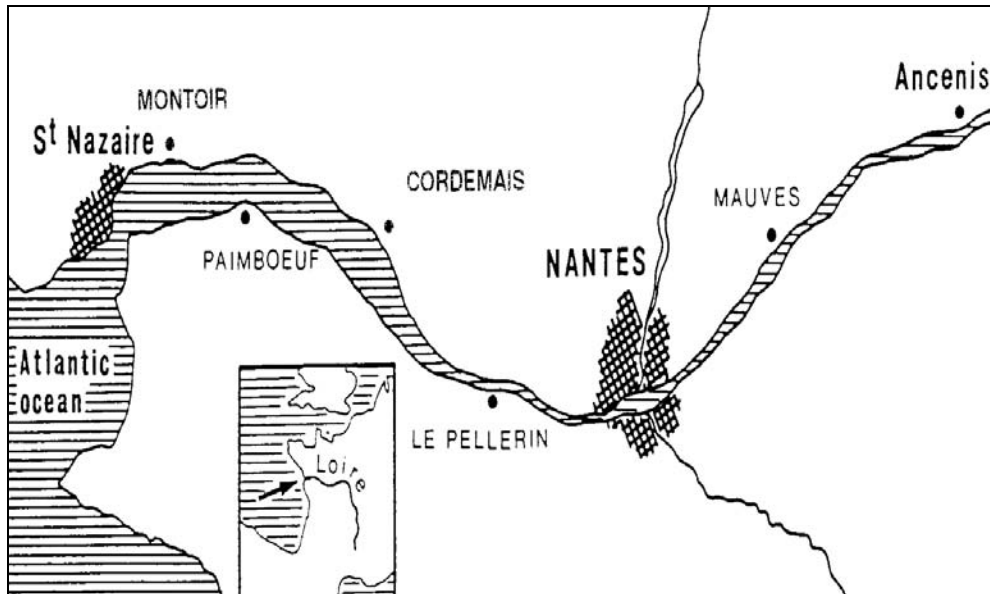
IV.2.2.2. Estuaire de la Loire

Des échantillons de sédiments de surface ont également été collectés en 5 points de l'estuaire de la Loire (Nantes, Cordemais, Paimbœuf, Montoir, Baie de Saint-Nazaire) à l'occasion de la campagne *LOIRE 2* (FF 1 à 5). Les prélèvements ont été effectués avec un petit carottier-boîte de type Reineck. La localisation géographique des points de prélèvements est indiquée figure IV.2. Dans ce cas, le matériel sédimentaire n'étant pas destiné à l'analyse des métaux traces mais à la réalisation d'expériences en laboratoire visant à caractériser les propriétés de surface des particules estuariennes, celui-ci a été recueilli sans précaution particulière dans des sacs en polyéthylène. Les échantillons collectés ont été conservés au congélateur jusqu'au la fin de la campagne. De retour au laboratoire, ils ont fait l'objet de la même procédure de rinçage, de tamisage et de conditionnement que les échantillons prélevés en Seine.

IV.2.3. Prélèvements d'échantillons de crème de vase

La crème de vase est une structure commune aux estuaire de la Loire et de la Gironde (cf. chapitre I). Elle est constituée d'un matériel particulaire très fin, relativement

Figure IV.2. Estuaire de la Loire : localisation des points de prélèvement des échantillons sédimentaires de 1999



riche en oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Compte tenu des propriétés *a priori* fortement propices à la rétention des métaux du matériel qui la compose et des processus de précipitation/dissolution qui s'y produisent au gré des changements des conditions physico-chimiques, notamment redox, la crème de vase peut donc jouer le rôle de puits ou de source envers les contaminants métalliques. L'étude des processus auxquels se trouvent soumis les métaux traces au sein d'un tel milieu en fonction des caractéristiques physico-chimiques qui y règnent est donc intéressante à réaliser.

Des échantillons de crème de vase ont été prélevés au niveau du bouchon vaseux de la Gironde et de celui de la Loire à l'occasion de la campagne *SEDIGIR 2* menée en juin 1997 (Abril *et al.*, 2000) et la campagne *LOIRE 2*. Ils ont été collectés à l'aide d'un dispositif spécialement adapté aux prélèvements dans des conditions ultra-propres et sans modification des conditions redox (Abril *et al.*, 2000). Les analyses des caractéristiques géochimiques des échantillons collectés (COP, teneurs métalliques particulières et dissoutes) ont été effectuées par l'équipe DEL/PC de Nantes. En ce qui nous concerne, nous avons récupéré 11 échantillons girondins (CdV 1 à 20) et 1 échantillon de Loire (CdV) en vue de la caractérisation physico-chimique de leur surface et de leurs capacités de sorption.

IV.2.4. Prélèvement de matières en suspension rhodaniennes

Des matières en suspension ont été collectées au niveau de Arles au printemps 1999 (échantillon Mes 4b) par clarification des eaux turbides du Rhône à l'aide d'un séparateur mécanique (Westfalia, type de séparateur OTB). Cette technique de prélèvement exploite la propriété qu'ont les mélanges liquide/solide à pouvoir être séparés par l'application d'un champ centrifuge en raison de leur différence de densité. Un tamis disposé en entrée de la conduite d'aspiration de la pompe permet l'élimination préalable des débris solides et autres résidus végétaux. Les particules sont récupérées après ouverture du bol et démontage des assiettes une à une à l'aide d'une spatule en plastique et par le biais d'un rinçage à l'aide d'une pissette d'eau ultra-pure. Le prélèvement de ces matériels fins a permis de compléter la série de matériels sédimentaires (Sed 1 à 9) et les petites quantités de matières en suspension de granulométrie inférieure à $0,4 \mu\text{m}$ (Mes 1, 2, 3, 4a, 11 et 12) dont nous disposions déjà au laboratoire. Ces substrats ont été prélevés en différents points du prodelta rhodanien par carottage ou dans le panache des eaux du Rhône depuis la zone du coin salé jusqu'au large de la bouée de Roustan par filtration de grands volumes d'eau sur des filtres de porosité de $0,4 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose. Ces prélèvements ont été effectués lors des campagnes *ARRHO* et *CORAMED*, respectivement menées en 1994 et 1997 par les membres du LERCM de la Seyne sur Mer (IPSN). Aucune tamisage n'a été effectué dans ce cas. La localisation des lieux de prélèvement est donnée à la figure IV.3.

IV.3. Présentation des campagnes de terrain

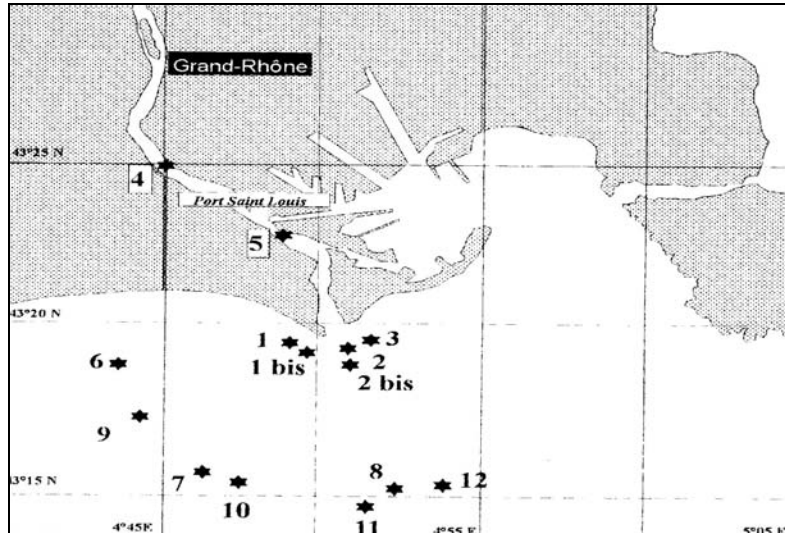
IV.3.1. Préambule

Outre les mesures des concentrations dissoutes et particulières de Cd et de Co et des paramètres d'accompagnement, les campagnes réalisées au cours de cette thèse ont toutes fait l'objet d'expériences de marquage dans le but d'améliorer les connaissances des échanges dissous/particulaire gouvernant la dynamique de Cd, Co et Cs en estuaire et de modéliser leur comportement. Celles-ci visaient spécifiquement à :

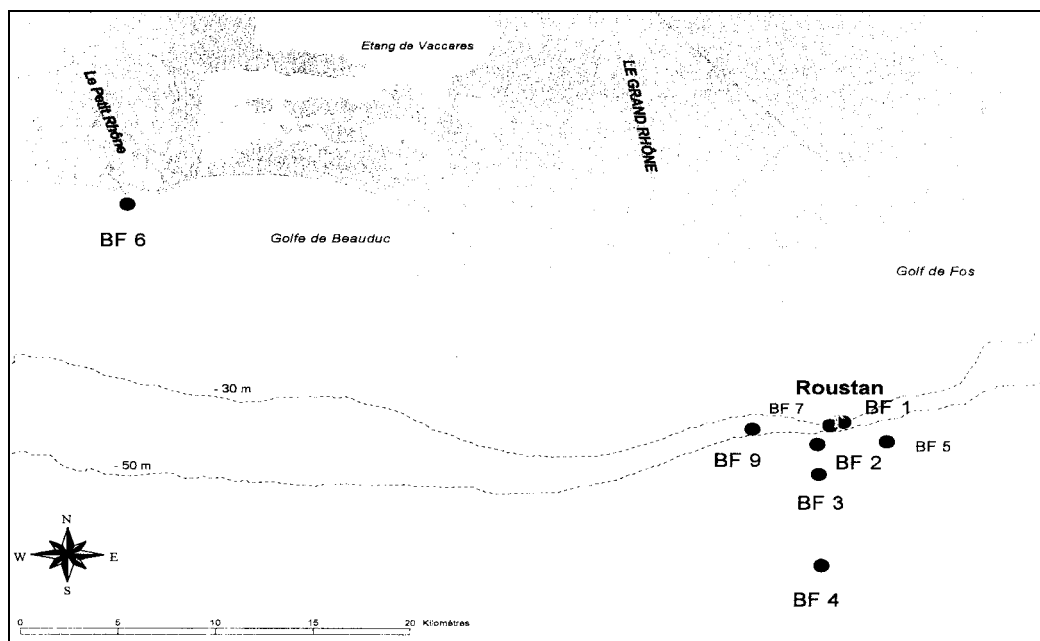
- (1) préciser les facteurs environnementaux responsables de ces échanges : rôle de la salinité, du pH, de la concentration et de la nature biogénique/détritique des matières

Figure IV.3. Estuaire du Rhône : localisation géographique des prélèvements des MES et des matériaux sédimentaires

- (a) Stations de prélèvements de matières en suspension sur le Grand Rhône et en mer au voisinage de l'embouchure durant la mission ARRHO en mars 1994



- (b) Localisation des points de prélèvement des sédiments de surface effectués en septembre 1997 lors de la mission CORAMED



- en suspension, importance des processus d'assimilation du cadmium par le phytoplancton dans le cas de Cd ;
- (2) préciser les facteurs environnementaux responsables de ces échanges : rôle de la salinité, du pH, de la concentration et de la nature biogénique/détritique des matières en suspension, importance des processus d'assimilation du cadmium par le phytoplancton dans le cas de Cd ;
- (3) étudier la cinétique et la réversibilité des processus de sorption ;
- (4) évaluer la fraction particulaire non échangeable de ces éléments dans les estuaires macrotidaux étudiés ;
- (5) évaluer le rôle de la fraction colloïdale dans leur comportement géochimique respectif.

Le tableau IV.1 résume la nature des expériences de marquage spécifiquement conduites dans le cadre des cinq campagnes.

Tableau IV.1. Descriptif des expériences de marquage réalisées à l'occasion des campagnes de terrain (Fr. PEch = fraction particulaire échangeable)

Campagnes	Processus d'adsorption		Estimation des Fr. PEch		Rôle des colloïdes	Evaluation des artefacts
	Cinétique	Etude de réversibilité	Cd	Co		
BIOMET 2			×			
BIOMET 3			×			
MECAGIR	×	×	×		×	×
LOIRE 2	×	×	×	×		×
MARINA 8	×	×	×			×

IV.3.2. Estuaire de la Gironde

Trois campagnes de mesures ont été menées dans l'estuaire de la Gironde et le proche plateau aquitain : les campagnes *BIOMET* 2 et 3 effectuées au début de l'année

1998 à bord du N/O *Thalassa* et la mission *MECAGIR* conduite au second trimestre 1999 à bord du N/O *Thalia*. Celles-ci ont été réalisées dans le cadre du chantier Atlantique du PNEC consacré à l'étude quantitative des flux, du transport, du comportement et du devenir de contaminants métalliques d'origine girondine sur le plateau continental sud Gascogne et de leurs conséquences potentielles sur le bassin conchylicole de Marennes-Oléron. Le cadmium ayant été identifié comme la première source préoccupante d'apports contaminants véhiculés par les eaux girondines jusqu'au plateau continental et aux zones côtières adjacentes, les processus physiques, chimiques et biologiques gouvernant la dynamique de cet élément et son devenir au niveau du plateau aquitain ont fait l'objet d'une étude approfondie.

IV.3.2.1. Campagne MECAGIR

La campagne *MECAGIR* s'est déroulée du 4 au 15 avril 1999 au sein même de l'estuaire de la Gironde dans le but d'étudier les processus physico-chimiques qui régissent la distribution dissous/particulaire de Cd au cours du transit estuarien. L'objectif principal de la campagne était l'acquisition de données permettant de préciser les mécanismes de remise en solution de Cd dans la zone de mélange des eaux de la Gironde en vue de la modélisation de son comportement dans l'estuaire. A cette fin, une vingtaine d'échantillons d'eau a été prélevée par pompage tout le long de l'estuaire en fonction du gradient de salinité. Des aliquotes ont été prélevées, traitées et conditionnés à bord en vue de l'analyse des métaux traces, de la détermination des paramètres explicatifs classiques et de la réalisation des expériences de marquage.

IV.3.2.2. Campagnes BIOMET 2 et 3

Les campagnes *BIOMET 2* et *3* ont eu lieu spécifiquement à l'embouchure de la Gironde et dans la zone du proche plateau continental afin de préciser l'implication des processus biologiques dans le cycle du cadmium. Il s'agissait de déterminer si l'activité phytoplanctonique pouvait avoir une influence importante sur la conservativité du cadmium dissous issu de l'estuaire au cours de son transport sur le plateau depuis l'embouchure de la Gironde et jusqu'à l'entrée dans les Pertuis Charentais. La première

campagne s'est déroulée du 8 au 21 janvier 1998. La seconde a eu lieu du 25 mars au 6 mars. Compte tenu des objectifs, un même schéma d'échantillonnage a été conduit au cours des deux campagnes :

- ☑ échantillonnage de stations destinées à décrire l'extension du panache et le comportement des métaux en surface ;
- ☑ réalisation de profils verticaux (3 à 8 points selon la bathymétrie) destinés à la description de la colonne d'eau et à l'échantillonnage de stations en vue notamment de la mise en place de lignes de production primaire ;
- ☑ réalisation de points fixes sur un demi-cycle de marée afin d'étudier le mélange entre les eaux girondines et les eaux marines à partir des stations prélevées (salinité comprise entre 16 et 30) ;
- ☑ prélèvement d'une demi-douzaine d'échantillons dans le panache de la Charente afin d'étudier l'influence de la Charente sur les eaux du Pertuis d'Antioche.

Parallèlement à l'étude de la chimie des métaux et la mesure des paramètres explicatifs réalisées par l'équipe Ifremer DEL/PC pour la totalité des stations prélevées, la trentaine de stations échantillonnées lors des points fixes réalisés à l'embouchure les 12 et 13 janvier et 27 février ont fait l'objet d'un marquage au ^{109}Cd . Les conditions hydrologiques et la gamme des variables physico-chimiques observées lors des missions *BIOMET* et *MECAGIR* ainsi que celles des campagnes précédemment réalisées dans l'estuaire de la Gironde lors de la première phase du PNEC sont résumées dans le tableau IV.2 (Kraepiel *et al.*, 1997 ; Boutier, communication personnelle). Ce dernier récapitule les campagnes pour lesquelles des expériences de marquage ont été menées et indique les profils dissous et particulaire métalliques disponibles pour notre étude.

IV.3.3. Estuaire de la Seine

Une campagne d'échantillonnage a été menée dans l'estuaire de la Seine en mai 1998. Il s'agit de la campagne *MARINA 8*, mission clôturant une série de 6 campagnes

Tableau IV.2. Caractéristiques des campagnes successives réalisées dans l'estuaire de la Gironde et dans la zone du proche plateau aquitain. Les débits et les concentrations en MES sont exprimés respectivement en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ et en $\text{mg}.\text{L}^{-1}$

Mission	Conditions hydrologiques			Variables physico-chimiques			Expériences réalisées	
	Date	Période	Débit	Salinité	[MES]	pH	Profils D/P	Marquages
PERTUIS	mars 1991	crue	1170				Cd	non
	février 1994	forte crue	3110	0.0 – 32.1	1.0 - 350	8.00	Cd	non
FLUGIR 1	février 1997	crue	1130	0.1 – 35.6	0.5 - 600	7.90 – 8.09	Cd	non
FLUGIR 2	mai 1997			0.3 – 34.4	0.3 - 390	7.85 – 8.05	Cd	non
FLUGIR 3	octobre 1997	étiage	370	0.3 – 35.5	0.4 - 3020	7.90 – 8.02	Cd	non
BIOMET 2	janvier 1998	forte crue	2120	16.2 – 35.6	0.7 - 281	8.05 – 8.20	Cd	^{109}Cd
BIOMET 3	février 1998	faible crue	860	18.0 – 35.6	0.2 - 874	7.84 – 8.04	Cd	^{109}Cd
MECAGIR	avril 1999	crue	1070	0.2 – 34.1	0.1 - 670	7.93 – 8.20	Cd	^{109}Cd , ^{57}Co , ^{134}Cs

réalisées depuis 1991 dans l'estuaire dans le cadre du programme Seine-Aval (missions *MARINA 1, 3, 4, 5, 6 et 7*) (Chiffoleau *et al.*, 1994 ; 1996 ; 1997). L'ensemble de ces campagnes, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.3, avait pour but de décrire le niveau de concentration de certains contaminants (Ni, Pb, Cu, Co, Cd, Hg) et de modéliser le comportement géochimique de Cd. La campagne *MARINA 8* a permis de finaliser l'étude du comportement du cadmium dans l'estuaire, en particulier de préciser le caractère d'irréversibilité de Cd après sorption et d'évaluer la fraction résiduelle du cadmium. A cette fin, vingt et un échantillons d'eau ont été prélevés dans l'estuaire de la Seine du 21 au 27 mai 1998 depuis le navire océanographique *Thalia* entre Poses et la baie de Seine. La Seine était alors en situation d'étiage avec un débit moyen de l'ordre de $200 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Afin de décrire les distributions des contaminants en phase dissoute et particulaire en fonction de la salinité, plusieurs radiales ont été effectuées le long de l'estuaire : une radiale en baie de Seine le 22 mai couvrant la gamme de salinité 27-31, une radiale Le Havre- Honfleur le 23 mai (salinités 20, 22 et 25), deux radiales Honfleur-Tancarville les 25 mai (salinités 4 à 10) et 26 mai (salinités 12 à 18).

IV.3.4. Estuaire de la Loire

Une campagne a été effectuée dans l'estuaire de la Loire à bord du N/O *Gwen Drez* du 18 au 25 juillet 1999. Le débit moyen de la Loire était alors de $240 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Les 19 et 20

Tableau IV.3. Caractéristiques des missions réalisées dans l'estuaire de la Seine dans le cadre du programme Seine-Aval. Les débits et les concentrations en MES sont exprimés respectivement en $m^3.s^{-1}$ et en $mg.L^{-1}$

Mission	Conditions hydrologiques			Variables physico-chimiques			Expériences réalisées	
	Date	Période	Débit	Salinité	[MES]	pH	Profils D/P	Marquages
MARINA 1	mai 1991	étiage	170	0.0 – 33.6	1.0 - 1660	7.35 – 8.43	Cd et Co	non
MARINA 3	novembre 1992	crue	1100	0.0 – 35.0	1.0 - 1660	7.60 – 7.99	Cd et Co	non
MARINA 4	septembre 1994	étiage	300	0.0 – 34.1	0.1 - 1381	7.45 – 8.20	Cd et Co	non
MARINA 5	février 1995	forte crue	1500	0.2 – 34.7	1.2 - 1264	7.60 – 8.40	Cd et Co	non
MARINA 6	juin 1996	étiage prononcé	130	0.0 – 34.0	1.3 - 345	7.90	Cd et Co	non
MARINA 7	mars 1997	faible crue	450	0.2 – 34.4	0.4 - 874	7.81 – 8.13	Cd	^{109}Cd
MARINA 8	mai 1998	crue	1200	0.2 – 34.1	0.1 - 670	7.93 – 8.20	Cd et Co	^{109}Cd , ^{57}Co , ^{134}Cs

juillet ont été consacrés aux prélèvements de 17 échantillons d'eau depuis Nantes jusqu'au large de Saint-Nazaire. Un des objectifs de la campagne étant d'évaluer l'importance de la crème de vase dans la dynamique des métaux au sein de l'estuaire où les phénomènes d'anoxie sont plus poussés qu'en Gironde, des prélèvements d'échantillons de crème de vase ont également été réalisés en deux points de l'estuaire, à hauteur du Pellerin et de Cordemais, les 22 et 24 juillet. Par ailleurs, le 23 juillet, 5 prélèvements de sédiments de surface ont été réalisés dans l'estuaire. Les profils dissous/particulaire mesurés durant la campagne *LOIRE 2* ont permis de compléter les mesures déjà réalisées pour le cadmium à l'occasion d'une campagne effectuée dans l'estuaire de la Loire en mars 1990 durant laquelle 11 stations avaient été échantillonnées (Boutier, communication personnelle).

Tableau IV.4. Caractéristiques des deux campagnes réalisées dans l'estuaire de la Loire. Les débits et les concentrations en MES sont exprimés respectivement en $m^3.s^{-1}$ et en $mg.L^{-1}$

Mission	Conditions hydrologiques			Variables physico-chimiques			Expériences réalisées	
	Date	Période	Débit	Salinité	[MES]	pH	Profils D/P	Marquages
LOIRE 1	mars 1990	crue	680	0.0 – 32.1	1 - 350	8.00	Cd	non
LOIRE 2	juillet 1999	étiage	240	0.1 – 35.6	0.5 - 600	7.90 – 8.09	Cd et Co	^{109}Cd , ^{57}Co , ^{134}Cs

- CHAPITRE V -

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES, APPROCHES
EXPERIMENTALES ET METHODOLOGIQUES**

Ce chapitre présente les techniques analytiques et les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Les méthodes analytiques qui ont permis la caractérisation géochimique des matériels particuliers issus des différents estuaires étudiés sont d'abord décrites. Les éléments majeurs Al, Fe, Mn sont les constituants principaux des phases minérales hôtes des éléments traces que sont les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et les aluminosilicates. L'analyse de ces éléments ainsi que la détermination des teneurs en carbonate de calcium et en carbone organique permettent de proposer une composition minéralogique moyenne des particules représentatives de chaque estuaire. Elles permettent par ailleurs de faire le lien entre l'étude des propriétés physico-chimiques de surface des particules (surface spécifique, densité de sites, propriétés électrochimiques) et celle des teneurs en contaminants (métaux traces et radionucléides) qui s'y associent. L'essentiel de ces analyses (COP, éléments majeurs et métaux traces) a été réalisée par l'équipe DEL/PC de l'Ifremer de Nantes. Les mesures physico-chimiques et les analyses effectuées sur la phase dissoute lors des campagnes de prélèvement et dans les semaines qui ont suivi le retour au laboratoire sont ensuite présentées. La dernière partie est consacrée à la présentation des expérimentations menées au laboratoire en vue de déterminer les propriétés physico-chimiques intrinsèques de surface des particules naturelles et d'évaluer le rôle des principales phases géochimiques dans leur réactivité globale vis-à-vis de Co, Cd et Cs.

V.1. Caractérisation de la phase particulaire

V.1.1. Les éléments majeurs

V.1.1.1. Teneur en CaCO₃

Les contenus en CaCO₃ sont généralement considérés comme reflétant la quantité de composants biogènes (calcite et aragonite) et terrigènes (calcite) présents dans les sédiments. La différenciation de ces deux types de carbonate de calcium n'a pas été effectuée au cours de ce travail. Par conséquent, lorsqu'il nous arrivera par la suite de parler improprement de "calcite", c'est à la totalité du carbonate de calcium entrant dans la composition des particules que nous ferons référence, sans distinction de structure cristallographique. Le plus souvent, on s'efforcera d'employer le terme de "phase carbonatée" par souci d'exactitude.

La détermination de la teneur en carbonate de calcium concerne les fractions fines sédimentaires provenant de l'estuaire de la Seine ainsi que des matériels collectés en grande quantité à l'occasion des campagnes *ARRHO*, *CORAMED*, *SEDIGIR 2* et *LOIRE 2*. (cf. paragraphe IV.2). Les volumes d'eau prélevés le long du gradient de salinité au cours des campagnes d'échantillonnage sont insuffisants pour permettre une mesure du taux de CaCO₃ à partir des matières collectées sur les filtres. Etant donnée la granulométrie du matériel caractérisé (< 90 µm), l'hétérogénéité qui pourrait être introduite par la présence en quantité plus ou moins grande de bioclastes est écartée. La méthode de dosage consiste à mesurer le volume de CO₂ dégagé au cours de l'attaque réalisée à froid par de l'acide chlorhydrique à 50 % sur une quantité connue de particules préalablement rincées à l'eau ultra pure et séchées à l'étuve à 40°C. L'appareil utilisé est un modèle dérivé du calcimètre de Bernard.

V.1.1.2. Teneur en COP

L'analyse se fait selon une méthode mise au point par Cauwet (1975). Le filtre chargé en MES est placé dans une nacelle en aluminium préalablement pyrolysée à 500°C et imbibé avec quelques gouttes d'acide phosphorique H₃PO₄ 2 M puis d'acide chlorhydrique HCl 2 M afin de décarbonater l'aliquote. L'ensemble est laissé à sécher à

basse température (< 40°C) sur une plaque chauffante. Après siccité, la nacelle et le filtre sont froissés pour être introduits dans un creuset réfractaire et passés à l'analyse. Les mesures de COP sont effectuées à l'auto-analyseur CHN Carlo Erba (modèle 1106) qui se compose d'un four à induction où l'échantillon est brûlé à haute température (> 1200°C) dans un courant d'oxygène, et d'un analyseur où le CO₂ est détecté à l'aide d'une mesure de conductibilité thermique dans une cellule à thermistances. La sensibilité de la méthode est de l'ordre de 200 µgC avec une précision de 2 % sur toute l'échelle (Cauwet, 1985 ; Naudin *et al.*, 1992).

La préparation et l'analyse de la *quasi* totalité des échantillons dont les données en COP figurent dans ce manuscrit ont été réalisées par Isabelle Truquet. Celles-ci concernent les matières en suspension recueillies après filtration durant les diverses campagnes de prélèvement effectuées dans les estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône ainsi que des échantillons de crème de vase de Gironde. Les fractions fines des estuaires de la Seine et de la Loire, de même que les échantillons rhodaniens (MES et sédiments), n'ont pas fait l'objet d'une mesure directe par combustion à haute température après décarbonatation. Les pourcentages massiques en COP déterminés pour ces substrats correspondent aux fractions organiques pondérales estimées par perte au feu après calcination à 480°C et en supposant un rapport MOP/COP = 2 (Etcheber, 1983 ; Span, 1984).

V.1.1.3. Teneur en aluminium, fer et manganèse

L'analyse de ces éléments a été effectuée après minéralisation totale des matières en suspension par un mélange (HNO₃, HF, HCl) suivant la méthode décrite par Loring et Rantala (1990). La réalisation de l'attaque et des analyses dans des conditions ultra-propres (travail en salle blanche sous atmosphère contrôlée, matériel soigneusement lavé au détergent puis à l'acide nitrique, utilisation de réactifs de grande pureté) permettent de minimiser les problèmes de contamination. Les concentrations en Al, Fe et Mn sont ensuite déterminées au spectrophotomètre d'absorption atomique avec ou sans flamme. La qualité des résultats est assurée par la réalisation de blancs dans les mêmes conditions et l'utilisation systématique de standards de référence. L'ensemble des analyses a été réalisé par Dominique Auger et Emmanuelle Chartier.

V.1.2. Les métaux traces : cas de Cd et Co

Les concentrations en Cd et Co dans la phase particulaire sont respectivement mesurées en absorption atomique à four graphite et en absorption atomique avec flamme après attaque par le mélange d'acides forts mentionné au paragraphe précédent. Les précautions prises lors de la minéralisation et de l'analyse des éléments majeurs restent valables. Là aussi, des blancs ainsi que des échantillons sédimentaires de référence sont systématiquement utilisés afin de valider la méthode d'extraction totale des métaux et les techniques analytiques.

V.2. Analyses sur la phase dissoute

V.2.1. Les mesures effectuées à bord

V.2.1.1. La salinité et le pH

La salinité des échantillons est mesurée en continu grâce soit au thermosalinomètre du bord si le bateau en est équipé, soit d'un conductimètre alimenté en permanence par l'eau acheminée dans le conteneur-laboratoire de qualité "salle blanche" embarqué à l'aide d'un système de pompage entièrement téfloné. Le prélèvement étant effectué de manière continue, et la salinité pouvant varier quelque peu entre le début et la fin du prélèvement, l'ensemble des bidons d'eau prélevés pour chaque station est homogénéisé et la salinité précise finale est déterminée de retour au laboratoire, par conductimétrie et/ou mesure de la chlorosité par argentimétrie (Aminot, 1998).

Pour chaque station, le pH des échantillons (eau et MES) est mesuré aussitôt le prélèvement effectué, à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode combinée. L'appareil est étalonné à partir de solutions tampons commerciales dont les valeurs de pH encadrent la valeur généralement observée pour de l'eau de mer (pH = 6,87 et 9,20).

V.2.1.2. La concentration en matières en suspension

La charge particulaire de chaque échantillon est déterminée par pesée à sec des filtres Nucléopore PC 0,4 µm après filtration du volume d'eau nécessaire à la saturation du filtre. Après filtration, les filtres sont rincés à l'eau ultra pure de façon à éliminer les effets

de sel pouvant interférer de façon d'autant plus importante dans l'estimation de la concentration en matières que la salinité de l'échantillon est élevée. Les filtres sont conservés au froid (4°C) pendant toute la mission. Dès le retour au laboratoire, ils sont séchés à l'étuve à 40°C pendant 2 jours puis placés au dessiccateur jusqu'à poids constant.

V.2.2. Dosage en laboratoire des métaux dissous

Etant donnés les niveaux de concentration très faibles rencontrés dans les eaux estuariennes, les teneurs en métaux (Fe, Mn, Cd, Co) en phase dissoute sont dosées par absorption atomique à four graphite après préconcentration par extraction liquide/liquide, suivant la procédure décrite par Danielsson *et al.* (1982). L'ensemble des dosages dissous des métaux traces a été réalisé par Emmanuelle Chartier et Dominique Auger.

V.3. Propriétés physico-chimiques de surface des particules

V.3.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique (*Sspé*) d'un solide est une caractéristique physique essentielle de son état de surface. Elle correspond à la surface disponible par unité de masse de solide pour l'adsorption de solutés. C'est une des caractéristiques physico-chimiques qui conditionne la sorption des contaminants. La connaissance de cette grandeur est donc primordiale dans le cadre de notre étude. C'est de plus un paramètre indispensable à la détermination des constantes d'acidité et des constantes de complexation de surface des particules. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Le choix en faveur de l'une ou l'autre est fonction de la morphologie et de la nature minéralogique du support à caractériser. Dans le cas d'un échantillon constitué de particules uniformes et parfaitement sphériques, la surface spécifique est directement reliée à la densité ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) de l'échantillon et au diamètre d (cm) des particules :

$$S_{spé} = \frac{6 \cdot 10^{-4}}{\rho \times d} \quad (\text{V.1})$$

Dans le cas de certains aluminosilicates dont la composition chimique et la structure cristallographique sont parfaitement connues (exemple de la montmorillonite), la

détermination de la surface spécifique peut se faire à partir de la caractérisation cristallographique du minéral par analyse de diffraction des rayons X. Ces deux méthodes physiques de détermination sont néanmoins d'un usage très limité puisqu'elles ne peuvent s'appliquer qu'à un type précis de solides présentant une grande homogénéité et une géométrie connue. C'est pourquoi, pour de nombreux substrats, et en particulier dans le cas des particules naturelles constituées de matériel hétérogène complexe le plus souvent amorphe, on a recours à un mode de détermination basée sur la mesure de la quantité d'un gaz non polaire adsorbé à la surface du solide : il s'agit de la méthode BET selon les initiales du nom de ses auteurs : Brunauer, Emmet et Teller (Brunauer *et al.*, 1938). L'hypothèse principale de cette technique est l'adsorption multicouche avec, pour chacune d'elles, un équilibre obéissant à la théorie de Langmuir. Le gaz le plus couramment utilisé est l'azote ; l'isotherme d'adsorption est alors réalisée à -196°C . Néanmoins, il arrive que d'autres gaz soient utilisés lorsque de telles conditions de température sont à l'origine d'une mauvaise détermination de la surface spécifique, suite à une rétraction des pores du solide par exemple. Cela a été observé lors de la caractérisation de résidus lignocellulosiques naturels pour lesquels la saturation de la surface par la vapeur d'eau a été préférée (Dumont-Ravat, 1998). Parfois, ce sont les conditions sèches de détermination propres à la méthode qui sont remises en cause, le solide pouvant présenter une surface spécifique différente de celle des particules en suspension dans une solution aqueuse (Stumm, 1987). Pour cette raison, certains auteurs préconisent une détermination par voie humide. D'autres auteurs remettent en cause l'évaluation de la surface spécifique par adsorption d'azote en raison de la microporosité présentée par le solide. Cela a été évoqué par Murray et Quirk (1990) à propos de la caractérisation de minéraux argileux et d'échantillons de sols riches en aluminosilicates. D'après eux, l'adsorption extrêmement lente de la phase gazeuse favoriserait la rétention des molécules organiques à l'intérieur de la région interlamellaire des argiles ou par les pores situés plus en profondeur dans la matrice particulaire plutôt que l'adsorption. C'est pourquoi, ces derniers ont eu recours à des méthodes empiriques plus adaptées à ce genre de substrats, basées sur la rétention de composés organiques polaires dont l'éthylène glycol est le plus représentatif. Il n'existe donc pas de méthode standard type de détermination de la surface spécifique d'un solide. Il convient d'opter pour la technique qui semble la mieux adaptée à la structure et aux caractéristiques minéralogiques du solide à caractériser.

Plusieurs études menées directement sur des matières en suspension issues des estuaires de la Loire et de la Gironde ont montré que la surface spécifique de ces particules estuariennes semblait significativement contrôlée par les revêtements d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et de matière organique présents à leur surface (Martin *et al.*, 1986 ; Titley *et al.*, 1987 ; Mouchel, 1988). Ces composés étant connus pour être impliqués dans des réactions de complexation de surface, nous avons choisi de déterminer la surface spécifique des matériels particuliers considérés dans ce travail selon la méthode BET à partir d'adsorption d'azote. Les analyses ont été réalisées par la société Coultronics sur analyseur SA 3100 avec une précision de 2 %.

V.3.2. Mise en œuvre des titrages acido-basiques

Des titrages potentiométriques ont été entrepris au cours de ce travail dans le but de déterminer la concentration totale des sites particuliers de surface susceptibles de participer à des réactions de complexation de surface et les constantes d'acidité intrinsèques moyennes associées. La connaissance de ces paramètres est indispensable au développement des modèles chimiques de complexation de surface capables de simuler le comportement estuarien de certains contaminants.

V.3.2.1. Réalisation des titrages

Deux suspensions S_1 et S_2 sont préparées à partir de 50 ou 100 mg de particules sèches introduites par pesée dans un flacon en polyéthylène. 50 mL d'une solution de NaCl 0,1 M sont ajoutés afin de fixer la force ionique. Ces suspensions sont placées sous agitation constante pendant 4 heures, temps nécessaire à l'hydratation de la surface des particules. La suspension S_2 servira à la réalisation d'un blanc de titrage.

Les titrages des suspensions et des blancs sont réalisés à 25°C sous atmosphère de la salle à l'aide d'un titrimètre automatique ORION 950 équipé d'une électrode de verre combinée adaptée à la mesure des pH en milieu hétérogène. L'étalonnage de l'électrode est réalisé avant et après chaque titrage. L'erreur absolue sur la mesure du pH est de 0,03 unité pH. Après équilibrage de S_1 et de S_2 , une quantité connue d'acide chlorhydrique HCl 0,1 M est ajouté à la suspension S_1 maintenue sous agitation de façon à amener le pH de

l'échantillon à la valeur 3,5. La base NaOH à 0,01 M est ensuite additionnée par faibles incréments (0,2 mL) jusqu'à ce que le pH de l'échantillon atteigne la valeur 10,5. L'intervalle de temps respecté entre l'ajout de deux aliquotes successives de réactif titrant varie de 2 à 5 minutes selon les cinétiques de déprotonation définies préalablement pour les différents matériels estuariens. Dans ces conditions, la durée totale du titrage n'excède pas 1 heure et demie, ce qui permet de s'affranchir, en plus de l'utilisation du blanc, des problèmes engendrés par la dissolution du solide, ou du moins, de les minimiser. Le titrage du blanc est effectué dans les mêmes conditions à partir de la solution obtenue après filtration de la suspension S_2 et après addition d'un volume de HCl identique à celui qui a été ajouté à la suspension S_1 .

Tous les réactifs utilisés pour la réalisation des titrages sont de qualité analytique. L'eau utilisée pour la préparation des solutions titrantes et de l'électrolyte de fond est de qualité ultra pure (eau MilliQ, système de production MilliporeTM, résistivité égale à 18,2 M Ω .cm). La verrerie (fioles, béchers, système de filtration, ...) est lavée au détergent et rincée à l'eau MilliQ. Après lavage, le système de filtration utilisé fait l'objet d'une étape de calcination pendant 4 heures à 400°C. Tous les ustensiles et flacons en plastique (spatules, pots dans lesquels sont préparées les suspensions, embouts de micropipette,...) sont mis à tremper dans une solution détergente pendant une journée. Après rinçage à l'eau MilliQ, ils sont placés dans un bain d'acide nitrique à 10 % pendant 2 jours, puis rincés abondamment à l'eau MilliQ. Le séchage de la vaisselle s'effectue sous plastique en polyéthylène dans une étuve à 40°C. La solution d'acide utilisée est une solution commerciale d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Avant utilisation, la solution titrante NaOH est saturée en azote afin de prévenir sa carbonatation. Comme les solutions tampons, elle est renouvelée chaque semaine. Son titre exact est déterminé par titrage à l'aide de la solution d'acide.

V.3.2.2. Nécessité d'un traitement préalable des particules

La détermination des propriétés de surface de phases parfaitement définies (oxydes, hydroxydes métalliques, argiles) par potentiométrie nécessite généralement une phase de purification du solide préalablement à la réalisation de titrages (Marmier, 1994). Cette étape consiste le plus souvent en des lavages successifs du substrat dans des milieux divers

selon le mode de préparation du solide (solutions acidifiées, solutions basiques, solutions diluées de H₂O₂, solvants organiques tels que CH₂Cl₂, ...), toujours réalisés dans des conditions douces. Ces lavages visent à éliminer les impuretés métalliques, les formes amorphes, ou encore les résidus organiques, pouvant passer en solution au cours du titrage et occasionner ainsi des artefacts.

Etant donné leur caractère majoritairement amorphe, cette nécessité de purification préalable des particules issues du milieu naturel apparaît moins cruciale. D'ailleurs, un autre phénomène occasionnant un artefact majeur rédhibitoire à la mise en œuvre des titrages potentiométriques relègue ces considérations au second plan. Il s'agit de la dissolution de la phase carbonatée des particules contrôlée par un certain nombre de réactions se déroulant à l'interface solution/solide dans lesquelles des protons sont consommés (Plummer *et al.*, 1978 ; Sjöberg et Rickard, 1984). Ce phénomène de dissolution bien connu des phases carbonatées en phase aqueuse rend difficile l'étude des propriétés de surface de la plupart des carbonates (van Cappellen *et al.*, 1993). L'utilisation des techniques usuelles des titrages potentiométriques devenant particulièrement délicate, Charlet *et al.* (1990) ont été amenés à mettre au point une technique de titration rapide, qui grâce à une minimisation des effets des réactions de dissolution, permet aux réactions de surface d'atteindre l'équilibre. Ces auteurs ont ainsi pu étudier les propriétés de surface de la rhodocrosite (MnCO₃) et de la sidérite (FeCO₃), mais pas celles de la calcite qui présente une cinétique de dissolution en milieu acide trop rapide. Compte tenu de ces considérations, comme préconisé par Gulmini *et al.* (1996), nous avons procédé à une décarbonatation totale des particules préalablement à la réalisation de titrages. Cependant, au milieu chlorhydrique utilisé par ces derniers, nous avons préféré des conditions de décarbonatation plus douces (solution acétique, pH ≈ 4,5) afin de minimiser l'extraction d'autres phases minérales potentiellement labiles au contact prolongé de cette solution (oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, matière organique).

V.3.2.3. Détermination des conditions de mise en œuvre

Tous les titrages doivent être réalisés à température constante sur des suspensions initialement à l'équilibre. Quant aux mesures potentiométriques entre chaque ajout de réactif titrant, elles doivent être réalisées lorsque la stabilisation de la valeur de pH est

atteinte, c'est-à-dire une fois que le système est de nouveau à l'équilibre. Nous avons donc été amenés à déterminer le temps de contact solide/solution nécessaire à l'hydratation de la surface des matériels particuliers étudiés et à évaluer leur cinétique de déprotonation.

L'évaluation de la cinétique d'hydratation d'un solide, c'est-à-dire le temps nécessaire à la formation des sites réactionnels de surface, se fait en réalisant des titrages acido-basiques de suspensions préparées à partir de la même quantité de solide en solution dans le sel de fond après différents temps de contact solide/solution. L'équilibre est atteint lorsque deux titrages consécutifs sont identiques, c'est-à-dire que les courbes $pH = f(C_A - C_B)$ sont superposables (Marmier, 1994 ; Dumont-Ravat, 1998). Lors de la caractérisation des particules naturelles, les échanges de protons entre la solution et la surface semblent bien souvent nécessiter des temps d'équilibrage relativement longs entre chaque ajout de réactif. En réalité, les variations de pH mesurées ne résultent pas seulement de la fixation des protons sur les sites disponibles de surface que l'on cherche à estimer, mais également de la diffusion des ions H^+ à l'intérieur des particules, en liaison avec leur porosité et l'hétérogénéité de leur structure (Brassard *et al.*, 1996). Il convient alors de réduire les phénomènes de diffusion en imposant un certain nombre de contraintes lors de la réalisation des titrages de tels substrats, notamment en respectant un intervalle de temps entre deux ajouts de réactif tel qu'à la fin de cet intervalle les valeurs de pH ne varient pas plus de 0,01 unité pH pour 4 secondes (Brassard *et al.*, 1996).

Dans le cas des particules traitées dans ce travail, nous avons pu établir un temps d'hydratation relativement rapide de l'ensemble des surfaces, puisque l'équilibrage des suspensions a été atteint au bout de quelques heures seulement. Quant à la cinétique de déprotonation, nous avons constaté une stabilisation rapide du pH (< 2 minutes) après ajout de soude aux suspensions préparées à partir des particules issues des estuaires de la Gironde et de la Loire. Dans les cas des suspensions préparées à partir des particules provenant des estuaires de la Seine et du Rhône, 2 cinétiques de déprotonation ont pu être mises en évidence dans la gamme de pH couverte : une rapide, inférieure à 2 minutes pour les $pH < 6$; une seconde, plus lente nécessitant un temps de stabilisation de l'ordre de 5 minutes pour les pH supérieurs. Ces observations traduisent la présence de deux types de sites de surface différents que nous avons été amenés à attribuer à la phase organique sur la base de plusieurs critères (cf. chapitre VII).

V.3.2.4. Nécessité d'un blanc

Parallèlement au titrage de la suspension S_1 , nous procédons dans des conditions expérimentales identiques au titrage de la solution obtenue après filtration à $0,4 \mu\text{m}$ de la seconde suspension S_2 .

Les titrages de ces suspensions filtrées constituent des blancs dont la réalisation vise à s'affranchir de différents artefacts et des éventuelles actions du milieu extérieur sur le système étudié : adsorption sur la paroi des flacons, présence de traces d'acide dans le sel de fond ou de toute autre impureté dissoute, carbonatation de la solution titrante, influence de la solubilisation du CO_2 sur les mesures de pH, dérive de l'électrode au cours du titrage. Ceci permet également de s'affranchir des éventuelles réactions engendrées par la dissolution du solide (hydrolyse des cations métalliques provenant de cette dissolution, précipitation sous formes d'hydroxydes de ces mêmes cations dans la gamme des pH basiques). Ces blancs permettent de soustraire à la quantité totale du titrant ajouté, la fraction consommée par l'ensemble des processus parasites, pour ne garder que la quantité du titrant réellement consommée par le solide par le biais des seules réactions acido-basiques de surface.

V.3.2.5. Exploitation des résultats

Les données expérimentales obtenues au cours des titrages sont exploitées de deux manières. Les courbes de saturation par les ions H^+ et les ions OH^- relatives à chaque substrat sont d'abord tracées de façon à évaluer expérimentalement la concentration en sites actifs de surface. Les courbes rendant compte de l'évolution de la densité de charge protonique des solides en fonction du pH sont établies dans un second temps. Les enseignements déduits de ces courbes sont utilisés pour modéliser le comportement acido-basique des substrats à l'aide du code de calcul FITEQL (Westall, 1982).

i) Courbes de saturation

Les courbes de saturation $[\text{H}^+]_{\text{versés}} = f([\text{H}^+]_{\text{restants}})$ et $[\text{OH}^-]_{\text{versés}} = f([\text{OH}^-]_{\text{restants}})$ sont tracées à partir des données $C_A - C_B = f(\text{pH})$ relatives aux titrages du blanc et de la suspension. Les concentrations en H^+ libres (ou restants) sont calculées à partir des valeurs

de pH ($[H^+]_{libres} = 10^{-pH}$) ; celles en OH^- sont extrapolées à partir des valeurs de pH et du produit ionique pK_e de l'eau selon : $[OH^-]_{restants} = 10^{(-pK_e+pH)}$. Le pK_e est pris égal à 13,8 en rapport avec la force ionique et la nature du milieu de préparation des suspensions. Les écarts entre les courbes de saturation de la suspension et du blanc correspondent aux concentrations en ions H^+ et en ions OH^- consommés à saturation par réaction acido-basique de surface, ce qui permet une estimation du nombre des sites de complexation.

ii) Densité de charge protonique de surface

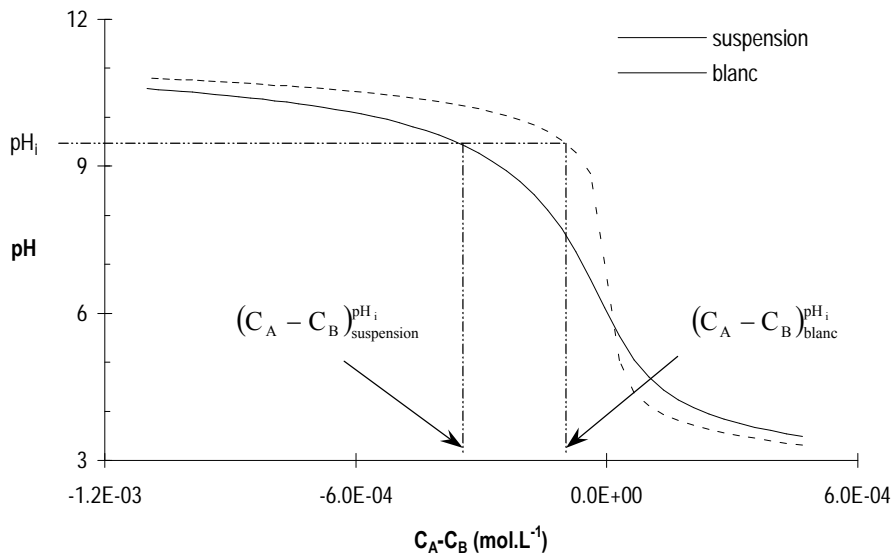
Pour une valeur de pH donnée (pH_i), la densité de charge protonique de surface σ_H des substrats est calculée à partir des données du titrage de la suspension et par différence par rapport aux données relatives au blanc en utilisant la relation V.2. $(C_A - C_B)_{suspension}^{pH_i}$ et $(C_A - C_B)_{blanc}^{pH_i}$ correspondent à la différence entre la concentration d'acide et la concentration de base qu'il a fallu ajouter pour atteindre la valeur pH_i dans la suspension et dans le blanc. Ces valeurs sont extrapolées à partir des courbes de titrage comme indiqué à la figure V.1. Le tracé de l'évolution de la charge protonique nette de surface en fonction du pH permet de compléter les enseignements obtenus à partir des courbes de saturation.

$$\sigma_H = \frac{1}{A \times Sspé} \left((C_A - C_B)_{suspension}^{pH_i} - (C_A - C_B)_{blanc}^{pH_i} \right) \quad (V.2)$$

iii) Modélisation des propriétés acido-basiques

Le comportement acido-basique de surface des particules estuariennes mis en évidence par les titrages potentiométriques est modélisé selon la théorie de la complexation de surface à partir de la version 3.2 du code de calcul FITEQL en mode DLM. Ce concept largement utilisé pour décrire le comportement de surfaces minérales ou celui des substances humiques (de Wit *et al.*, 1990 ; van Cappellen *et al.*, 1993 ; Marmier, 1994 ; Benyahya, 1996 ; Dumont-Ravat, 1998) a été appliqué avec succès pour rendre compte des caractéristiques intrinsèques de surface des substrats issus du milieu naturel (Gulmini *et al.*, 1996 ; Wang *et al.*, 1997a).

Figure V.1. Extrapolation réalisée à partir des données des titrages potentiométriques en vue du calcul de la densité de charge protonique de surface des matériels estuariens étudiés



La version 3.2 est particulièrement adaptée à la résolution des problèmes à l'interface solution/solide. Celle-ci inclut en effet les différents modèles de complexation de surface couramment utilisés pour décrire l'état de charge de surface des solides en fonction de la composition du milieu (pH, force ionique, nature de l'électrolyte) et des réactions acide-base ou les réactions d'adsorption se déroulant à l'interface (cf. paragraphe III.1.2.1). Notre choix de recourir au DLM pour déterminer les densités de sites actifs et les constantes d'acidité des matériels estuariens a été motivé par sa simplicité d'utilisation par rapport à la moindre souplesse et facilité de mise en œuvre des autres modèles. Le modèle à capacité constante nécessite de connaître la valeur de la capacitance à la force ionique de l'étude. Or, ce paramètre est difficile à évaluer expérimentalement et les valeurs qui figurent dans la littérature peuvent être assez différentes. De plus, il ne permet pas de prendre en compte l'effet de la force ionique, celui-ci n'étant utilisable qu'à force ionique élevée et/ou aux faibles valeurs de potentiel surfacique. En ce qui concerne le modèle de Stern ou le TLM, même s'ils décrivent avec précision la structure de l'interface solution/solide, ces derniers font intervenir un nombre important de paramètres ajustables,

notamment les capacitances, ce qui les rend moins crédibles car ils offrent un grand degré de liberté lors de l'ajustement des données expérimentales. Ceci explique qu'ils ont été souvent décriés. Par ailleurs compte tenu de la complexité naturelle des solides étudiés ici, il ne paraît pas raisonnable d'avoir recours à ces modèles compliqués. Par rapport au CCM, le DLM ne nécessite pas l'introduction de valeurs arbitraires de capacitance, puisque celle-ci est calculée à partir de la force ionique de la solution. Par conséquent, la densité de sites de surface et les constantes d'acidité constituent les seuls paramètres à ajuster.

La méthode d'ajustement du code de calcul FITEQL est succinctement décrite dans ce qui suit. Pour des précisions supplémentaires, le lecteur pourra se référer aux rapports techniques dans lesquels les différents modes d'utilisation possibles sont détaillés (Westall, 1982 ; Herbelin et Westall, 1996). La procédure d'optimisation du code repose sur la méthode des moindres carrés en prenant en compte les variations de la spéciation du système étudié. La détermination d'un paramètre est effectuée par un calcul itératif classique utilisant la méthode de Newton-Raphson afin de résoudre les systèmes d'équations non linéaires en partant d'une valeur non nulle quelconque introduite initialement dans le code pour le paramètre à déterminer.

La première étape de la procédure consiste à définir toutes les espèces i , c'est-à-dire toutes les entités chimiques, qui sont à considérer dans le problème. Parmi ces espèces figure une série de composants j à partir desquels chacune des espèces i du système peut être décrite comme le produit d'une réaction mettant en jeu ces composants comme seuls réactifs. Aucun des composants ne peut être décrit par ailleurs comme le produit d'une réaction impliquant seulement les autres composants. La loi d'action de masse et la conservation de la matière sont ensuite traduites sous forme d'équations. Ainsi pour un système constitué de n composants et m espèces, on a :

$$C_i = K_i \prod_{j=1}^n X_j^{a(i,j)} \quad \text{pour } i = 1 \text{ à } m \quad (\text{V.3})$$

$$Y_j = \sum_{i=1}^m a(i,j)C_i - T_j \quad \text{pour } j = 1 \text{ à } n \quad (\text{V.4})$$

avec C_i : concentration du complexe i de stœchiométrie $X_{1 a(i,1)} \dots X_{n a(i,n)}$;
 K_i : constante de stabilité du complexe i ;
 X_j : concentration libre du composant j ;
 $a(i, j)$: coefficient stœchiométrique du composant j dans l'espèce i ;
 T_j : concentration totale analytique expérimentale du composant j ;
 Y_j : résidu du bilan de masse, c'est-à-dire la différence entre la concentration totale analytique du composant j calculée par le modèle et la concentration totale analytique expérimentale.

Les composants du système peuvent être classés en trois groupes selon que seule la concentration libre X_j du composant soit connue, que seule la concentration totale T_j soit disponible ou que les deux soient connues : groupe I (composants pour lequel T_j est connu) ; groupe II (composants pour lesquels T_j et X_j sont connus : c'est le cas des ions H^+ au cours d'un titrage potentiométrique ; groupe III (composants pour lesquels seulement X_j est connue).

Une fois le problème à résoudre parfaitement défini, le code de calcul minimise, pour chaque point expérimental p , la somme pondérée du carré des résidus Y_j'' pour tous les composants du groupe II, ceci pour une série de valeurs K_i :

$$WSOS = \sum_{n_p} \sum_j^{n_{II}} \left[\frac{Y_j''(p)}{S_{Y_{II}}(p)} \right]^2 \quad (V.5)$$

où n_p est le nombre de points expérimentaux, n_{II} est le nombre de composants de groupe II et $S_{Y_{II}}(p)$ représente l'erreur calculée pour $Y_j''(p)$ à partir des erreurs estimées dans la mesure expérimentale de $T_{I,II}$ et $X_{II,III}$.

La solution du problème correspond au minimum de la somme des carrés de tous les résidus. La qualité de l'ajustement est donnée par un paramètre, noté F , qui est la somme pondérée des carrés des résidus $Y_j''(p)$ divisée par le degré de liberté du système :

$$F = \frac{WSOS}{DF} = \frac{\sum_{n_p} \sum_j^{n_{II}} [Y_j^{II}(p)/S_Y(p)]^2}{n_p - n_{II} - n_u} \quad (V.6)$$

où n_u représente le nombre de paramètres à déterminer. La qualité de l'ajustement des données expérimentales est d'autant plus grande que la valeur de F est voisine de 1. La valeur de F dépend évidemment de l'estimation des erreurs expérimentales. Selon Westall (1982), des valeurs de F comprises entre 0,1 et 20 attestent d'une qualité d'ajustement des données expérimentales acceptable.

Dans le cadre concret de cette étude, les paramètres suivants sont introduits dans le code :

- ☑ la surface spécifique $S_{spé}$ du solide ;
- ☑ la concentration A du solide en suspension ;
- ☑ la force ionique I en chaque point imposée par la concentration de l'électrolyte ;
- ☑ le produit ionique de l'eau K_e ;
- ☑ la concentration en sites actifs de surface $[≡SOH]$ estimée expérimentalement ;
- ☑ la concentration totale en protons ajoutée T_H également désignée par $tot[H^+]$;
- ☑ la concentration en protons libres X_H .

Les couples expérimentaux (X_H, T_H) relatifs aux titrages acido-basiques constituent les données des fichiers d'entrée du code à partir desquels les calculs sont effectués. T_H s'exprime en chaque point de la courbe de titrage comme la somme de la concentration de H^+ fixée à la surface du solide et à la concentration libre de H^+ en solution :

$$T_H = \Gamma_H - \Gamma_{OH} + [H^+] - [OH^-] \quad (V.7)$$

Γ_H et Γ_{OH} correspondent aux concentrations surfaciques des ions H^+ et des ions OH^- fixés à la surface des particules de la suspension, la différence des deux, $(\Gamma_H - \Gamma_{OH})$, étant égale à la charge protonique nette de surface du solide (exprimée en M) déterminée expérimentalement par différence entre la courbe de titrage de la suspension et celle

obtenue pour le blanc comme décrit au paragraphe précédent. En ce qui concerne les valeurs X_H , elles sont calculées en chaque point de la courbe de titrage à partir de la mesure du pH.

V.3.3. Mesure de la capacité d'échange cationique

Comme nous venons de le voir, l'estimation de la concentration des sites de sorption des particules naturelles peut être obtenue par une approche potentiométrique. Néanmoins, l'application de cette méthode nécessite de réaliser une décarbonatation des particules préalablement aux mesures. Par ailleurs, celle-ci rend compte essentiellement des sites susceptibles d'intervenir dans les processus de complexation de surface. Or, certains contaminants comme le cobalt et plus encore le césium, peuvent s'adsorber de manière plus ou moins importante sur les particules par le biais de réactions d'échange ionique. Il apparaissait donc nécessaire de pouvoir estimer la concentration de sites de sorption susceptibles d'être impliqués dans ce type de processus. A cette fin, nous avons mis en œuvre une seconde approche ne nécessitant pas de traitement préalable des échantillons et basée sur la mesure de la capacité d'échange cationique des particules.

V.3.3.1. Principe et choix de la méthode

La détermination de la capacité d'échange cationique (*CEC*) d'un solide repose sur le déplacement d'une espèce cationique C_1 saturant initialement les sites du solide par une seconde espèce cationique C_2 . La mesure de la quantité de cations C_1 ainsi déplacés permet d'estimer la capacité d'échange cationique totale du substrat. L'index de saturation aux ions ammonium (*ISA*) est une méthode couramment employée qui repose sur un échange sodium/ammonium. Initialement développée dans le cadre de l'étude des sols, son protocole a été adapté à la mesure de la concentration des sites d'échange de particules issues des milieux d'eau douce (Busenberg et Clemency, 1973) et estuariens (Mouchel, 1988 ; Garnier *et al.*, 1991, 1993 ; Sioud, 1994). Les *ISA* constituent donc une caractéristique de référence. La méthode consiste à saturer le matériel particulaire par les ions NH_4^+ en le maintenant dans un milieu de composition et de pH appropriés. La mesure de la concentration des espèces cationiques fixées au terme du contact prolongé des

particules avec ce milieu, ramenée à la quantité de solide étudié, permet d'estimer la quantité des sites échangeurs de cations.

Le protocole appliqué dans le cadre de ce travail est celui décrit par Mouchel (1988). 200 ou 400 mg de MES ou de fraction fine sédimentaire sont mis en suspension dans 30 mL d'une solution d'acétate d'ammonium $\text{NH}_4^+\text{CH}_3\text{COO}^-$ 1 M pendant 16 heures. Après centrifugation, le culot est repris par 30 mL d'une solution de chlorure d'ammonium NH_4^+Cl^- 1 M pendant 2 heures. Le maintien des particules dans ces milieux de $\text{pH} = 7$ permet leur saturation en ions ammonium. Celles-ci sont ensuite rincées avec 30 mL d'isopropanol pendant 2 heures de façon à éliminer les ions NH_4^+ contenus dans les eaux interstitielles puis mises à séchées à l'étuve pendant 12 heures après centrifugation et élimination du surnageant. Elles sont alors remises en suspension dans une solution de soude NaOH 0,01 M de façon à déplacer les ions ammonium fixés sur les particules. Les conditions basiques sont propices au déplacement total des ions ammonium par les ions Na^+ . La suspension est centrifugée une dernière fois et la concentration en ions NH_4^+ dans le surnageant est finalement mesurée par spectrophotométrie visible. Dans ces conditions, la reproductibilité de la méthode appliquée à nos échantillons est acceptable puisque la variation relative moyenne des mesures est de l'ordre de 9 %. Ces erreurs relatives sont de l'ordre de la précision expérimentale de 5 % indiquée par Garnier *et al.* (1990).

V.3.3.2. Limites et artefacts

Les mesures de capacité d'échange cationique posent peu de difficulté de mise en œuvre. Néanmoins comme toute approche basée sur une acquisition opérationnelle de paramètres, elle peut présenter des artefacts. L'une des principales sources d'artefacts est associée à l'étape de rinçage des particules après leur saturation en ions NH_4^+ . Celle-ci survient pour toutes les méthodes de détermination basées sur la fixation de molécules sur des solides en milieu aqueux. Cette phase de rinçage est généralement effectuée à partir de solvants organiques, le plus couramment des alcools. Cependant, les alcools présentent une forte affinité pour les substances organiques pouvant conduire dans le cas des particules naturelles, à une dissolution plus ou moins importante de la matière organique particulaire. D'après Peech *et al.* (1962), l'utilisation de l'isopropanol permet de minimiser

l'élimination de la fraction organique. Il n'en demeure pas moins qu'une faible proportion de la phase organique est susceptible d'être solubilisée, notamment dans le cas des particules présentant des teneurs élevées en MOP. Dans ce cas, les mesures de *CEC* risquent de donner des valeurs par défaut. L'autre risque de sous-estimation des potentialités d'échange des substrats estuariens réside dans le comportement particulier de l'ion ammonium. En effet, il est susceptible de se fixer d'une façon irréversible au bord et à l'intérieur des feuillettes des minéraux argileux (Malher, 1985), par conséquent de ne pas être totalement déplacé par les ions sodium et ainsi d'entraîner une minimisation des *CEC* mesurées en présence d'aluminosilicates.

V.4. Extractions chimiques partielles

Au cours de ce travail, les matériels particuliers issus des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône ont été soumis à un certain nombre d'extractions chimiques de manière à évaluer et comparer de manière indirecte le rôle des différentes fractions géochimiques dans leur réactivité de surface et leur capacité à fixer les éléments étudiés.

Les protocoles d'attaque mis en œuvre sont inspirés des procédures d'extractions séquentielles habituellement employées par les géochimistes pour étudier le fractionnement chimique des éléments métalliques et des radioisotopes en phase solide et déterminer les phases constitutives particulières auxquelles ils vont préférentiellement s'associer. Les contaminants étant soumis aux mêmes processus physiques, chimiques et biologiques que leur support, la connaissance de leur affinité pour les constituants majeurs des particules naturelles permet une meilleure compréhension des mécanismes de transformation, de piégeage et de transport qui vont gouverner leur comportement géochimique et donc de mieux évaluer leur mobilité, leur biodisponibilité et leur toxicité. Les techniques d'extractions séquentielles constituent un moyen analytique simple permettant d'obtenir ce type d'informations. C'est ce qui explique que ces méthodes ont été et demeurent encore largement utilisées aujourd'hui malgré les problèmes expérimentaux qu'elles comportent (non sélectivité des réactifs chimiques utilisés, phénomènes de réadsorption) et qui font qu'elles ont été beaucoup critiquées. Les données

et les conclusions inhérentes aux problèmes et aux limites des procédures d'extractions séquentielles ont été compilées par Marin (1998). Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer à cette synthèse ainsi qu'aux travaux qui y sont mentionnés (Rendell *et al.*, 1980 ; Tipping *et al.*, 1985 ; Kheboian et Bauer, 1987 ; Belzile *et al.*, 1989 ; Nirel et Morel, 1990 ; Tessier *et al.*, 1991 ; Bermond, 1992).

V.4.1. Principe des méthodes d'extractions chimiques

Conceptuellement, le matériel particulaire peut être divisé en fractions spécifiques qui peuvent être extraites sélectivement en utilisant des réactifs appropriés. Les techniques d'extractions séquentielles consistent à soumettre un échantillon à des attaques chimiques successives au moyen de réactifs de propriétés chimiques différentes en terme d'acidité, de potentiel redox ou encore de capacités complexantes, permettant d'extraire une partie des éléments associés aux particules à chaque étape. Les réactifs les plus souvent utilisés peuvent être classés en : (1) électrolytes inertes concentrés ; (2) acides faibles ; (3) agents réducteurs ; (4) agents oxydants ; (5) acides forts. Les réactifs, leur nombre et la séquence adoptée peuvent varier considérablement d'une procédure à l'autre (Tessier et Campbell, 1988 ; Kersten et Förstner, 1989). Les protocoles les plus souvent utilisés sont ceux initialement proposés par Chester et Hughes (1967), Gupta et Chen (1975), Brannon *et al.* (1976) ou encore Tessier *et al.* (1979) puis par Salomons et Förstner (1980), Rapin et Förstner (1983) ou encore Prohic et Kniewald (1987). Ces procédures ont été appliquées à maintes reprises (Gunn *et al.*, 1989 ; Al-Shurkry *et al.*, 1992 ; Rule et Alden, 1992, 1995 ; Mat *et al.*, 1994 ; Serpaud *et al.*, 1994 ; Giani *et al.*, 1994 ; Comber *et al.*, 1995 ; Suriya et Branica, 1995) et plus récemment par L'Her Roux *et al.* (1998) et Marin (1998). Le point commun de ces différentes méthodes est la distinction entre les différentes fractions géochimiques "opérationnelles" auxquelles peuvent s'associer les éléments métalliques : (1) les carbonates ; (2) les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn ; (3) la matière organique (et les sulfures) ; (4) les minéraux primaires, c'est-à-dire schématiquement ceux associés à la fraction argileuse.

En permettant ce fractionnement géochimique, les techniques d'extraction constituent une méthode très intéressante pour évaluer le rôle de ces différentes phases dans les propriétés de surface et les capacités de sorption des particules naturelles. Une

meilleure connaissance de la ou des phase(s) impliquée(s) peut permettre par ailleurs de préciser le type d'association(s) mise(s) en jeu et la nature des réactions auxquelles elles peuvent être potentiellement reliées (co-précipitation, complexation de surface, échange ionique, ...). Tout en gardant à l'esprit le caractère opérationnel de cette approche, nous avons eu recours à différents réactifs chimiques classiquement employés dans les procédures d'extractions séquentielles afin d'extraire une à une les phases géochimiques des matériels sédimentaires considérées comme les plus labiles et donc les plus susceptibles d'intervenir dans les échanges dissous/particulaire des contaminants en milieu estuarien : carbonates, oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, matière organique. Au terme de ces extractions, nous avons procédé à la détermination *a posteriori* des caractéristiques physico-chimiques de surface des matériels débarrassés de une ou de plusieurs phase(s) de façon à dégager leurs potentielles implications dans les surfaces spécifiques, les capacités d'échange cationique ou encore des propriétés acido-basiques des particules estuariennes (cf. paragraphe VII.3).

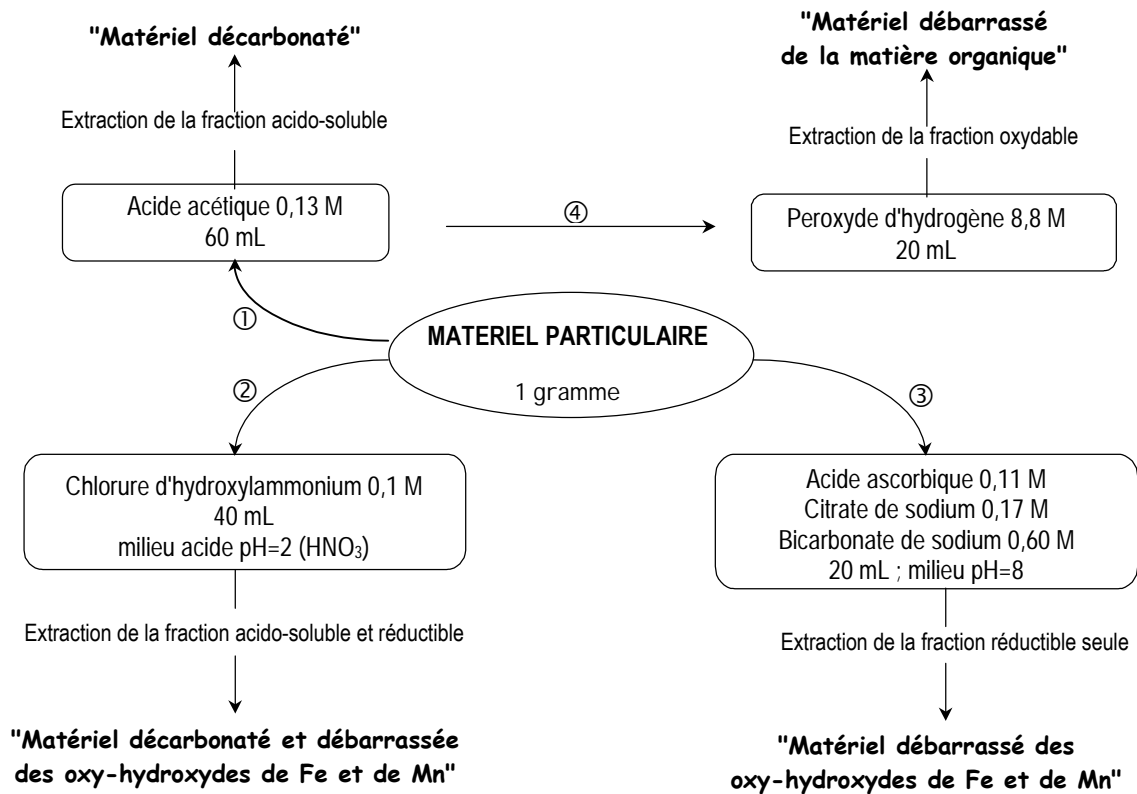
V.4.2. Protocoles mis en oeuvre

Les protocoles utilisés sont résumés à la figure V.2 ; ceux-ci découlent des expérimentations mises en oeuvre par Marin (1998). L'ensemble des extractions a été réalisé à partir de 1 gramme de particules sèches et renouvelé plusieurs fois de façon à obtenir suffisamment de matériel extrait pour permettre l'évaluation de leurs propriétés physico-chimiques de surface et de leurs capacités de sorption *a posteriori*. Les réactifs employés pour la réalisation des extractions sont de qualité analytique. Les ustensiles, le flaconnage et la verrerie utilisés ont été soumis à la procédure de conditionnement habituelle (lavage au détergent, passage à l'acide nitrique à 10 %, rinçage à l'eau MilliQ et séchage à l'étuve sous plastique).

V.4.2.1. Extraction de la phase carbonatée

Cette fraction est extraite au moyen d'une solution acide dont le pH ne doit pas être trop bas, si on veut éviter, ou du moins minimiser, la solubilisation des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (*procédure* ①). Pour chaque échantillon, nous avons introduit une

Figure V.2. Procédures d'extractions chimiques appliquées aux échantillons de crème de vase de Gironde ainsi qu'aux matériels sédimentaires des estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône



quantité d'acide tout juste en excès par rapport à la quantité nécessaire à la décarbonatation des particules. L'ajout à effectuer est calculé en fonction du taux de carbonate de calcium préalablement déterminé par calcimétrie. Cette procédure permet de s'assurer de la dissolution totale de la phase carbonatée tout en limitant le risque d'extraction des autres phases présentant un caractère labile en milieu acide. La phase carbonatée représentant en moyenne 8 % de la masse totale des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde, 20 mL de la solution acétique ont été utilisés. Le pourcentage pondéral moyen en CaCO₃ est de l'ordre de 30 % pour les fractions fines sédimentaires provenant de l'estuaire de la Seine et peut atteindre 40 % dans le cas des échantillons rhodaniens. Par conséquent, un

volume de 60 mL a été introduit dans les flacons contenant 1 g de particules issues de ces deux sites. Des ajouts complémentaires d'acide ont été effectués au cours des 16 heures d'agitation de façon à maintenir un pH aux alentours de 4,5.

Procédure ① : le matériel particulaire à décarbonater est agité pendant 16 heures avec le volume nécessaire d'une solution d'acide acétique à 0,13 M. La concentration molaire est légèrement plus élevée que celle utilisée par Marin (1998). Ainsi, les volumes de solution extractante ne dépassent pas 60 mL dans le cas des substrats les plus riches en calcite. Au bout des 16 heures d'extraction, le surnageant est séparé du solide par centrifugation à 3000 tr/min puis éliminé. Le résidu est rincé plusieurs fois avec 50 mL d'eau MilliQ jusqu'à ce que le pH du surnageant soit constant. Finalement, les particules sont séchées à l'étuve à 40°C pendant 24 heures. Une détermination du taux de carbonate de calcium permet de vérifier la dissolution totale de la phase carbonatée.

V.4.2.2. Extraction des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse

Les oxydes de fer et de manganèse sont généralement présents sous forme de concrétions, de ciment entre les particules ou de revêtements à la surface des particules. La méthode d'extraction de ces substrats est basée sur la réduction du Fe (III) et du manganèse (IV) par un agent réducteur. Dans le cadre de notre étude, deux milieux réducteurs d'extraction ont été utilisés. Le premier milieu, le plus fréquemment préconisé lors des procédures d'extraction séquentielles pour éliminer la fraction dite "réductible", correspond à une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine acidifiée pour éviter une réadsorption subséquente à la dissolution (procédure ②). Etant donné le caractère acide de la solution extractante, ce protocole entraîne inévitablement la décarbonatation concomitante des particules. De ce fait, les résidus particuliers obtenus par cette voie sont des particules débarrassées de deux phases constitutives majeures, les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et le carbonate de calcium. Dans le but de procéder à une extraction plus sélective de la fraction réductible, nous avons utilisé une autre méthode d'attaque chimique décrite par Kostka et Luther (1994) (procédure ③). Cette méthode est réalisée dans des conditions basiques, ce qui permet limiter la labilité des carbonates. Les deux modes d'extraction mis en œuvre ne sont pas favorables à la remobilisation des phases

minérales cristallisées de Fe (III) ; aussi, seules les formes amorphes ou peu cristallisées des oxydes de fer sont extraites dans ces conditions. Or, les formes cristallisées peuvent constituer une part importante des minéraux dans lequel le fer se trouve engagé (Kostka et Luther, 1994). Néanmoins, les formes amorphes sont considérées comme étant les espèces les plus réactives et donc susceptibles d'être majoritairement impliquées dans les processus de sorption/remobilisation des métaux traces et des radionucléides. Les minéralisats obtenus après extraction sont conservés dans des flacons en polyéthylène conditionnés en vue de l'analyse de leurs teneurs en fer et manganèse. Les minéralisats issus de la voie d'extraction réalisée en milieu NH_2OH , HCl sont analysés par spectrophotométrie visible, ceux obtenus après attaque en milieu ascorbique ont fait l'objet d'une analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Procédure ② : 1 g de particules est traité à température ambiante par agitation pendant 16 heures avec 40 mL d'une solution de chlorure d'hydroxylammonium 0,1 M acidifié par CH_3COOH à 25 %. Rauret *et al.* (1989) ont montré que l'extraction des oxyhydroxydes réalisée dans ces conditions à partir de sédiments d'une teneur d'environ 7 % était maximale. La majorité des échantillons extraits durant cette étude étant caractérisés par des teneurs inférieures à 5 %, le rapport poids de solide extrait/volume de réactif utilisé par (Rauret *et al.*, 1989) apparaît propice à une libération optimale de la fraction réductible.

Procédure ③ : 20 mL d'une solution saturée par N_2 contenant de l'acide ascorbique (0,11 M), du citrate de sodium (0,17 M) et du bicarbonate de sodium (0,60 M) sont ajoutés à 1 g de particules. L'extraction est menée à température ambiante par agitation de l'ensemble pendant 24 heures, le résidu est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau MilliQ et séché à l'étuve.

V.4.2.3. Extraction de la matière organique

La matière organique présente à l'état naturel est composée de formes diverses, d'origine aussi bien détritique que vivante, dont certains des constituants sont encore souvent mal différenciés. Etant donnée la complexité d'une telle matrice, il est difficile de trouver une voie d'attaque qui soit adaptée à l'extraction de l'ensemble des composantes.

L'attaque du matériel organique se fait par voie oxydante à chaud, le plus souvent à partir d'une solution d'eau oxygénée à 15 %. L'efficacité d'extraction de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 a été démontrée à maintes reprises dans la littérature (Hunt, 1981 ; Musani *et al.*, 1986 ; Titley *et al.*, 1987; Jednacak-Biscan et Juracic, 1987), si bien que ce réactif demeure l'oxydant le plus utilisé encore aujourd'hui. La quantité de solution extractante à utiliser est calculée sur la base de la teneur en COP estimée pour les échantillons extraits, sachant que 2 moles de peroxyde d'hydrogène sont nécessaires à la dissolution d'une mole de carbone organique. La teneur organique particulière observée pour les matériels sédimentaires prélevés au sein des estuaires étudiés variant de 1,8 à 7 % au maximum, un volume de 1,5 mL serait théoriquement suffisant pour extraire la totalité de ces fractions. Pour s'assurer d'une bonne imprégnation des particules à extraire, d'une homogénéisation suffisante et indispensable du mélange réactionnel, le chauffage à 85°C pouvant par ailleurs entraîner une évaporation importante du réactif avant qu'il n'ait complètement agir, 2 fois 10 mL de peroxyde d'hydrogène ont été utilisés (*procédure* ④). Dans le cadre de ce travail, l'extraction de la phase organique a été effectuée sur des matériels sédimentaires bruts ainsi que sur des matériels préalablement décarbonatés afin de permettre la réalisation de titrages potentiométriques en vue d'évaluer la contribution de la phase organique dans le comportement acido-basique de surface des particules des estuaires majeurs français (cf. paragraphe VII.3.3.4).

Procédure ④ : l'échantillon brut ou le résidu décarbonaté est placé dans un flacon en verre pyrex muni d'un bouchon. Il est traité par 10 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène introduit petit à petit pour éviter toute perte due à la réaction rapide avec la matière organique (effervescence). Le flacon est couvert avec le bouchon légèrement vissé et on laisse l'attaque se dérouler pendant 1 heure à température ambiante. La réaction est poursuivie en chauffant sous une hotte le milieu réactionnel à 85°C. Au bout d'une heure, le bouchon est retiré et la solution est maintenue à volume réduit (2 à 3 mL) par chauffage à 70°C pendant 2 heures. La solution parvenue à siccité, une seconde aliquote de 10 mL de peroxyde d'hydrogène est ajoutée. La solution est maintenue couverte sous chauffage à 85°C pendant encore 1 heure. Le bouchon est ensuite enlevé et la solution réduite jusqu'à siccité *quasi* totale. Les derniers mL sont repris avec 50 mL d'eau MilliQ, agités pendant ¼ heure et centrifugés. Le surnageant est éliminé et le résidu est rincé à nouveau 2 fois.

- CHAPITRE VI -

EXPERIENCES DE MARQUAGE

Compte tenu de la complexité des milieux aquatiques naturels, et celle des milieux estuariens en particulier, la compréhension des mécanismes de transfert des métaux traces et des radionucléides au sein de ces environnements est difficile à acquérir directement sur le terrain. La plupart des éléments métalliques y sont présents en très faibles concentrations difficilement mesurables (Bordin *et al.*, 1988 ; Harper, 1988), ce qui nécessite l'application de précautions particulières destinées à limiter les problèmes de contamination au cours du prélèvement ainsi que durant les phases de manipulation et de traitement des échantillons (Bruland *et al.*, 1979 ; Morley *et al.*, 1988). De plus, l'estimation des vitesses et des mécanismes d'échange au sein des écosystèmes naturels est difficile dans la mesure où plusieurs phénomènes se déroulent simultanément (Anderson *et al.*, 1987). Par ailleurs, une simple détermination des concentrations particulières totales n'est pas suffisante la plupart du temps, puisqu'elle ne permet pas de distinguer les fractions particulières réactives (labiles) des fractions non réactives (réfractaires) des contaminants, ce qu'il est important de connaître le plus souvent. Pour l'ensemble des raisons évoquées, des approches autres que la seule mesure des distributions des éléments traces dans les systèmes aquatiques ont été mises en œuvre afin d'identifier et de quantifier les processus biogéochimiques qui gouvernent la mobilité et le devenir des métaux et des radionucléides au sein de ces milieux.

Parmi ces approches, on compte une technique expérimentale développée dans les années 80, basée sur l'utilisation de traceurs radioactifs. Son développement a été motivé par les nombreux travaux portant sur l'étude du devenir des radionucléides artificiels disséminés dans l'environnement par les installations nucléaires. Ces travaux ont permis d'améliorer considérablement la connaissance des processus chimiques auxquels les métaux traces sont soumis dans les milieux aquatiques, soulignant ainsi l'intérêt d'utiliser les radioéléments pour étudier le comportement de leurs analogues stables (Duursma, 1976; Anderson *et al.*, 1987). Etant données la quantité et la pertinence des études menées aussi bien au sein des milieux d'eau douce (lacs, rivières, fleuves) (Shindler *et al.*, 1980 ; Jackson *et al.*, 1980 ; Hesslein *et al.*, 1980 ; Nyffeler *et al.*, 1984 ; Santschi *et al.*, 1986 ; Anderson *et al.*, 1987 ; Pham, 1997) que dans les environnements marins et côtiers (microcosmes, mésocosmes, estuaires) (Alder *et al.*, 1980 ; Santschi *et al.*, 1982, 1983 ; Li *et al.*, 1984a, 1984b ; Comans et van Dijk, 1988 ; Mouchel, 1988, 1990 ; Wollast et Loijens, 1989, 1991 ; Loijens et Wollast, 1991; Turner *et al.*, 1992a, 1992b, 1993, 1994 ; Garnier *et al.*, 1996), la validité et de l'applicabilité de cette technique n'est plus à démontrer. A ce titre, elle demeure à l'heure actuelle l'un des moyens d'investigation le mieux adapté, et par conséquent le plus souvent utilisé, pour obtenir des informations sur le comportement des éléments traces et des radionucléides en milieu aquatique, données qui ne peuvent être obtenues par des approches classiques de terrain.

VI.1. Traçage radioactif : avantages et principe

VI.1.1. Intérêt de l'utilisation des analogues radioactifs

Les avantages présentés par l'utilisation de radioisotopes comme traceurs du comportement des éléments traces sont multiples. En premier lieu, ils ne diffèrent de leurs isotopes stables que par leur structure neutronique et présentent des propriétés chimiques analogues. Les informations obtenues dans le cadre des expérimentations réalisées à partir de traceurs radioactifs sont donc parfaitement transposables aux éléments stables correspondants. Le second avantage est lié à la grande sensibilité des méthodes de mesure des radioéléments qui permet de simuler les niveaux de concentration très faibles des éléments métalliques rencontrés dans l'environnement. L'ajout de très petites quantités de

traceurs radioactifs garantit en outre une perturbation minimale des conditions naturelles de l'échantillon marqué (Anderson *et al.*, 1987 ; Turner *et al.*, 1992a). De plus, étant donnée la spécificité des techniques de détection des radioéléments, il est possible d'étudier en même temps le comportement de différents contaminants, sans que cela ne génère de manipulations supplémentaires. Les activités de plusieurs traceurs choisis de telle manière que leurs émissions n'interfèrent peuvent en effet être mesurées simultanément dans un même échantillon (Amdurer *et al.*, 1981, 1982 ; Anderson *et al.*, 1987). L'ultime avantage réside dans la facilité de mise en œuvre des méthodes de radiotraçage, où les contraintes liées au risque de contamination lors de la mesure des métaux traces ne se posent plus.

VI.1.2. Principe de la méthode

Les techniques mises au point et utilisées dans cette étude consistent à procéder à l'ajout de faibles volumes de traceurs radioactifs sous forme dissoute à des échantillons d'eau prélevés le long du gradient estuarien lors des campagnes de terrain ou à des suspensions préparées en laboratoire à partir de matériels particuliers issus de ces zones (Gonzalez *et al.*, 1997). En suivant, après marquage, l'évolution de la distribution dissous/particulaire des radioéléments au cours du temps et/ou en fonction du gradient des paramètres physico-chimiques, de la nature des particules, on peut préciser la cinétique des réactions de sorption mises en jeu, le caractère de réversibilité de ces processus ou encore le rôle des principales variables physico-chimiques et l'influence des caractéristiques de la phase solide (composition minéralogique, propriétés de surface) sur la sorption des éléments. Cette méthode a également été adaptée pour déterminer les constantes de complexation et d'échange de surface des particules naturelles vis-à-vis des contaminants métalliques, évaluer les fractions particulaires échangeables ainsi que pour estimer la contribution des colloïdes dans la partition des éléments traces en milieu estuarien.

VI.1.3. Caractéristiques des solutions de marquage utilisées

Dans le cadre de nos expérimentations, les solutions de marquage (SC1, SC2 et SC3) sont préparées sous la forme d'un cocktail constitué des isotopes radioactifs

émetteurs gamma des trois éléments d'étude : ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs . Leurs principales caractéristiques sont données au tableau VI.1.

Tableau VI.1. Principales caractéristiques des isotopes émetteurs gamma utilisés

	Forme chimique Initiale	Période (jours)	Principales énergies d'émission (KeV)
^{109}Cd	CdCl_2	462,6	22 et 88
^{57}Co	CoCl_2	271,0	700
^{134}Cs	CsCl	755,6	605 et 796

Les solutions contiennent également leurs analogues métalliques en très faibles concentrations en raison des entraîneurs stables contenus dans la plupart des sources radioactives disponibles commercialement et qui sont générés lors de la production des radioéléments par activation neutronique en réacteurs nucléaires (Duursma, 1976). Les cocktails sont conditionnés à pH acide dans un milieu HCl 0,1 M.

Les activités volumiques totales des solutions, exprimées en Bq.L^{-1} , sont telles qu'un ajout de 100 μL du cocktail garantit une bonne précision de mesurage des activités sans qu'un temps de comptage trop long soit nécessaire. Dans ces conditions, les radionucléides (entraîneurs stables + isotopes radioactifs) sont introduits à des niveaux de concentration qui sont tout au plus de l'ordre de ceux de leurs analogues stables présents dans l'échantillon (cas du césium), sinon de 10 à 100 fois inférieures (tableau VI.2.), ce qui évite toute perturbation des équilibres physico-chimiques préexistants entre ces éléments et les autres constituants du système (matières en suspension, ligands organiques et inorganiques dissous, ...) (Li *et al*, 1984a ; Pham, 1997). Par ailleurs, étant données les concentrations moyennes en sites actifs de surface mesurées dans le cadre de cette étude pour des particules provenant des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du prodelta du Rhône selon les méthodes décrites aux paragraphes V.3.2 et V.3.3, nos conditions d'étude permettent d'assurer une parfaite sous-saturation du système métal/particule : la quantité totale de métal ajouté (radioéléments et entraîneurs stables), en

regard du nombre de sites particulières de complexation ou d'échange disponible, reste très faible. En effet, en tenant compte de la fourchette des concentrations en matières en suspension rencontrées dans les eaux estuariennes (1 à 3000 mg.L⁻¹), les rapports [radionucléide + entraîneur stable]/[sites totaux] calculés pour les éléments étudiés sont le plus souvent largement inférieurs à 10⁻³, comme préconisé antérieurement par différents auteurs (tableau VI.3).

Tableau VI.2. Comparaison des concentrations totales (métaux traces et radionucléides) naturellement présentes dans les échantillons et celles ajoutées durant l'opération de marquage

Elément	Concentrations totales naturelles en métaux traces (ng.L ⁻¹)				Concentrations totales ajoutées (ng.L ⁻¹)		
	Seine	Loire	Gironde	Rhône	SC1	SC2	SC3
Cd	5 – 200 [1]	10 – 60 [2]	10 – 390 [3]	6 – 60 [4]	3.04	1.24	1.61
Co	50 – 200 [1]	30 – 50 [3]		45 – 65 [5]	0.15	0.25	0.12
Cs				50 [6]	0.59	0.63	0.49

[1] Chiffolleau et al., 1996 ; [2] Boutier et al., 1993 ; [3] Boutier et al., 1989 ; [4] Elbaz-Poulichet et al. 1996 ; [5] Regnier et al., 1990 ; [6] Guleu et al., 1991

Tableau VI.3. Rapport de la quantité totale de métal ajouté (radionucléides et entraîneurs stables) sur la concentration totale de sites actifs de surface [NS]_{tot}. Dans le cas de Cs, la concentration de sites actifs de surface est prise égale à la capacité d'échange cationique des particules

	[Rn + entraîneurs stables]/[NS] _{tot}			Références
Oxydes de fer amorphes	10 ⁻⁴			Benjamin et Leckie, 1981
Sédiments marins	10 ⁻²			Balistreri et Murray, 1984
Oxydes de fer	10 ⁻²			Dzombak et Morel, 1986
Particules estuariennes	5.10 ⁻⁴ à 4.10 ⁻³			Sioud, 1994
Particules estuariennes	Cd	Co	Cs	Cette étude
Seine	3.10 ⁻⁷ - 2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁹ - 2.10 ⁻⁵	
Loire	3.10 ⁻⁷ - 2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁹ - 2.10 ⁻⁵	
Gironde	3.10 ⁻⁷ - 2.10 ⁻⁴	3.10 ⁻⁸ - 2.10 ⁻⁵	3.10 ⁻⁹ - 9.10 ⁻⁶	
Rhône	5.10 ⁻⁸ - 2.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁸ - 2.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁸ - 3.10 ⁻⁵	

VI.2. Description des protocoles expérimentaux

Dans toutes les expériences de marquage réalisées, la sorption et/ou la désorption des radioéléments est quantifiée au moyen de la mesure des activités des radionucléides dans la phase dissoute et la phase particulaire. La séparation entre les deux phases se fait par filtration à 0,4 μm à l'aide d'un système de filtration en verre. Les filtres utilisés sont des filtres Nucléopore en polycarbonate ($\varnothing = 47 \text{ mm}$). Au cours des séquences de marquage, des étalons sont réalisés par ajout de 100 μL du cocktail dans 50 mL d'eau MilliQ directement introduits dans des flacons de comptage. Ils servent à déterminer l'activité précise $A(0)$ des différents traceurs ajoutés aux échantillons.

VI.2.1. Expérimentations menées sur le terrain

VI.2.1.1. Cinétiques de sorption

Pour chacune des stations échantillonnées, plusieurs aliquotes de 50 mL d'eau fraîchement prélevée sont réparties dans des flacons en polyéthylène haute densité et marquées par 100 μL de la solution cocktail. Les flacons sont ensuite mis à incuber à l'abri de la lumière dans une enceinte thermorégulée à la température mesurée *in situ* et agités en permanence. Chaque aliquote est ensuite filtrée à 0,4 μm à différents pas de temps : 1 heure, 4 heures, 24 heures, 1 semaine (figure VI.1). Parallèlement, les caractéristiques physico-chimiques des échantillons sont mesurées : salinité, pH, concentration en matières en suspension, teneur en COP, teneurs en métaux dissous et particulaires. Les résultats des expériences de sorption des éléments sont exprimés soit en pourcentage de radionucléide adsorbé ($\% Rn_{ads}(t)$) soit sous la forme d'un coefficient de distribution $K_d_{ads}(t)$ (en L.kg^{-1}) qui traduit la partition des radioisotopes entre la phase dissoute et la phase particulaire :

$$\% Rn_{ads}(t) = \frac{A(0) - A(t)}{A(0)} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

$$K_d_{ads}(t) = \frac{A(0) - A(t)}{[MES]} \times \frac{1}{A(t)} \quad (\text{VI.2})$$

$A(0)$ correspond à l'activité totale de radionucléides ajoutés à l'échantillon, $A(t)$ à l'activité dissoute mesurée dans le filtrat au temps t de l'adsorption et $[MES]$ à la concentration en matières en suspension de l'échantillon, exprimée en kg.L^{-1} .

VI.2.1.2. Expériences de désorption

Ces manipulations sont réalisées en vue de vérifier la réversibilité des processus de sorption mis en jeu pour les différents éléments étudiés. Elles consistent à suivre l'évolution de la quantité des radioéléments désorbés à partir des particules marquées au terme des différents temps de contact particule/radionucléides initiaux respectés. Pour cela, les particules recueillies sur les filtres à l'issue de l'étape de sorption pour chacun des temps de sorption observés sont remises en contact avec 50 mL d'eau de la station échantillonnée correspondante, préalablement filtrés à $0,2 \mu\text{m}$ et introduits dans des flacons en polyéthylène Nalgène à col large de 100 mL. Au bout de 24 heures d'agitation à l'abri de la lumière et à la température du milieu naturel, la phase particulaire est séparée de la phase dissoute par filtration à $0,4 \mu\text{m}$ et les filtrats sont envoyés au comptage (figure VI.1).

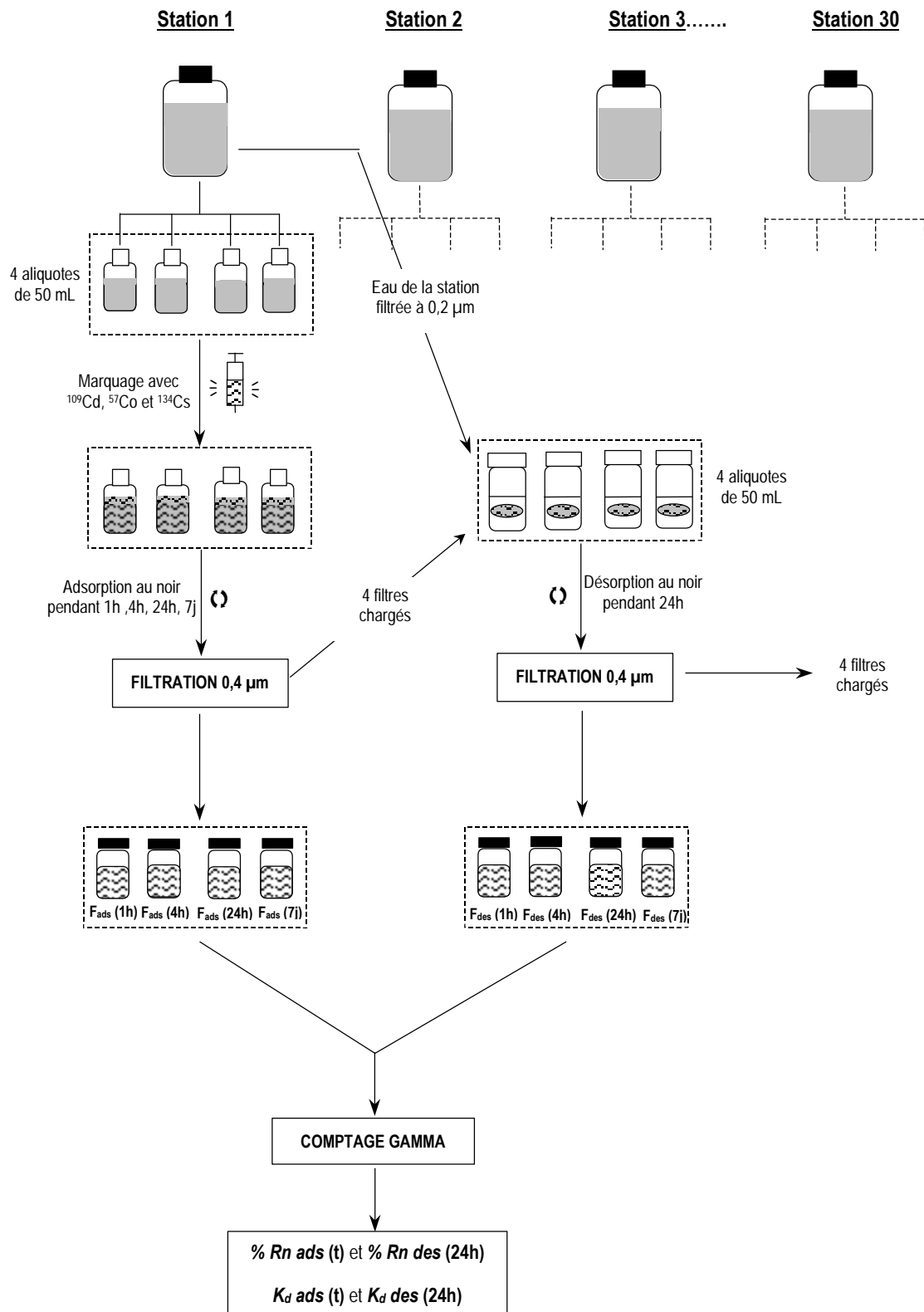
De la même manière que l'on a défini un pourcentage de radioéléments adsorbés et un coefficient de distribution lors de l'étape de sorption, il est possible de calculer le pourcentage de radionucléides désorbés au bout de 24 heures ($\% Rn\ des(24\ h)$) et le coefficient de distribution associé $K_d\ des(24\ h)$ exprimé en L.kg^{-1} :

$$\% Rn\ des(24\ h) = \frac{A_{des}(24\ h)}{A(0) - A(t)} \times 100 \quad (\text{VI.3})$$

$$K_d\ des(24\ h) = \frac{A(0) - A(t) - A_{des}(24\ h)}{[MES] \times A_{des}(24\ h)} \quad (\text{VI.4})$$

où $A(0)$ et $A(t)$ sont les activités précédemment décrites dans le cadre de l'étude des cinétiques de sorption et $A_{des}(24\ h)$ l'activité dissoute mesurée après désorption pendant 24 heures. $[MES]$ représente la concentration en matières en suspension de l'échantillon.

Figure VI.1. Protocole expérimental mis en œuvre pour l'étude de la cinétique et de la réversibilité des équilibres de sorption des radionucléides sur les particules estuariennes le long du gradient salin (expériences in situ)



Une égalité entre les coefficients $K_d ads$ (24 h) et $K_d des$ (24 h) mettrait en évidence une réversibilité totale des processus de sorption. A l'inverse, ces processus seront d'autant plus irréversibles que $K_d des$ (24 h) sera grand devant $K_d ads$ (24 h).

VI.2.1.3. Estimation des fractions particulières échangeables de Cd et de Co

L'application du modèle MOCO pour simuler le comportement du cadmium, du cobalt et du césium nécessite de pouvoir estimer la fraction particulaire non échangeable de ces métaux dans les conditions physico-chimiques rencontrées dans les eaux estuariennes. La fraction particulaire non échangeable d'un élément comprend la fraction incorporée dans la matrice cristalline des matières en suspension, celle devenue non désorbable par suite de sa (co)précipitation et/ou de sa migration vers des sites particuliers plus "profonds" ou encore celle caractérisée par une cinétique de désorption lente. Ces fractions réfractaires ou devenues non désorbables à l'échelle du temps de résidence très court des particules en estuaire ne participent pas aux processus d'échange dissous/particulaire auxquels peuvent être soumis les contaminants au cours de leur transit dans la colonne d'eau. Il est donc important de déterminer ces paramètres de façon à ne tenir compte que de la part du métal réellement concernée par les réactions d'adsorption/désorption. La non prise en compte de ces fractions non échangeables serait à l'origine de biais lors de la réalisation des simulations, d'autant plus importants que ces dernières représentent généralement plus des deux tiers de la concentration particulaire totale des métaux traces et des radionucléides introduits en zone d'estuaire. La première source d'erreur réside dans le fait que les concentrations particulières métalliques calculées par le modèle MOCO correspondent aux fractions adsorbées à la surface des particules. Elles ne peuvent donc pas être directement comparées aux concentrations particulières mesurées au cours des campagnes de terrain, constituées d'une fraction non échangeable importante. En second lieu, le calcul de la concentration des différentes espèces par le modèle se fait à partir des concentrations métalliques totales, c'est-à-dire à partir de la somme des concentrations dissoutes et particulières mesurées. Par conséquent, si l'on considère la totalité de la fraction particulaire mesurée, la non soustraction de la fraction non échangeable entraînerait une surestimation de la concentration des espèces calculées par le modèle.

La comparaison des coefficients de distribution des éléments stables naturels Cd et Co mesurés ($K_d(\text{Cd}) = \text{CdP}/\text{CdD}$; $K_d(\text{Co}) = \text{CoP}/\text{CoD}$) et des isotopes ^{109}Cd et ^{57}Co ($K_d(^{109}\text{Cd}) = ^{109}\text{CdP}/^{109}\text{CdD}$; $K_d(^{57}\text{Co}) = ^{57}\text{CoP}/^{57}\text{CoD}$) déterminés sur les mêmes échantillons lors des campagnes *MARINA 7 et 8*, *BIOMET 2 et 3*, *MECAGIR* et *LOIRE 2* a permis d'évaluer les fractions particulières échangeables de Cd et Co pour les particules transitant dans les eaux des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire. Le mode d'évaluation de ces fractions est décrit au chapitre VIII (cf. paragraphe VIII.2.2). Aucune mesure de césium n'a été effectuée au cours de ces campagnes ; par conséquent, la fraction particulière non échangeable de cet élément n'a pas pu être évaluée au cours de ce travail.

VI.2.1.4. Evaluation du rôle des colloïdes dans les processus de sorption

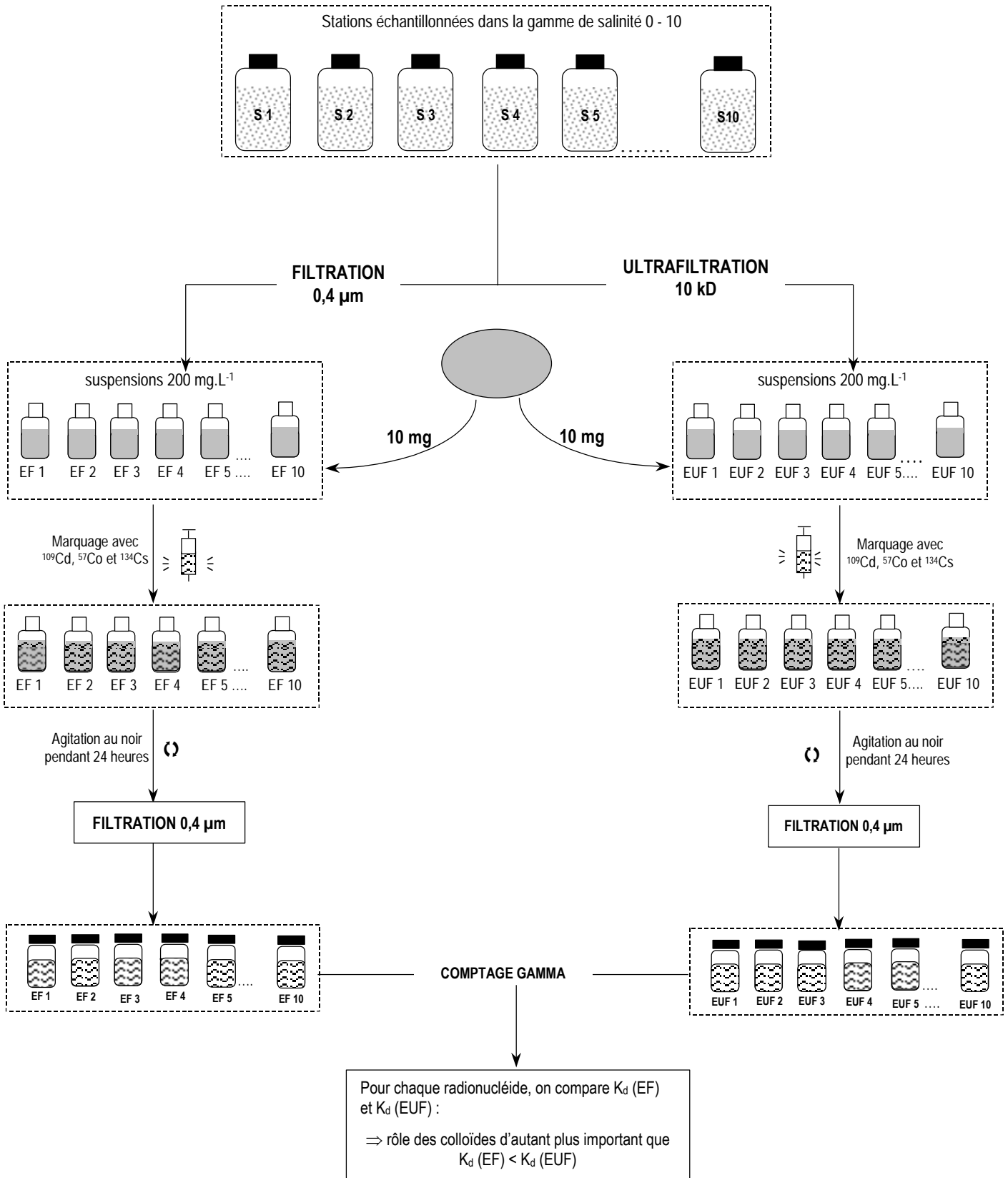
Le compartiment colloïdal constitue la phase intermédiaire entre la phase dissoute "vraie" et les particules de diamètre supérieur à $0,4 \mu\text{m}$. Cette fraction peut être constituée de matériels divers, aussi bien d'origine organique que minérale. De nombreux travaux menés en laboratoire ou sur le terrain soulignent l'importance potentielle des substances colloïdales dans la spéciation et le transport de certains éléments traces et radionucléides dans les milieux aquatiques (Buddmeier et Hunt, 1988 ; Rees et Ranville, 1990 ; Arnosti *et al.*, 1994 ; Eyrolle *et al.*, 1996), y compris en zone d'estuaire (Mayer, 1988 ; Moran et Moore, 1989 ; Dai *et al.*, 1995 ; Moran *et al.*, 1996 ; Wen *et al.*, 1997a ; Muller, 1999 ; Yan *et al.*, 1992 ; Moran et Buesseler, 1992, 1993). Ainsi par exemple, il a été montré que le fer présent en phase dissoute se trouve pour une part importante sous forme colloïdale dans les eaux douces parvenant aux estuaires (Wen *et al.*, 1997b ; Chiffolleau *et al.*, 1998) et que ce métal est enlevé de la colonne d'eau par des phénomènes de floculation ou de coagulation, pouvant entraîner avec lui un certain nombre d'autres éléments (Sholkovitz, 1976 ; Fox et Wofsy, 1983 ; Hong et Kester, 1985 ; Turner *et al.*, 1992b ; L'Her Roux *et al.*, 1998). Les données présentées au chapitre II indiquent que le cobalt pourrait aussi être impliqué dans ce genre de processus (cf. paragraphe II.2).

Deux types d'expérimentations ont été entrepris à l'occasion de certaines campagnes de terrain en vue d'évaluer l'importance de la fraction colloïdale dans la distribution dissous/particulaire de Cd, Co et Cs en milieu estuarien.

Dans un premier temps, une quantification directe de la fraction colloïdale de Cd a été réalisée durant la campagne *MECAGIR*. Les échantillons collectés dans l'estuaire de la Gironde de façon à décrire l'ensemble du gradient de salinité ont d'abord fait l'objet d'une filtration à 0,4 μm sur des filtres Nucléopore en polycarbonate. Tandis qu'une aliquote de chaque filtrat était acidifiée et conservée sous pochon plastique en polyéthylène en vue de l'analyse des métaux dissous "apparents", le reste des fractions filtrées à 0,4 μm a été soumise à une ultrafiltration tangentielle sur cartouches Sartocou-Micro (Sartorius) en triacétate de cellulose et de seuil de coupure de 10 000 Daltons. Les ultrafiltrats ont également été acidifiés et conservés sous pochon plastique jusqu'à analyse des fractions métalliques dissoutes "vraies" par absorption atomique. Ces données ont permis de compléter celles obtenues dans des conditions analogues dans l'estuaire de la Seine durant la campagne *MARINA 7* (Chiffoleau *et al.*, 1998).

Une évaluation indirecte du rôle la fraction colloïdale sur la dynamique de Cd, Co et Cs a été également entreprise au cours des campagnes *MARINA 7* et *MECAGIR* (figure VI.2). Pour certaines des stations échantillonnées, 50 mL d'eau filtrée à 0,4 μm d'une part, et 50 mL d'eau ultrafiltrée à 10 000 Daltons d'autre part, ont été introduits dans des flacons d'incubation contenant 10 mg prépesés d'échantillons de crème de vase séchés à 40°C. Les séries d'eau filtrée/eau ultrafiltrée obtenues pour chaque échantillon ont été parallèlement marquées par 100 μL de cocktail radioactif, agitées au noir et à la température du site pendant 24 heures, puis filtrées à 0,4 μm . Le choix de la durée de la période d'incubation repose sur les résultats des cinétiques d'adsorption qui ont permis de mettre en évidence l'atteinte d'un état de *quasi* équilibre par ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs après une journée de contact avec les particules (cf. chapitre VIII). Pour chaque station, on compare alors la partition des trois radionucléides dans les suspensions réalisées à partir de l'eau filtrée à 0,4 μm et l'eau ultrafiltrée, débarrassée en grande partie des composés colloïdaux. Dans ces conditions, un K_d plus faible mesuré pour l'échantillon filtré à 0,4 μm pourrait être interprété comme un indice de l'implication de la fraction colloïdale dans le comportement et la distribution des éléments étudiés. La plupart des travaux relatifs à l'étude du rôle des colloïdes montrent un effet prépondérant de cette fraction dans la gamme des salinités 0 - 10 ; de fait, une attention particulière a été accordée aux échantillons faiblement salins. L'introduction de particules séchées dans les solutions

Figure VI.2. Evaluation indirecte du rôle de la fraction colloïdale dans la distribution de Cd, Co et Cs en milieu estuarien : expériences réalisées au cours de la campagne MECAGIR (EF : eau filtrée à 0,4 µm ; EUF : eau ultrafiltrée à 10 kD)



salines pourrait induire l'apparition de colloïdes en solution. Toutefois le mode de préparation des 2 séries EF et EUF et leurs caractéristiques étant identiques, ce phénomène, s'il se produit, devrait intervenir de manière semblable et donc ne pas interférer.

VI.2.2. Expériences en laboratoire

VI.2.2.1. Détermination des constantes de complexation et d'échange

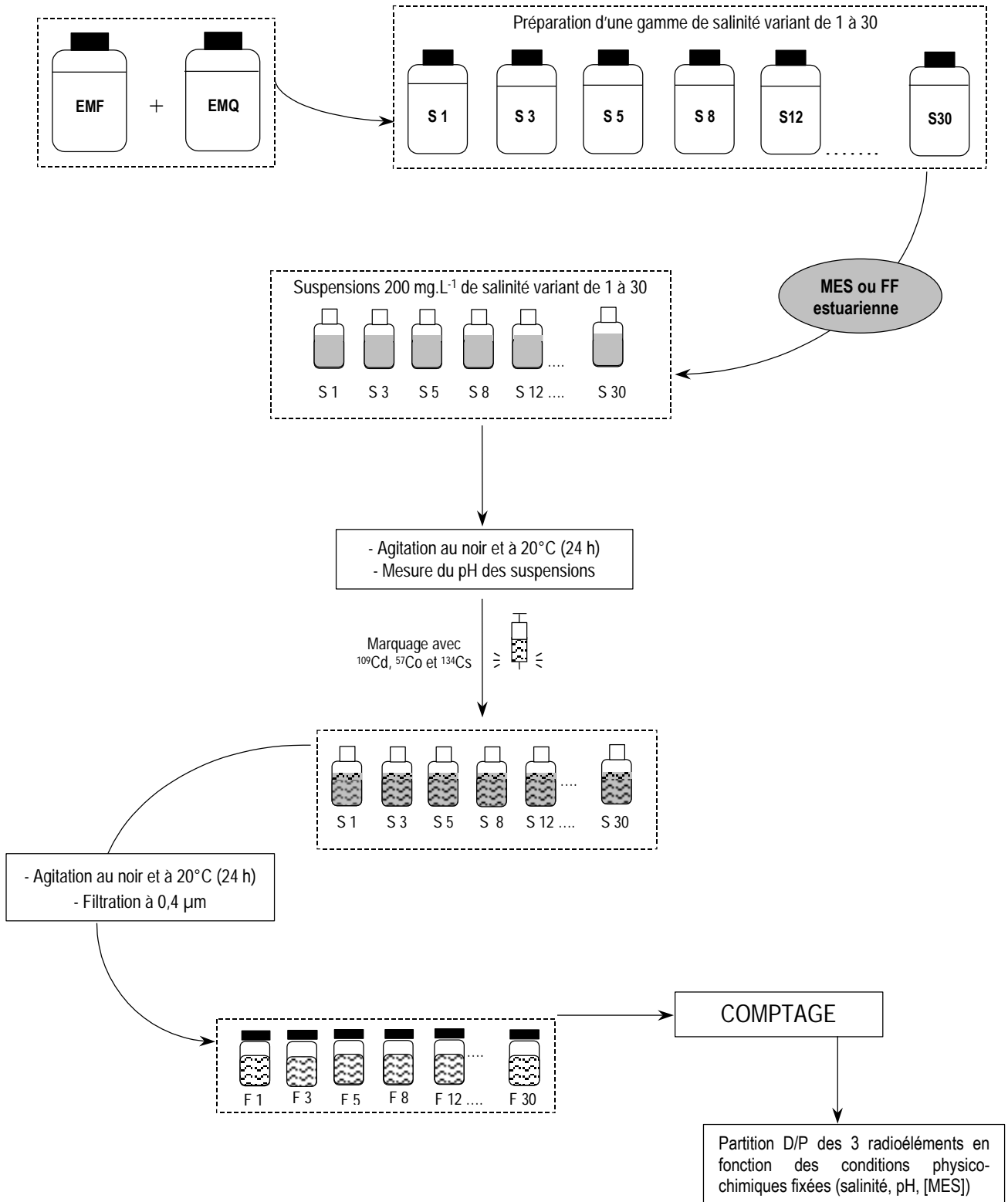
La simulation du comportement des contaminants à l'aide de modèles chimiques de complexation de surface ou des modèles d'échange d'ions nécessite de connaître l'affinité de la phase particulaire vis-à-vis des éléments étudiés, autrement dit de déterminer les constantes de complexation et/ou d'échange intrinsèques de ces éléments par les particules, selon la nature des réactions d'adsorption/désorption dans lesquelles ils sont susceptibles d'être impliqués. De telles grandeurs ne peuvent pas être mesurées directement ; c'est pourquoi nous avons été amenés à estimer les constantes spécifiques à Cd, Co et Cs par le biais de la réalisation d'expériences utilisant leurs analogues radioactifs. Ces expérimentations consistent à procéder à des ajouts d'une quantité connue de traceurs radioactifs à des suspensions initialement à l'équilibre et dont les principaux paramètres physico-chimiques, qu'on sait jouer un rôle majeur dans la spéciation des trois éléments en estuaire (force ionique, pH, charge particulaire), sont fixés. Après 24 heures d'incubation, la partition des radioisotopes est évaluée par mesure des activités dissoutes des filtrats recueillis après filtration des suspensions à 0,4 μm (figure VI.3).

La *quasi* totalité de ces expérimentations a été effectuée en laboratoire à partir de suspensions préparées à partir de matériels particuliers issus des quatre estuaires étudiés dont les principales caractéristiques géochimiques et les propriétés de surface ont par ailleurs été déterminées (cf. paragraphe IV.2). Pour chaque échantillon, une série de 5 à 8 suspensions de salinité croissante est préparée à partir de 10 mg de particules exactement pesés dans des flacons d'incubation (flacons Nalgène, polyéthylène haute densité, 60 mL) et 50 mL d'une solution saline. La gamme de salinité 0 - 35 est reproduite à partir de solutions de chlorure de sodium de concentration croissante ou par dilution de solutions d'eau de mer (Atlantique ou Méditerranée) préalablement stérilisées et filtrées à 0,2 μm . Dans ces conditions, la charge particulaire des suspensions est égale à 200 mg.L^{-1} , charge

que l'on peut considérer comme représentative des concentrations en matières en suspension moyennes généralement observées en estuaire. Les flacons d'incubation sont placés sous agitation au noir et à 20°C dans une enceinte thermorégulée pendant 24 heures pour que l'équilibre solution/solide puisse s'opérer. Les valeurs de pH des suspensions à l'équilibre sont mesurées puis celles-ci sont marquées en "salle chaude" avec 100 µL du cocktail radioactif. Un ajout préalable de 100 µL d'une solution d'ammoniaque 0,1 M est effectué de façon à compenser une modification du pH consécutive à l'ajout de la solution radioactive préparée en milieu HCl 0,1 M. Des suivis de pH réalisés dans des conditions froides (sans ajout de radioéléments) avant et après addition de 100 µL de la solution d'ammoniaque et de 100 µL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M ont permis de vérifier que l'ajout de la solution basique permettait de garantir toute variation du pH et que les éventuelles fluctuations ($\pm 0,5$ unité pH) mesurées consécutivement à l'étape de marquage pour une même série ne pouvaient être imputées au caractère acide de la solution cocktail. Après marquage, les suspensions sont à nouveau mises à incuber pendant 24 heures à l'abri de la lumière et à 20°C, et finalement filtrées à 0,4 µm. La mesure des activités dans les filtrats permet de connaître les pourcentages dissous et particulaires de ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs en fonction des conditions physico-chimiques dans lesquelles les marquages ont été réalisés (salinité, pH, concentration en MES). Les autres caractéristiques de surface des particules étant connues par ailleurs (densité de sites de complexation, constantes d'acidité, capacité d'échange cationique), la valeurs des constantes de complexation et/ou d'échange est estimée par ajustement des partitions expérimentales à l'aide du modèle MOCO (cf. paragraphe VII.3.4).

Le même type d'approche a été mis en œuvre sur le terrain à l'occasion de la campagne *MECAGIR*. Cela nous a permis d'évaluer les constantes de complexation des ions alcalino-terreux vis-à-vis des sites actifs de surface des particules de l'estuaire de la Gironde. Dans ce cas précis, 50 mL d'eau filtrée à 0,4 µm d'une dizaine des stations échantillonnées au cours de la campagne ont été additionnés à 10 mg de particules de deux échantillons de crème de vase girondine disponibles au laboratoire. Les résultats des expériences de marquage réalisées dans des conditions *in situ* durant les campagnes *MARINA 8 LOIRE 2* et *MECAGIR* ont par ailleurs été exploités pour estimer les constantes d'échange de Co et de Cs vis-à-vis des MES des estuaires de la Seine, de la Loire et de la

Figure VI.3. Protocole expérimental mis en œuvre au laboratoire en vue de l'évaluation des constantes de complexation de surface et/ou d'échange ionique des particules estuariennes vis-à-vis des trois éléments étudiés (EMF : eau de mer filtrée à 0,2 μm et stérilisée ; EMQ : eau MilliQ)



Gironde ainsi que les constantes de complexation vis-à-vis des cations Ca et Mg (cf. figures VII.37 et VII.42).

VI.2.3. Manipulations complémentaires

VI.2.3.1. Reproductibilité des résultats

Afin de vérifier la reproductibilité des protocoles expérimentaux relatifs au suivi des cinétiques d'adsorption, des expériences de marquage supplémentaires ont été effectuées à l'occasion de la campagne *MARINA 8*. Pour la totalité des stations échantillonnées, 5 répliquats (F1, F2, F3, F4 et F5) de 50 mL d'eau non filtrée ont été marqués puis filtrés au bout de 6 jours d'adsorption. Les activités en ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs des filtrats correspondants sont présentées dans le tableau VI.4. Les variations d'activité mesurées sur l'ensemble des échantillons indiquent une reproductibilité satisfaisante du protocole mis en œuvre.

Pour être précis, il faut noter que les données indiquées pour rendre compte de la reproductibilité des expériences d'adsorption du cobalt concernent les activités mesurées dans la phase particulaire, contrairement au cadmium et au césium pour lesquels les activités dissoutes sont utilisées. Cette précaution a été prise en raison de l'adsorption plus importante du ^{57}Co sur les particules pour un même échantillon. En effet, dans le cas du cobalt, plus de 90 % du radionucléide ajouté aux différents échantillons salins se retrouvent associés aux matières en suspension au terme de 6 jours de contact. Par conséquent pour le ^{57}Co , un écart d'activité même faible mesuré pour les différents filtrats F1, F2, F3, F4 et F5, se traduit pour une erreur relative importante puisque les activités totales dissoutes mesurées sont très faibles. Ceci ne permet pas une juste comparaison de la reproductibilité de l'adsorption du radiocobalt par rapport à celle des deux autres radionucléides et justifie l'utilisation des activités particulières en ^{57}Co , du même ordre de grandeur que les activités dissoutes mesurées pour ^{109}Cd et ^{134}Cs .

Tableau VI.4. Reproductibilité des expériences d'adsorption. Mesures des activités relatives à des séries de répliquats réalisées durant la campagne MARINA 8. Les résultats obtenus correspondent à une durée totale d'adsorption de 6 jours

Stations échantillonnées	Activités particulaires ⁵⁷ Co (Bq)						Variation (%)	Activités dissoutes ¹⁰⁹ Cd (Bq)						Variation (%)	Activités dissoutes ¹³⁴ Cs (Bq)						Variation (%)
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 1		F 2	F 3	F 4	F 5	F 1	F 2		F 3	F 4	F 5				
0	430	428	428	425	427	0.4	253	222	226	220	233	5.8	136	148	146	166	164	8.4			
1	377	383	383	394	401	2.5	429	422	407	351	629	23.7	461	487	489	500	626	12.7			
2	389	370	371	397	398	3.6	527	460	472	472	435	7.1	496	524	521	542	530	3.2			
3	386	390	391	397	400	1.4	356	363	360	392	381	4.2	503	529	526	546	530	2.9			
4	368	357	346	393	387	5.3	525	527	523	548	534	1.9	517	541	544	562	556	3.2			
6	418	423	416	424	422	0.8	492	506	500	482	514	2.5	498	522	540	531	524	3.0			
8	321	326	308	372	357	7.9	530	547	518	554	510	3.5	536	572	568	577	555	2.9			
10	380	391	385	378	364	2.7	535	534	526	546	504	3.0	547	571	566	585	560	2.5			
12	431	425	420	426	424	0.9	473	515	517	473	487	4.4	524	553	546	562	548	2.6			
14	438	443	443	449	450	1.1	559	542	553	565	556	1.5	547	577	569	584	566	2.5			
16	448	436	438	451	450	1.6	468	523	513	537	519	5.1	506	562	559	557	540	4.3			
18	443	444	443	453	453	1.2	514	492	513	494	519	2.5	523	541	544	545	542	1.7			
20		427	423	428	422	0.7	602	647	635	628	574	4.7	592	619	617	619	609	1.9			
22			440	441	441	0.1	614		608	652	631	3.2	592		603	633	628	3.2			
25							624		634	614	607	1.9	593		621	629	613	2.5			
27	376	436	432	404	408	5.9	608	637	616	622	558	4.9	590	622	628	630	605	2.8			
29	358	366	367	386	381	3.1	593	655	601	668	637	5.2	582	621	605	621	602	2.7			
Reproductibilité moyenne de l'adsorption :						2.5	Reproductibilité moyenne de l'adsorption :						5.0	Reproductibilité moyenne de l'adsorption :						3.7	

VI.2.3.2. Evaluation des artefacts

Les autres sources d'erreur et d'incertitude pouvant affecter les résultats obtenus à partir des différents protocoles décrits dans ce chapitre sont liés aux artefacts susceptibles d'intervenir durant le traitement des échantillons, notamment lors de l'étape de filtration. La réalisation de quelques blancs de filtration d'échantillons d'eau MilliQ et d'eau de mer préfiltrés à 0,2 μm effectués antérieurement au laboratoire a permis en effet de mettre en évidence un certain nombre d'artefacts pouvant survenir durant cette phase : (1) adsorption des traceurs sur les parois des flacons d'incubation et/ou perte d'activité liée aux particules restant dans les flacons une fois vidés ; (2) adsorption des traceurs sur les parois du système de filtration ; (3) adsorption des traceurs par le filtre (tableau VI.5). Des manipulations effectuées en laboratoire et à l'occasion des campagnes de terrain ont permis de quantifier plus précisément l'importance de ces artefacts.

Tableau VI.5. Estimation des pertes d'activité de ^{109}Cd durant l'étape de filtration à partir de la réalisation de blancs de filtration en laboratoire (d'après Poma, 1997). Le codage BL/Type Ech/N°/Sal utilisé pour les échantillons permet de préciser la nature des blancs de filtration effectués et leur salinité (EMO : eau MilliQ ; EMF : eau de mer filtrée)

Echantillon (50 mL)	Activité introduite (Bq)	Activité filtrat (Bq)	^{109}Cd "perdu" (%)	Activités résiduelles (Bq)		
				Flacon	Système	Filtre
En laboratoire						
BLEMQ 1/0	214	111	48	3.0	87.2	12.8
BLEMQ 2/0	214	64	70	2.5	136.8	10.7
BLEMF 1/35	214	204	5	3.0	5.7	1.3
BLEMF 2/35	214	205	4	2.8	5.1	1.1

i) Quantification de l'adsorption des traceurs sur les parois des flacons d'incubation

Une partie des flacons d'incubation ayant contenu des échantillons marqués au cours des campagnes *MECAGIR* et *LOIRE 2* ont été remplis après filtration avec 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique diluée au $\frac{1}{2}$, laissés en contact avec la solution acide pendant quelques jours, puis transférés dans des flacons de comptage. Les mesures des activités présentées dans le tableau VI.6 montrent que moins de 4 % des radionucléides

Tableau VI.6. Estimation des activités des radionucléides retenues par les parois des flacons d'incubation. Suivi réalisé à l'occasion des campagnes de terrain menées en Gironde et en Loire

(a) Campagne MECAGIR

Activités étalons/solution cocktail SC1 (Bq)						
⁵⁷ Co ¹⁰⁹ Cd ¹³⁴ Cs						
462.8 588.4 717.6						
Echantillon (50 mL HCl 1/2)	Activités résiduelles mesurées (Bq)			Activités "manquantes" (%)		
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs
PAR 1	3.4	4.3	5.0	0.7	0.7	0.7
PAR 2	15.0	7.2	6.6	3.2	1.2	0.9
PAR 3	4.4	7.6	21.0	1.0	1.3	2.9
PAR 4	6.3	5.0	8.3	1.4	0.8	1.2
PAR 5	6.3	5.0	8.3	1.4	0.8	1.2
PAR 6	13.0	6.2	11.1	2.8	1.1	1.5
PAR 7	25.0	7.0	16.0	5.4	1.2	2.2
PAR 8	12.0	5.9	14.0	2.6	1.0	2.0
PAR 9	5.2	5.1	9.9	1.1	0.9	1.4
PAR 10	7.1	6.4	14.0	1.5	1.1	2.0
PAR 11	6.0	6.2	10.0	1.3	1.1	1.4
PAR 12	7.0	8.4	15.0	1.5	1.4	2.1
PAR 13	111.0	97.0	105.0	24.0	16.5	14.6
PAR 14	6.3	4.1	29.0	1.4	0.7	4.0
PAR 15	6.7	8.0	41.0	1.4	1.4	5.7
PAR 16	8.9	12.0	32.0	1.9	2.0	4.5
Pourcentages moyens de radionucléides retenus par les flacons :				3.3 ± 5.6	2.1 ± 3.9	3.0 ± 3.4

(b) Campagne LOIRE 2

Activités étalons/solution cocktail SC2 (Bq)						
⁵⁷ Co ¹⁰⁹ Cd ¹³⁴ Cs						
622.3 642.3 635.3						
Echantillon (50 mL HCl 1/2)	Activités résiduelles mesurées (Bq)			Activités "manquantes" (%)		
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs
PAR 17	28.0	4.4	5.9	4.5	0.9	0.9
PAR 18	34.0	9.8	6.3	5.5	1.0	1.0
PAR 19	23.0	5.1	6.1	3.7	0.9	1.0
PAR 20	23.0	7.0	7.7	3.7	1.2	1.2
PAR 21	24.0	5.6	9.0	3.9	1.4	1.4
PAR 22	14.0	7.3	12.0	2.2	1.9	1.9
PAR 23	13.0	5.4	7.0	2.1	1.1	1.1
PAR 24	11.0	7.8	10.0	1.8	1.6	1.6
Pourcentages moyens de radionucléides retenus par les flacons :				3.4 ± 1.3	1.2 ± 0.3	1.3 ± 0.3

ajoutés aux échantillons sont retenus par les flacons. L'adsorption sur les parois des flacons d'incubation peut donc être considérée comme négligeable.

ii) Evaluation des activités des traceurs retenues par le système de filtration

La réalisation de blancs de filtration supplémentaires, consistant à procéder au marquage et à la filtration d'échantillons d'eau de mer préfiltrée à 0,2 μm , a permis de préciser la rétention des radionucléides par l'ensemble du système de filtration (éléments en verre et filtres Nucléopore PC). Ces blancs ont été effectués durant la campagne *LOIRE 2*. Les résultats qui figurent au tableau VI.7 montrent qu'une très faible partie des radionucléides est retenue par le système, avec une rétention moyenne d'au plus 5 %. Cependant, même si la rétention par le système de filtration peut être considérée comme minime après filtration d'un seul échantillon, des mesures d'activités résiduelles effectuées après la filtration consécutive de plusieurs échantillons, sans rinçage intermédiaire du système, indiquent une accumulation relativement plus importante des radionucléides (résultats non présentés). Par conséquent, afin d'éviter cette accumulation et tout risque de contamination des échantillons entre eux, l'ensemble du système de filtration est rincé avec 50 mL d'eau MilliQ entre chaque filtration. Des rinçages à l'acide chlorhydrique concentré puis à l'eau MilliQ effectués régulièrement après une série de filtrations (une vingtaine d'échantillons) permettent de vérifier l'efficacité de ces rinçages (tableau VI.8).

iii) Estimation de la rétention des radionucléides par les filtres Nucléopore

Nous avons évalué de manière indirecte les artefacts qui pourraient être imputables à une rétention des radioéléments par les filtres utilisés. A cette fin, nous avons placé des filtres Nucléopore dans 50 mL des échantillons d'eau collectés et marqués au cours de la campagne *LOIRE 2* et filtrés à 0,2 μm . Ils y ont été laissés pendant 24 heures puis les 50 mL ont été transférés directement dans des flacons de comptage. Les résultats des mesures des activités correspondantes sont rassemblés dans le tableau VI.9. Ces résultats montrent une très faible rétention des filtres Nucléopore vis-à-vis des radionucléides, les écarts observés étant d'abord à relier à la précision relative des mesures des activités des différents radionucléides, comme en témoignent les "pourcentages manquants" négatifs.

Tableau VI.7. Evaluation de la rétention des radionucléides par le système de filtration (tulipe + ampoule + fritté + filtre). Expériences effectuées à l'occasion de la campagne LOIRE 2

Activités étalons/solution cocktail SC2 (Bq)						
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs			
	622.3	642.3	635.3			
Echantillon (50 mL)	Activités des filtrats (Bq)			Activités "manquantes" (%)		
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs
BLEMF 5	558	620	592	10.3	3.5	6.8
BLEMF 6	566	624	602	9.0	2.8	5.2
BLEMF 7	581	645	604	6.6	-0.4	4.9
BLEMF 8	617	618	611	0.8	3.8	3.8
BLEMF 9	618	625	619	0.7	2.7	2.6
BLEMF 10	582	646	610	6.5	-0.6	4.0
BLEMF 11	630	655	616	-1.2	-2.0	3.0
BLEMF 12	609	687	629	2.1	-7.0	1.0
BLEMF 13	680	659	617	-9.3	-2.6	2.9
BLEMF 15	607	639	614	2.5	0.5	3.3
BLEMF 14	623	665	612	-0.1	-3.5	3.7
BLEMF 16	599	649	610	3.7	-1.1	4.0
BLEMF 17	571	627	576	8.2	2.4	9.3
BLEMF 18	598	658	594	3.9	-2.5	6.5
BLEMF 19	653	645	520	-4.9	-0.4	18.1
Pourcentages moyens "perdus" au cours de la filtration :				2.6 ± 5.3	-0.3 ± 3.0	5.3 ± 4.1

Tableau VI.8. Rinçages périodiques du système de filtration par 50 mL d'acide chlorhydrique concentré (dilution au 1/2). Mesures des activités résiduelles recueillies après rinçage

Filtrats (50 mL HCl 1/2)	Activités résiduelles mesurées (Bq)			Filtrats (50 mL HCl 1/2)	Activités résiduelles mesurées (Bq)		
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs		⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs
Campagne Biomet 2 :				Campagne Mecagir :			
RIN 1		< 1.2		RIN 10	2.8	4.9	5.5
RIN 2		< 1.2		RIN 11	16.0	3.1	3.1
RIN 3		2.2		RIN 12	3.1	7.0	9.8
Campagne Biomet 3 :				Campagne Loire 2 :			
RIN 4		5.0		RIN 13	1.7	2.0	7.7
RIN 5		6.0		RIN 14	1.6	5.9	6.3
RIN 6		10.0		RIN 15	1.8	6.6	2.9
Campagne Marina 8 :							
RIN 7	25.0	7.0	16.0				
RIN 8	12.0	5.9	14.0				
RIN 9	5.2	5.1	9.9				

Tableau VI.9. Estimation de la rétention des radioisotopes par les filtres Nucléopore PC de porosité 0,4 µm. Expériences réalisées lors de la campagne LOIRE 2

Activités étalons/solution cocktail SC2 (Bq)						
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs			
	622.3	642.3	635.3			
Echantillon (50 mL)	Activités des filtrats (Bq)			Activités "manquantes" (%)		
	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs	⁵⁷ Co	¹⁰⁹ Cd	¹³⁴ Cs
RET 1	589	649	624	5.3	-1.1	1.8
RET 2	636	653	625	-2.2	-1.7	1.6
RET 3	616	630	621	1.0	1.9	2.2
RET 4	708	580	632	-13.8	9.7	0.5
RET 5	741	671	639	-19.1	-4.5	-0.6
RET 6	604	627	622	2.9	2.4	2.1
RET 7	743	651	634	-19.4	-1.4	0.2
RET 8	616	681	624	1.0	-6.0	1.8
RET 9	677	627	624	-8.8	2.4	1.8
RET 10		654	622		-1.8	2.1
RET 11	713	607	629	-14.6	5.5	1.0
RET 12	602	623	611	3.3	3.0	3.8
RET 13	704	656	626	-13.1	-2.1	1.5
RET 14	784	603	623	-26.0	6.1	1.9
RET 15	653	677	624	-4.9	-5.4	1.8
Pourcentages moyens retenus par les filtres/gamme de salinité :				-7.7 ± 10.0	0.5 ± 4.5	1.6 ± 1.0

iv) Conclusion

La réalisation ponctuelle d'un certain nombre d'expériences de marquage complémentaires au cours des campagnes de terrain a permis de préciser et de quantifier les artefacts inhérents à l'utilisation des analogues radioactifs des éléments étudiés. Elles ont montré que ces artefacts étaient mineurs, ce qui nous a permis d'extrapoler les activités particulières $A_p(t)$ à l'issue des expériences de marquage sans que le comptage des filtres ne soit effectué en posant que : $A_p(t) = A(0) - A_d(t)$. Ainsi, seules les activités des filtrats ont fait l'objet d'une détermination par spectrométrie gamma au cours de ce travail ; les activités dans la phase particulière ont été déduites des activités mesurées dans la phase dissoute $A_d(t)$ au terme des expériences d'adsorption et/ou de désorption réalisées et de l'activité introduite $A(0)$ dans les échantillons, qui est connue précisément grâce à la réalisation d'étalons.

VI.3. Mesures des activités des traceurs

VI.3.1 Introduction

Tout élément radioactif se caractérise par une désintégration spontanée de son noyau atomique. Celle-ci se déroule à un rythme invariable et s'accompagne de l'émission d'un ou de plusieurs rayonnements nucléaires qui peuvent être corpusculaire(s) (α , β) et/ou ondulatoire(s) (γ , X).

En ce qui concerne les radioisotopes émetteurs gamma, ils se caractérisent par l'émission de rayonnements électromagnétiques (photons) associés à des émissions de particules alpha et béta. Les énergies des photons émis sont comprises entre 20 KeV et 4 MeV et sont spécifiques de chaque radionucléide. L'existence d'un spectre de raies propre à chaque émetteur γ permet de procéder à une analyse sélective des différents radionucléides présents dans un échantillon. La mesure de leurs activités se fait par spectrométrie gamma qui permet d'identifier les radionucléides émetteurs en fonction de leur énergie et d'évaluer les quantités présentes selon l'intensité des rayonnements.

VI.3.2. Détermination par spectrométrie gamma

Le principe de la détection des transitions gamma repose sur la capacité de ces rayonnements électromagnétiques à ioniser la matière qu'ils traversent, conduisant à l'extraction d'un ou de plusieurs électrons des atomes touchés. Ce phénomène physique est mis à profit en spectrométrie gamma à détection par un détecteur à cristal qui recueille les photons émis par l'échantillon à analyser. L'absorption de ces photons génère la production d'électrons qui réagissent sur la substance en créant d'autres particules qui sont attirées par des électrodes de signe opposé sous l'action d'un champ électrique. Elle fournissent alors des impulsions électriques dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie électromagnétique incidente, caractéristique du radionucléide. Ces impulsions sont amplifiées et classées sur un sélecteur multicanaux en fonction de leur taille. Un spectre d'amplitude des impulsions donnant le nombre de coups, c'est-à-dire le nombre de photons incidents, en fonction de leur énergie est ainsi obtenu. Le détecteur est couplé à des spectrographes multicanaux interconnectés avec des calculateurs qui permettent

l'exploitation automatique des spectres (recherche des pics, soustraction du bruit de fond provenant de la radioactivité ambiante, identification des radionucléides, ...). Les activités mesurées dans le cadre de ce travail ont été effectuées par le laboratoire de Radioécologie Expérimentale de l'IPSN (CEN de Cadarache). Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un détecteur à cristal de germanium à haute résolution de forme cylindrique et de faible bruit de fond associé à un analyseur de spectres à 8000 canaux.

VI.3.3. Calcul des activités

L'activité d'un radionucléide, identifié par son pic principal ou ses pics principaux, est calculée à partir de la valeur S_0 de la surface limitée par le pic et le fond continu, fournie par l'analyseur. Elle s'exprime en Béquerels (Bq) selon :

$$A(t) = \frac{S_0}{t \times \Gamma \times E} \quad (\text{VI.1})$$

La valeur de S_0 est obtenue à partir de la surface totale du pic S_t en y retranchant la surface de sa base S_b ($S_0 = S_t - S_b$). Ainsi, la mesure des activités des échantillons $A(t)$ fait intervenir plusieurs facteurs :

- ☑ le temps de mesurage t de l'échantillon ;
- ☑ le rendement du détecteur Γ : il correspond au rapport entre le nombre d'impulsions existant dans la surface S_0 et le nombre de photons d'énergie $h\nu$ et se calcule après la réalisation de différents étalonnages suivant la géométrie de l'échantillon et en fonction de l'énergie des photons gamma ;
- ☑ le pourcentage d'émission E : il est propre au radioélément et représente le pourcentage d'atomes du radionucléide qui donne naissance au rayonnement d'énergie considérée.

Les mesures d'activité gamma sont par conséquent accompagnées d'une erreur absolue qui dépend notamment de la valeur S_0 calculée par l'analyseur et du temps de comptage de l'échantillon. En effet, S_t et S_b représentent un nombre de phénomènes

moyens enregistrés pendant ce laps de temps, d'où l'écart type sur S_0 donné par la relation VI.2 :

$$\sigma_{S_0} = \sqrt{S_t + S_b} = \sqrt{S_t + (S_t - S_0)} = \sqrt{2S_t - S_0} \quad (\text{VI.2})$$

Le pourcentage d'erreur sur l'activité mesurée est calculé avec un intervalle de confiance de 95 % comme suit:

$$\% \text{ erreur} = \frac{2 \times 100 \times \sqrt{2S_t - S_0}}{S_0} \quad (\text{VI.3})$$

La totalité des activités présentées dans ce manuscrit correspondent à des activités données avec un intervalle de confiance de 95 % et présentent une plus ou moins grande part d'erreur selon le radionucléide et le temps de mesurage des échantillons ayant conduit à ces résultats.

Le comptage des échantillons est assuré jusqu'à ce que les erreurs relatives sur les mesures deviennent inférieures à un certain seuil défini comme acceptable. Pour ce qui est des échantillons relatifs aux expériences d'adsorption réalisées lors des campagnes de terrain, les filtrats correspondant à un temps d'adsorption allant de 1 à 24 heures ont fait l'objet de 1 à 3 heures de comptage. Les échantillons correspondant à une adsorption de longue durée (≥ 5 jours) ont été comptés pendant 16 heures. En ce qui concerne les mesures d'activité des filtrats recueillis à l'issue des expériences de désorption, elles ont nécessité entre 10 et 16 heures de comptage. Quant aux filtrats associés aux manipulations réalisées en laboratoire, ils ont fait l'objet d'une heure de comptage. La précision des mesures des activités obtenues dans ces conditions est donnée pour chaque radionucléide dans le tableau VI.10. Quant à celles des étalons, elles varient entre 5 et 10 % environ.

Tableau VI.10. Erreurs relatives moyennes des activités mesurées pour chaque radionucléide

	Précision relative des activités mesurées (%)				
	Etalons A (0)	Expériences d'adsorption	Expériences "colloïdes"	Manipulations en laboratoire	Expériences de désorption
¹⁰⁹ Cd	11.4	± 12.4	± 14.2	± 14.0	± 21.8
⁵⁷ Co	5.4	± 11.2	± 7.7	± 7.6	± 12.8
¹³⁴ Cs	4.7	± 5.9	± 5.9	± 5.8	± 6.4

3^{ème} Partie

RESULTATS ET DISCUSSION

- CHAPITRE VII -

**CARACTERISATION DES PARTICULES
ESTUARIENNES ETUDIEES**

Différentes études ont contribué à établir l'importance des particules naturelles dans le cycle biogéochimique des métaux traces et des radionucléides et la nécessité de pouvoir caractériser ce matériel tant d'un point de vue géochimique que physico-chimique afin d'estimer leur réactivité vis-à-vis des contaminants introduits dans les milieux fluviaux, estuariens et côtiers (Tessier, 1992 ; Honeyman et Santschi, 1992). Dans le cadre des travaux consacrés à l'étude du comportement géochimique des éléments traces au sein de ces environnements, les auteurs se limitent bien souvent à une détermination des fractions dissoute et particulaire des éléments et à une analyse de la composition chimique et/ou de la granulométrie du matériel en suspension (Cauwet *et al.*, 1980 ; Jouanneau, 1982 ; Ferrer, 1983 ; Pérès, 1984 ; Mahler, 1985). De tels paramètres permettent de décrire la distribution des éléments entre la solution et la phase solide, à partir de l'expression des K_d notamment, et d'expliquer les tendances observées (évolution de la fraction de métal sorbé en fonction des principales variables physico-chimiques dissoutes, augmentation de l'adsorption liée à la teneur argileuse, diminution du K_d associée à une granulométrie plus grossière, ...). Néanmoins, ils demeurent insuffisants pour expliquer la réactivité de la phase particulaire vis-à-vis des espèces métalliques et *a fortiori* pour comprendre et simuler les processus biogéochimiques qui gouvernent leur comportement. Ils ne permettent pas non plus d'expliquer *a priori* la différence de comportement de différents éléments traces vis-à-vis

d'un même support solide. Il faut attendre les années 90 pour commencer à voir apparaître les premières investigations concernant l'étude des propriétés des particules naturelles, relayant progressivement les travaux consacrés jusque-là à l'étude des propriétés de surface de monophasés solides d'origine naturelle ou synthétiques, entrant dans la composition des particules naturelles et connues pour contribuer aux capacités de sorption de ces dernières (Huang et Stumm, 1973 ; Hunter, 1980 ; Schindler, 1981 ; Davis, 1982 ; Regazzoni *et al.*, 1983 ; Tipping et Cooke, 1982 ; Sposito, 1984 ; Mahler, 1985 ; Tipping, 1986 ; Morse, 1986 ; Davis *et al.*, 1987 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Charlet *et al.*, 1990 ; Zachara *et al.*, 1991). Différents scientifiques ont contribué à améliorer la connaissance des caractéristiques des particules estuariennes (Martin *et al.*, 1986 ; Mouchel, 1988 ; Mouchel *et al.*, 1989 ; Garnier *et al.*, 1990, 1991, 1993). Leurs travaux ont notamment permis d'estimer certains paramètres de surface des matières en suspension de différents estuaires européens, dont celui du Rhône (Biscan *et al.*, 1991 ; Sioud, 1994 ; Garnier *et al.*, 1996).

Au cours de ce travail, nous nous sommes consacrés à l'étude des propriétés géochimiques et physico-chimiques de surface de matériels particuliers représentatifs des matières en suspension des quatre estuaires majeurs français : Seine, Loire, Gironde et Rhône. Compte tenu de notre objectif de modélisation du comportement du cadmium, du cobalt et du césium dans ces milieux, la caractérisation la plus complète du matériel en suspension provenant de ces sites apparaissait comme une étape doublement nécessaire. Dans un premier temps, il s'agissait de préciser la nature géochimique des particules de chaque estuaire et de faire le lien avec les propriétés intrinsèques de surface et les capacités de sorption déterminées. Il s'agissait également d'évaluer la variabilité physico-chimique naturelle des particules au sein des différents sites afin de l'intégrer dans l'étape de modélisation (chapitre X). Les paramètres de surface considérés dans le modèle MOCO pour rendre compte de la réactivité des particules vis-à-vis des éléments traces concernent :

- ☑ la surface spécifique ;
- ☑ la densité de sites actifs échangeurs de protons et leurs constantes d'acidité ;
- ☑ la capacité d'échange cationique ;
- ☑ les constantes de complexation de surface et/ou d'échange ionique vis-à-vis de l'élément étudié.

Ces paramètres ont été estimés opérationnellement selon des méthodes décrites au chapitre V et à travers la réalisation d'expériences basées sur l'utilisation de traceurs radioactifs (cf. chapitre VI). Le rôle des différentes phases géochimiques dans la réactivité de surface des particules et dans la fixation du cadmium, du cobalt et du césium a également été étudié de façon indirecte. Le présent chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et des enseignements majeurs qui en ressortent.

VII.1. Origine et nature des supports particulaires étudiés

L'ensemble des matériels estuariens traités a été prélevé à l'occasion des campagnes de mesures spécifiquement effectuées dans le cadre de cette thèse ou lors des missions de terrain antérieures (cf. chapitre IV). La totalité des informations concernant la collecte des substrats est résumée dans le tableau VII.1. Typiquement, il s'agit soit d'échantillons sédimentaires superficiels soit de suspensions prélevés en différents points de l'estuaire, le plus souvent selon un transect longitudinal, dans le but de décrire l'évolution amont-aval des propriétés de surface des particules, en liaison avec les modifications géochimiques pouvant survenir au cours du mélange. Seul le matériel issu de l'estuaire de la Gironde n'a pas été prélevé selon ce schéma et présente une nature quelque peu différente, puisqu'il s'agit d'échantillons de crème de vase prélevés à l'aide de carottages effectués en deux points de l'estuaire.

L'influence de la granulométrie sur les capacités de sorption des particules est connue depuis longtemps. En règle générale, la concentration métallique des particules a tendance à augmenter avec les fractions les plus fines (Etcheber, 1979 ; Thorne et Nickless, 1981 ; Donard, 1983). Il en va de même pour les radionucléides. C'est pourquoi de nombreux auteurs procèdent à un tamisage des sédiments bruts par voie humide. Cela permet d'éliminer les bioclastes éventuellement présents et les effets diluants du quartz et des carbonates et ainsi de travailler avec un matériel plus homogène. La limite de taille la plus souvent utilisée en France correspond à une maille de 63 μm . Une limite granulométrique légèrement supérieure de 90 μm a été utilisée au cours de ce travail pour des raisons purement opératoires. Par opposition aux MES collectées dans la colonne d'eau lors des campagnes de terrain, ces échantillons de granulométrie $\leq 90 \mu\text{m}$ sont désignés par le terme de matériels "grossiers" dans la suite de ce chapitre.

Tableau VII.1. Nature et origine des échantillons particuliers estuariens étudiés dans le cadre de ce travail

Estuaire	Date de prélèvement	Zone de prélèvement	Mode d'échantillonnage	Nature des échantillons	Nombre d'échantillons	Mission	Laboratoire
Seine	1996	Tout le long de l'estuaire	Benne Shipec	Fractions fines de sédiments de surface	22		Cellule Antipollution de la Seine à Rouen
	avril 1996	Baie de Seine	Benne Shipec	Fractions fines d'échantillons de crème de vase	4	SEAV-SED	Laboratoire de Géologie Marine Université de Caen
Loire	juillet 1999	5 points de l'estuaire	Carottier de type Reineck	Fractions fines/sédiments	5	LOIRE 2	Cette étude
		Bouchon vaseux	Carottier ultra-propre	MES/Crème de vase	1		
Gironde	juin 1997	Bouchon vaseux	Carottier ultra-propre	MES/Crème de vase	11	SEDIGIR 2	DEL/PC Nantes (IFREMER)
Rhône	mars 1994	Arles et embouchure	Filtration à 0,4 µm	MES	5	ARRHO	LERCM/La Seyne (IPSN)
	1997	Embouchure	Carottage	Sédiments superficiels	7	CORAMED	LERCM/La Seyne (IPSN)
	novembre 1998	Port Saint Louis	Filtration à 0,4 µm	MES	1	BIODYPAR	Cette étude
	mai 1999	Arles	Centrifugation	MES	1		Cette étude

VII.2. Composition chimique et géochimie moyenne

La composition chimique des matériels "grossiers" présentés au paragraphe précédent a été évaluée. Les éléments majeurs Al, Fe et Mn et les teneurs en COP ont été analysés pour l'ensemble des échantillons disponibles. Lorsque cela a été possible compte tenu des quantités de matériels nécessaires à leur détermination, les taux en CaCO₃ leur ont été adjoints. A l'appui des résultats analytiques obtenus, la géochimie moyenne des particules représentative de chaque estuaire a pu être investiguée et comparée à la géochimie moyenne des matières en suspension recueillies par filtration le long du gradient salin au cours des campagnes *MARINA 8*, *MECAGIR* et *LOIRE 2*.

VII.2.1. Eléments caractérisant la matrice des différents matériels

VII.2.1.1. Cas des matières en suspension

L'ensemble des données géochimiques relatives aux matières en suspension issues des campagnes de mesures réalisées au sein des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde est reporté dans les tableaux de l'*Annexe I*. Concernant les matières en suspension caractéristiques de la zone du prodelta rhodanien, nous disposons des teneurs en éléments majeurs, en CaCO₃ et en COP des matières en suspension prélevées lors de la campagne *ARRHO*. Celles-ci sont données dans le tableau VII.2d.

Dans les trois estuaires macrotidaux, on constate une évolution à peu près analogue des teneurs en Al, Fe et Mn tout le long de la zone de mélange des eaux douces et des eaux marines (figure VII.1). Celles-ci représentent un poids particulaire relativement constant dans la zone médio-estuarienne représentatif des teneurs fluviales, puis diminuent notablement dans la partie plus aval de l'estuaire où l'influence des particules typiquement marines se fait sentir : on constate en effet une augmentation concomitante des teneurs en COP mesurées dans cette zone. Ce phénomène de mélange des particules terrigènes particulièrement riches en aluminosilicates et en oxy-hydroxydes avec les particules phytoplanctoniques se retrouve sur les profils de manganèse qui décroissent rapidement au-delà de la salinité 20. Les variations des pourcentages de Mn apparaissent plus importantes dans l'estuaire central que celles de Al et Fe, notamment dans la zone des

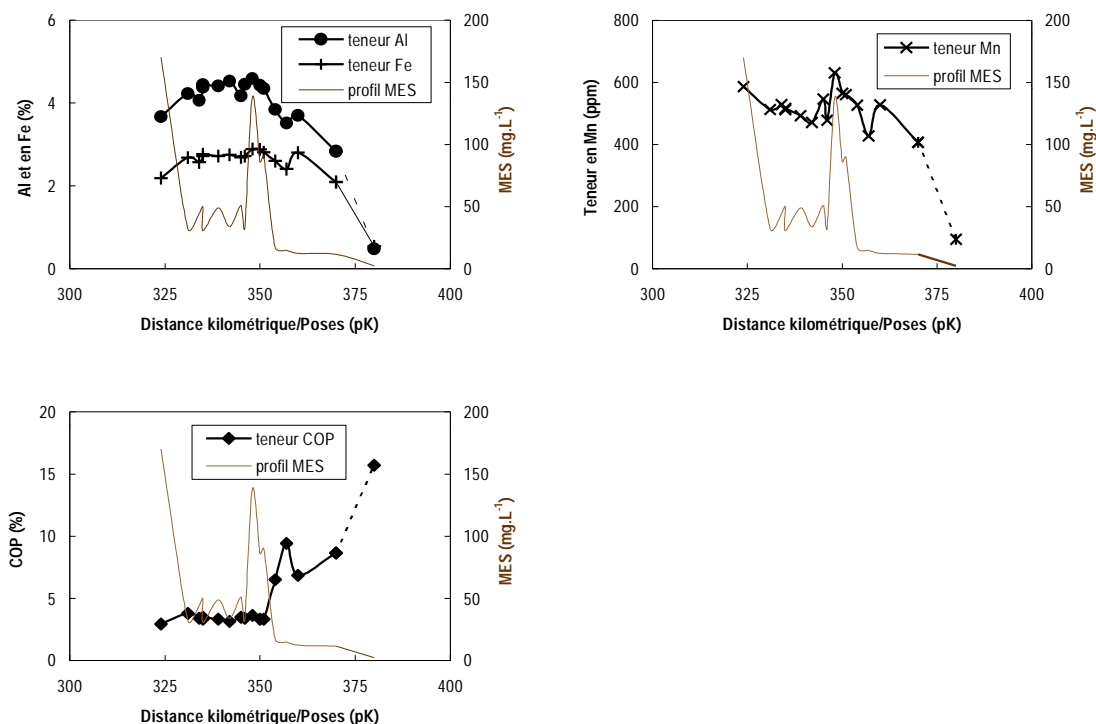
turbidités maximales, indiquant une plus grande sensibilité de cet élément aux conditions physico-chimiques rencontrées dans l'estuaire, en particulier les conditions redox.

VII.2.1.2. Cas des matériels "grossiers"

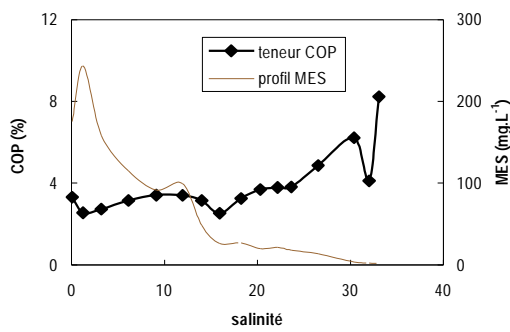
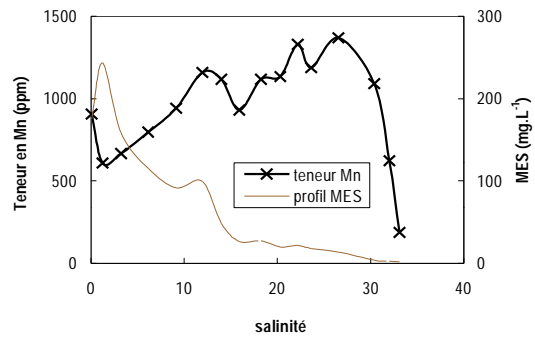
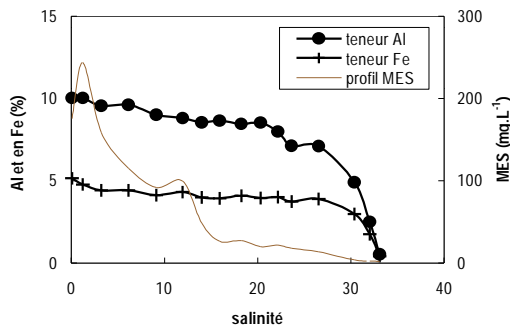
Les caractéristiques géochimiques des échantillons particuliers "grossiers" provenant des quatre estuaires sont résumées dans les tableaux VII.2. Pour les fractions fines prélevées tout le long de l'estuaire de la Seine, on retrouve les tendances décrites précédemment pour les matières en suspension, c'est-à-dire des teneurs en Al et Fe plus élevées dans la partie haute de l'estuaire et des teneurs en COP plus basses dans la partie centrale hors influence des apports directs en MOP fluviale et marine.

Figure VII.1. Evolution longitudinale des principales caractéristiques géochimiques des matières en suspension prélevées lors des campagnes réalisées dans le cadre de cette étude

(a) Estuaire de la Seine : campagne MARINA 8



(b) Estuaire de la Loire : campagne LOIRE 2



(c) Estuaire de la Gironde : campagne MECAGIR

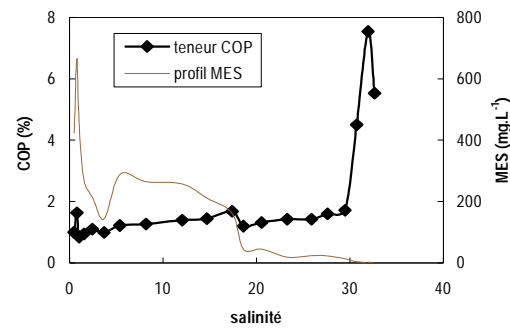
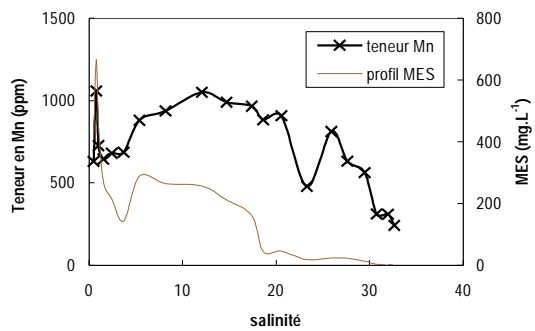
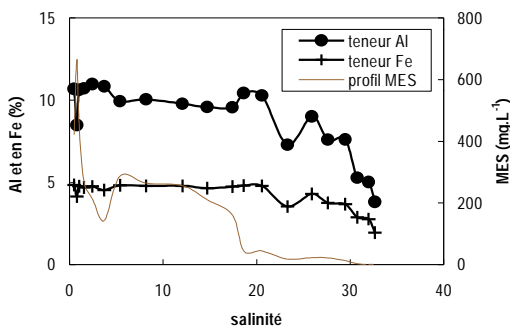


Tableau VII.2. Caractéristiques géochimiques des matériels particulaires estuariens "grossiers"

(a) Estuaire de la Seine

			CaCO ₃	Fe	Al	Mn	COP	Cd	Co
			%	%	%	ppm	%	ppm	ppm
HAUT ESTUAIRE	FF 22	Poses Amont	29.1				7.61		
	FF 21	Poses Aval	29.9	2.38	3.45	500	4.88		
	FF 20	Pont de l'Arche	19.7	2.28	3.67	500	7.78		
	FF 18	Elbeuf	28.2	2.75	3.35	660	6.31		
	FF 16	Rouen	29.1	1.77	2.51	500	6.84		
	FF 15	Croisset	19.1	2.00	2.6	500	3.84		
	FF 14	Bassin des Docks	29.9	3.05	6.52	800	5.89		
	FF 13	Grand Couronne		2.51	6.07	500	4.29		
	FF 12	La Bouille	28.2	1.17	2.49	400	6.30		
	FF 11	Val des Leux							
	FF 10	Duclair	29.4	1.46	2.71	400	2.40		
	FF 9	Mesnil sous J.	25.7	1.13	2.42	400	1.38		
FF 8	Heurteauville	26.1	1.25	2.65	300	1.65			
FF 7	La Mailleraye	27.8	1.50	2.75	400	1.89			
ESTUAIRE CENTRAL	FF 6	Caudebec	25.8	0.97	2.38	300	1.53		
	FF 5	Vatteville	18.1	1.96	3.41	500			
	FF 4	Courval	30.1	1.91	2.88	500	3.25		
	FF 3	Tancarville	31.5	2.09	3.06	500	3.90		
	FF 2	Berville	27.5	1.60	2.76	400	4.36		
	FF 1	Honfleur	24.9	1.43	2.73	400	3.67		
BAIE DE SEINE	FF 819	Baie de Seine	26.5				6.20		
	FF 1029	Baie de Seine	29.5	1.61	2.67	400	3.66		
	FF 1085	Baie de Seine	28.9	1.80	2.88	400	3.19		
	FF 1088	Baie de Seine	25.4	1.79	3.21	400	4.07		

(b) Estuaire de la Loire

		CaCO ₃	Fe	Al	Mn	COP	Cd	Co
		%	%	%	ppm	%	ppm	ppm
FF 5	Nantes	9.0	4.12	6.91	1200	3.72		
FF 4	Cordemais	7.1	4.07	7.52	1200	4.08		
FF 3	Paimboeuf	8.6	4.01	7.09	1100	4.35		
FF 2	Montoir	6.9	4.12	7.13	1100	3.48		
FF 1	St-Nazaire	7.9	3.99	6.72	900	3.72		
CdV	Le Pellerin	7.0	4.61	8.30	1700	8.30	0.41	17.8

(c) Estuaire de la Gironde

		CaCO ₃	Fe	Al	Mn	COP	Cd	Co
		%	%	%	ppm	%	ppm	ppm
CdV	1	8.0	4.01	8.38	906	1.60	0.61	
CdV	2	8.2	4.47	8.99	1028	1.50	0.67	
CdV	3	8.0	4.45	8.78	1016	1.50	0.65	
CdV	4	7.8	4.79	9.53	1099	1.48	0.68	
CdV	5	8.1	4.32	8.67	982	1.47	0.64	
CdV	6	8.0	4.60	9.02	1036	1.60	0.66	
CdV	8	8.1	4.08	8.44	914	1.58	0.65	
CdV	9	8.0	4.10	8.45	932	1.57	0.64	
CdV	18	8.1	4.74	9.36	1112	1.55	0.69	
CdV	19	7.8	5.12	9.87	1212	1.50	0.71	
CdV	20	7.8	4.71	9.46	1071	1.50	0.66	

(d) Estuaire du Rhône

		CaCO ₃	Fe	Al	Mn	COP	Cd	Co
		%	%	%	ppm	%	ppm	ppm
Sed	1	32.5	2.20	4.16	465	1.87		
Sed	2	33.8	2.72	5.05	465	3.04		
Sed	3	35.3	2.63	5.42	542	1.97		
Sed	4	35.2	2.75	5.46	619	2.65		
Sed	5	36.5	2.57	4.87	465	2.78		
Sed	7	34.2	2.72	4.72	465	2.37		
Sed	9	34.5	2.65	4.98	542	2.80		
Mes	1	9.7	2.20	14.56	1161			
Mes	2	11.7	2.41	13.82	1007			
Mes	3	18.6	3.36	9.37	774			
Mes	4a	27.1	3.68	6.76	929	3.74		
Mes	4b	23.9	3.49	6.43	1000	1.93		
Mes	11	17.4	3.15	12.01	1471			
Mes	12	20.0						

Les valeurs moyennes représentatives des données géochimiques mesurées pour les échantillons "grossiers" sont rassemblées dans les tableaux VII.3 et comparées aux données géochimiques moyennes des matières en suspension issues du même estuaire. Les coefficients de variation associés à ces données, de même que les valeurs minimales et maximales observées figurent également dans ces tableaux.

Tableau VII.3. Données géochimiques moyennes, minimales et maximales des matériels particuliers "grossiers" et des matières en suspension issus des quatre estuaires

(a) Estuaire de la Seine

		MES/Marina 8 (n=21)				Fractions fines/sédiments superficiels (n=24)			
		Min	Max	Moy	Coeff. Var.	Min	Max	Moy	Coeff. Var.
SEINE	CaCO ₃ (%)	nd	nd	nd	nd	18.1	31.5	26.8 ± 3.6	15
	Al (%)	0.5	4.6	3.7 ± 1.1	30	2.4	6.5	3.2 ± 1.1	38
	Fe (%)	0.5	2.9	2.5 ± 0.6	24	1.0	3.1	1.8 ± 0.5	28
	Mn (ppm)	95	940	500 ± 150	30	300	800	460 ± 110	23
	COP (%)	3.0	15.7	5.8 ± 3.8	66	1.4	16.6	4.4 ± 3.3	75
	Cd (ppm)	0.8	2.6	1.2 ± 0.4	33	nd	nd	nd	nd
	Co (ppm)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

(b) Estuaire de la Loire

		MES/Loire 2 (n=20)				Fractions fines/sédiments superficiels (n=5)			
		Min	Max	Moy	Coeff. Var.	Min	Max	Moy	Coeff. Var.
LOIRE	CaCO ₃ (%)	nd	nd	nd	nd	6.9	9.0	7.9 ± 0.9	11
	Al (%)	0.5	10.0	7.8 ± 2.5	32	6.7	8.3	7.3 ± 0.6	8
	Fe (%)	0.4	5.2	3.9 ± 1.1	28	4	4.6	4.2 ± 0.2	5
	Mn (ppm)	190	1610	1020 ± 320	32	900	1700	1200 ± 270	23
	COP (%)	2.3	8.2	3.7 ± 1.3	35	6.1	21.1	6.6 ± 4.2	64
	Cd (ppm)	0.21	0.42	0.30 ± 0.06	20	nd	nd	nd	nd
	Co (ppm)	2.8	18.9	14.4 ± 4.2	29	nd	nd	nd	nd

(c) Estuaire de la Gironde

		MES/Mecagir (n=19)				MES/CdV (n=11)			
		Min	Max	Moy	Coeff. Var.	Min	Max	Moy	Coeff. Var.
GIRONDE	CaCO ₃ (%)	nd	nd	nd	nd	7.8	8.2	8.0 ± 0.2	3
	Al (%)	0.5	11.0	8.9 ± 2.5	28	8.4	9.9	9.0 ± 0.5	6
	Fe (%)	2.9	4.9	4.4 ± 0.6	14	4.0	5.1	4.5 ± 0.4	9
	Mn (ppm)	310	1060	770 ± 210	27	905	1210	1030 ± 90	9
	COP (%)	0.8	5.6	1.7 ± 1.2	71	1.5	1.6	1.5 ± 0.1	7
	Cd (ppm)	0.39	1.84	0.63 ± 0.44	20	0.61	0.71	0.66 ± 0.03	5
	Co (ppm)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tableau VII.3. (Suite)

(d) Estuaire du Rhône

		MES/Panache (n=7)				Sédiments superficiels (n=7)			
		Min	Max	Moy	Coeff. Var.	Min	Max	Moy	Coeff. Var.
RHONE	CaCO ₃ (%)	9.7	27.1	16.9 ± 6.8	40	32.5	36.5	34.6 ± 1.3	4
	Al (%)	6.8	14.6	11.3 ± 3.2	28	4.2	5.5	5.0 ± 0.4	8
	Fe (%)	2.2	3.7	3.0 ± 0.6	19	2.2	2.8	2.6 ± 0.2	8
	Mn (ppm)	770	1470	1070 ± 270	27	465	620	510 ± 60	12
	COP (%)	1.9	3.7	2.8 ± 1.3	46	1.9	3.0	2.5 ± 0.4	16
	Cd (ppm)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Co (ppm)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Les grandeurs présentées amènent plusieurs commentaires. On peut dire tout d'abord que les valeurs obtenues dans le cadre de ce travail sont conformes aux grandeurs moyennes généralement mesurées au sein des estuaires étudiés (Chamley, 1971 ; Jouanneau, 1982 ; Donard, 1983 ; Etcheber, 1983 ; Cauwet, 1985 ; Maurice, 1993b). Dans l'ensemble, on note une forte adéquation de la composition chimique des matières en suspension dans la colonne d'eau et des échantillons sédimentaires. Compte tenu de leur prélèvement tout le long de l'estuaire, depuis la limite amont de la marée dynamique jusqu'à l'embouchure, et du plus grand nombre d'échantillons considérés, les fractions de l'estuaire de la Seine présentent les coefficients de variation les plus importants. Globalement, les valeurs moyennes en Al, Fe et Mn pour ces échantillons sont plus basses que les valeurs moyennes mesurées pour les MES conformément à leur granulométrie plus grossière. Néanmoins, les proportions des différents éléments majeurs entre eux, de même que la proportion de ces éléments par rapport au COP, sont tout à fait similaires pour les deux types de matériels. Les données géochimiques des échantillons de crème de vase de Gironde sont particulièrement homogènes, ce qui tient non seulement à leur finesse de grain mais aussi à l'unicité de leur lieu de prélèvement. Les fractions fines provenant de l'estuaire de la Loire et les sédiments superficiels du Rhône présentent également une grande homogénéité, ce qui est à rapprocher de la nature vaseuse et la granulométrie plus

fine de ces matériels par rapport aux échantillons plus sableux de l'estuaire de la Seine. Cette similitude globale de composition chimique nous a conforté dans l'utilisation des matériels sédimentaires superficiels et/ou des échantillons de crème de vase pour approximer les caractéristiques physico-chimiques de surface des matières en suspension représentatives des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône.

VII.2.2. Relation entre les éléments et phases minérales associées

Les relations entre les différents éléments analysés sont résumées par les corrélations mentionnées ci-après. Les représentations graphiques bi-éléments associées figurent dans l'*Annexe II*.

VII.2.2.1. Estuaire de la Seine

Sur la base des matrices de corrélation obtenues pour les matières en suspension prélevées lors de la campagne *MARINA 8* et indiquées au tableau VII.4a, il s'avère que les concentrations en Fe et Al varient linéairement : $Fe (\%) = 0.56 Al (\%) + 0.38$ ($r^2 = 0.95$). Cette régression indique qu'une partie seulement du fer est lié à Al puisqu'il reste pratiquement 0.4 % de Fe en l'absence d'Al, ce qui représente 16 % de la totalité du fer. Les régressions obtenues pour le manganèse indiquent que Mn pourrait aussi être lié aux argiles dans une proportion analogue à Fe puisque 18 % du manganèse total demeure présent en l'absence de Al : $Mn (\%) = 0.016 Al (\%) + 0.009$ ($r^2 = 0.78$). D'après $Mn (\%) = 0.009 Fe (\%) + 0.014$ ($r^2 = 0.78$), les deux tiers de la partie de Mn non localisée dans les minéraux argileux se trouverait liée à Fe. Cela pourrait signifier qu'une partie de Fe et de Mn est copécipitée à la surface des MES. En tout cas, on peut fortement envisager une large présence de Fe et de Mn à l'état d'oxy-hydroxydes.

Une analyse similaire a été effectuée à partir des corrélations mises en évidence pour les fractions fines prélevées au sein de cet estuaire. Celles-ci semblent indiquer une partie plus importante du fer et du manganèse total incorporées dans le réseau des aluminosilicates, les quantités non liées à Al correspondant vraisemblablement à une (co)précipitation de Fe et de Mn sous forme d'oxy-hydroxydes (tableau VII.4). Les modèles de régression concernant Ca ne montrent aucune relation avec les autres éléments.

Tableau VII.4. Matrices de corrélation calculées d'après les teneurs en éléments majeurs des particules issues des estuaires majeurs français. Les coefficients de corrélation dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont représentés en gras. Les valeurs négatives indiquent une anti-corrélation. Les symboles (*) rendent compte de la significativité des coefficients indiqués : * (5 %) ; ** (1 %) ; *** (0.1 %)

(a) Estuaire de la Seine

		<i>Fractions fines sédimentaires</i>				
		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 22</i>	Al	1	0.77***	0.72***	0.10	0.54**
	Fe		1	0.89***	0.00	0.90***
	Mn			1	0.10	0.78***
	Ca				1	0.14
	COP					1

		<i>MES/Campagne MARINA 8</i>				
		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 20</i>	Al	1	0.97***	0.88***		-0.95***
	Fe		1	0.87***		-0.90***
	Mn			1		-0.89***
	Ca				1	
	COP					1

(b) Estuaire de la Loire

		<i>Fractions fines sédimentaires</i>				
		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 5</i>	Al	1	0.89*	0.94*	-0.54	0.32
	Fe		1	0.95*	-0.17	0.22
	Mn			1	0.33	0.10
	Ca				1	0.24
	COP					1

		<i>MES/Campagne LOIRE 2</i>				
		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 16</i>	Al	1	0.97***	0.40		-0.79***
	Fe		1	0.52*		-0.77***
	Mn			1		-0.33
	Ca				1	
	COP					1

Tableau VII.4. (Suite)

(c) Estuaire de la Gironde

Echantillons de crème de vase

		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 11</i>	Al	1	0.98***	0.97***	-0.57	-0.50
	Fe		1	0.99***	-0.53	-0.51
	Mn			1	-0.49	-0.50
	Ca				1	0.17
	COP					1

MES/Campagne MECAGIR

		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 20</i>	Al	1	0.945***	0.22		-0.61**
	Fe		1	0.37		-0.56**
	Mn			1		-0.14
	Ca				1	
	COP					1

(d) Estuaire du Rhône

Sédiments superficiels/embouchure/Campagne CORAMED

		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 7</i>	Al	1	0.79*	0.72*	0.62	0.35
	Fe		1	0.41	0.52	0.62
	Mn			1	0.32	0.00
	Ca				1	0.35
	COP					1

MES/Panache/Campagne ARRHO

		Al	Fe	Mn	Ca	COP
<i>n = 7</i>	Al	1	-0.93**	0.46	-0.96***	
	Fe		1	-0.28	0.96***	
	Mn			1	-0.30	
	Ca				1	
	COP					1

VII.2.2.2. Estuaires de la Loire et de la Gironde

Les matrices de corrélation linéaire des matériels particuliers issus de ces deux estuaires sont résumées dans les tableaux VII.4b et c. Conformément à ce qui a été observé dans l'estuaire de la Seine, les concentrations en Fe corrélaient fortement celles en Al : $Fe (\%) = 0.43 Al (\%) + 0.56$ pour les MES de Loire et $Fe (\%) = 0.37 Al (\%) + 0.93$ pour les MES girondines, avec un coefficient de détermination r^2 identique de 0.95. Toutefois là encore, les droites de régression semblent montrer qu'il reste une partie de Fe non intégrée dans la matrice cristalline pour les deux types de MES : près de 15 % pour les MES de Loire et 20 % pour les MES de Gironde, pouvant indiquer la présence notable là aussi de Fe sous forme d'oxy-hydroxydes. Une variation linéaire satisfaisante des concentrations en Fe et Al est également observée pour les fractions fines sédimentaires des deux estuaires ($r^2 = 0.80$ pour les fractions fines de la Loire ; $r^2 = 0.96$ pour les particules de crème de vase). Cependant, contrairement à ce qui est observé pour les MES, Mn corrélaient également fortement Al, si bien qu'il semble que ce soient les formes résiduelles de Mn et de Fe qui dominent dans les fractions fines et les particules de crème de vase prélevées. Cela apparaît cohérent avec différentes données existantes qui montrent que les sédiments superficiels se caractérisent toujours par une forte proportion de formes résiduelles (Span, 1984 ; Marin, 1998). En l'absence d'indication que Mn soit lié aux argiles (corrélation linéaire $Mn = f(Al) : r^2 = 0.16$) et d'association avec Fe (corrélation linéaire $Mn = f(Fe) : r^2 = 0.27$), on peut supposer que cet élément est largement présent dans les matières en suspension sous forme d'oxydes cristallisés (MnO_2) et/ou coprécipité à leur surface sous forme de concrétions amorphes plutôt qu'incorporé dans le réseau des aluminosilicates.

Pour les échantillons sédimentaires des deux estuaires, tous les éléments majeurs corrélaient négativement Ca extrapolé à partir des taux de $CaCO_3$ mesurés. Ceci est conforme aux résultats habituellement rencontrés dans la littérature qui montrent que moins de 2 % de Ca total est associé aux minéraux argileux (Thomas et Huang, 1996).

VII.2.2.3. Estuaire du Rhône

Les matrices de corrélation relatives aux sédiments prélevés au large de l'embouchure rhodanienne montrent l'existence d'une fraction résiduelle du fer et du

manganèse analogue à celle des particules de l'estuaire de la Seine : $Fe (\%) = 0.34 Al (\%) + 0.92$ ($r^2 = 0.63$) et $Mn (\%) = 0.01 Fe (\%) + 0.016$ ($r^2 = 0.52$) (tableau VII.4d). Un peu plus du tiers de fer et de manganèse restants forment donc vraisemblablement des revêtements d'oxydes *a priori* non coprécipités si on en juge l'absence de corrélation directe entre Mn et Fe ($r^2 = 0.17$). A l'inverse, l'absence de corrélation observée entre Al et Fe, de même qu'entre Al et Mn pour les matières en suspension confirme, sinon l'absence, du moins une incorporation très faible de Fe et Al dans la matrice cristalline particulière, indiquant la présence *quasi* totale de Fe et de Mn à la surface des particules sous forme d'oxy-hydroxydes. Pour les deux types d'échantillons, on observe comme pour les échantillons des autres estuaires une absence de corrélation entre Ca et les autres éléments majeurs. Malgré sa valeur proche de 1, le coefficient de corrélation liant à première vue Ca et Fe ne trouve pas de signification évidente.

VII.2.2.4. Conclusion

Les matrices de corrélation linéaires qui viennent d'être commentées indiquent une information récurrente concernant l'édifice des particules estuariennes : celles-ci présentent toutes une fraction relativement importante de fer et de manganèse engagée sous forme d'oxy-hydroxydes, ce qui leur confère *a priori* une réactivité de surface importante vis-à-vis des métaux étant données les capacités de rétention importantes des espèces métalliques rapportées pour ces phases dans la littérature (Davis et Leckie, 1978 ; Benjamin et Leckie, 1981 ; Balistrieri et Murray, 1986 ; Dzombak et Morel, 1990 ; Todorovic *et al.*, 1992 ; Backes *et al.*, 1995). On tentera de préciser l'importance effective de ces fractions dans les propriétés de surface et de sorption des particules des différents estuaires au chapitre suivant. On s'intéressera également au rôle de la matière organique, dont l'importance dans la réactivité de surface des particules a déjà été soulignée (Hunter, 1980 ; Garnier *et al.*, 1990, 1991, 1993 ; Murphy *et al.*, 1992 ; Campbell *et al.*, 1997).

VII.2.3. Estimation de la minéralogie des MES par estuaire

A partir de la totalité des teneurs en Al, Fe, Mn, CaCO₃ et COP indiquées au paragraphe précédent et un certain nombre d'approximations, il est possible de proposer une composition géochimique moyenne des matériels particuliers de chaque estuaire,

donnant le pourcentage massique moyen des principales fractions minéralogiques : matière organique particulaire, carbonates, argiles, et quartz. Les approximations utilisées sont précisées dans ce qui suit.

En première approximation, le pourcentage moyen en MOP des particules de crème de vase de Gironde a été estimé à partir des teneurs en COP déterminées analytiquement et en considérant que $MOP = 2 \times COP$. Il est d'usage en effet de considérer que le carbone organique particulaire constitue de l'ordre de 50 % du poids total de la matière organique des particules naturelles (Etcheber, 1983 ; Span, 1984 ; Cauwet, 1985 ; Buffle, 1988 ; Marin, 1998). La fraction organique totale des échantillons sédimentaires de Seine, de Loire et du Rhône a été déterminée de manière expérimentale en mesurant leur perte au feu après calcination à 480°C. En seconde approximation, nous avons considéré comme négligeable la contribution des feldspaths détritiques. De fait, la *quasi* totalité de l'aluminium mesurée peut être considérée comme représentative de la fraction argileuse. En effet, l'aluminium est l'un des composants majeurs du réseau cristallin des minéraux argileux. Sa distribution dans les sédiments marins est presque exclusivement associée aux apports en aluminosilicates de matériel biogène (Marin, 1998), ce qui fait qu'il est généralement utilisé comme un indicateur de matériel terrigène (Copin-Montegut et Copin-Montegut, 1976). Le pourcentage massique attribué à la phase argileuse totale a donc été estimé à partir de la teneur moyenne en Al et en admettant que Al représente environ 15 % du poids total de la phase argileuse. L'abondance moyenne en Al utilisée est représentative de la gamme généralement observée pour la teneur en Al des minéraux argileux courants (10 – 21 %) (Thomas et Huang, 1996). Enfin, en effectuant une ultime simplification qui consiste à réduire la composition minéralogique des matières en suspension et des fractions fines sédimentaires estuariennes à un mélange argiles + carbonates + MOP + quartz, la contribution de cette dernière phase a été extrapolée par le complément à 100.

Pour indication, puisqu'ils ne participent pas en tant que tels à la minéralogie du matériel particulaire, la contribution des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn à la matrice particulaire a également été estimée à partir des teneurs en fer et manganèse labiles mesurées après extraction chimique. Ce mode d'évaluation apparaît plus adapté qu'une estimation faite à partir des teneurs totales en Fe et Mn, dans la mesure où, sinon la majorité, du moins une partie importante de ces éléments est vraisemblablement incorporée

dans le réseau des aluminosilicates et ne sont pas représentatives des phases réactives que constituent les *coatings* de fer et de manganèse (cf. corrélations linéaires présentées au paragraphe précédent). Les travaux portant sur l'étude de la répartition particulaire des éléments traces indiquent d'ailleurs que dans le cas des sédiments de surface récents, plus de 85 % de Fe se retrouvent dans la fraction résiduelle (Span, 1984 ; Rule et Alden, 1992 ; Giani *et al.*, 1994 ; L'Her Roux *et al.*, 1998). En ce qui concerne Mn, il serait majoritairement réparti entre la fraction carbonatée et les oxy-hydroxydes. Dans le cas des matières en suspension, ce sont plutôt les fractions non résiduelles qui dominent à la fois pour Fe et Mn essentiellement présents sous la forme de revêtements (co)précipités à la surface des particules (Singh et Subramanian, 1984 ; Schoer et Förstner, 1985 ; Coston *et al.*, 1995). Cela étant, nous avons approximé la proportion massique des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn en supposant la seule présence des formes faiblement cristallisées $MnO_{1,96}$ (birssenite) et $Fe_3O_7OH, 4H_2O$ (ferrihydrite), ce qui constitue bien évidemment une vision simplifiée de la réalité, puisque Fe et Mn sont présents sous de nombreuses formes oxydées plus ou moins hydratées majoritairement amorphes (Jenne, 1977 ; Davis et Leckie, 1978 ; Davis-Colley *et al.*, 1984).

Ces simplifications et approximations, aussi réductrices soient elles de la structure réelle des particules naturelles, présentent l'avantage de permettre de proposer une géochimie moyenne et de permettre une comparaison des compositions chimiques de particules d'origine diverse, établies sur la base de critères identiques, à partir de la seule mesure de leurs teneurs en éléments majeurs, sans que des techniques analytiques pointues n'aient été mises en œuvre (analyse minéralogique par diffractiométrie des rayons X, méthodes spectrométriques diverses, observation au microscope électronique à balayage). Les caractéristiques géochimiques moyennes des particules des estuaires majeurs français évaluées sur la base de ces approximations sont indiquées dans le tableau VII.5.

La figure VII.2 permet de visualiser schématiquement les proportions relatives des divers constituants. Les données concernant la répartition de la fraction argileuse des substrats des différents estuaires sont issues de travaux antérieurs (Chamley, 1971 ; Avoine, 1981 ; Jouanneau, 1982 ; Donard, 1983). On peut noter la similitude de composition des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde. Celles des estuaires

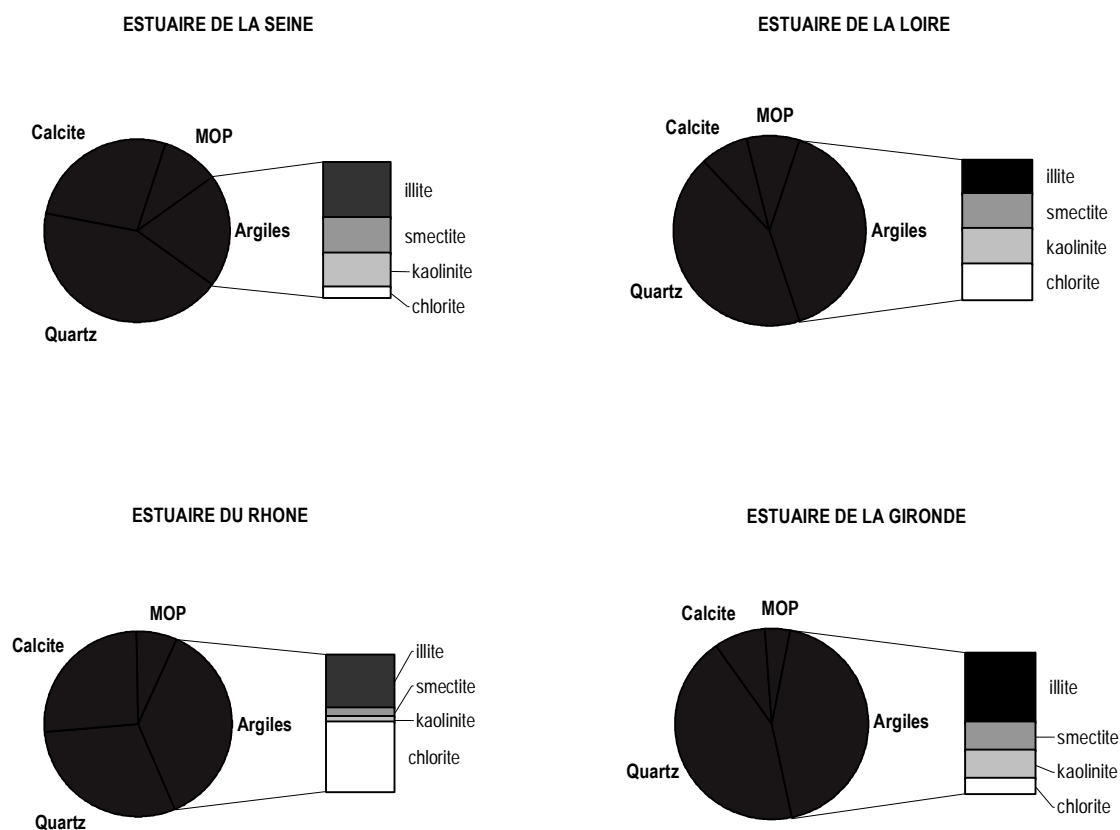
Tableau VII.5. Géochimie moyenne des matériels estuariens étudiés dans ce travail (exprimée en pourcentages massiques). Les abréviations "CH" et "AA" renvoient à la nature des milieux extractants utilisés pour extraire les oxhydroxydes de fer et de manganèse (CH : solution NH₂OH, HCl ; AA : milieu ascorbate)

		Données bibliographiques		Nos résultats
SEINE	Quartz			43
	Calcite	28 à 32 [1]		27
	Argiles			20
	MOP			10
	Fe labile/CH			21.1
	Fe labile/AA			11.0
	Mn labile/CH			57.9
	Mn labile/AA			16.1
	LOIRE	Quartz		
Calcite				8
Argiles				40
MOP		7 à 8 [2][3]		9
Fe labile/CH				11.6
Fe labile/AA				6.1
Mn labile/CH				
Mn labile/AA				32.5
GIRONDE		Quartz	33 [4]	
	Calcite	7.5 [4]		8
	Argiles	55 [4]		39 à 42
	MOP	4 [4]		4
	Fe labile/CH			9.0
	Fe labile/AA			4.2
	Mn labile/CH			9.6
	Mn labile/AA			29.6
	RHONE	Quartz	21 [5]	25 [6]
Calcite		26 [5]	30 [6]	26
Argiles		40 [5]	37 [6]	37
MOP		13 [5]	8 [6]	7
Fe labile/CH				
Fe labile/AA				11.1
Mn labile/CH				
Mn labile/AA				32.5

[1] Avoine, 1981 ; [2] Maurice, 1993b ; [3] Benyahya et Garnier (2000) ; [4] Donard (1983) ; [5] Cauwet et al. (1980), Sioud (1994) ; [6] Thomas et Huang (1996)

de la Seine et du Rhône se démarquent par leur plus grande abondance en carbonates au détriment des fractions quartzeuse et argileuse qui reflètent la nature très calcaire des deux bassins versants. La matière organique est présente dans des proportions analogues pour les matériels de Seine, de Loire et du Rhône dont elle constitue de 7 à 10 %. Les particules de Gironde sont moins riches en matière organique, avec une teneur de 4 % seulement. A la lumière des diagrammes qui viennent d'être établis, nous allons tenter de montrer dans quelles mesures les similarités et les différences de composition géochimique ont un impact sur les propriétés de surface de divers substrats et en quoi elles influencent leur réactivité globale vis-à-vis du cadmium, du cobalt et du césium.

Figure VII.2. Composition géochimique moyenne des matériels particulaires estuariens étudiés dans ce travail. Les données concernant la composition de la phase argileuse des différents substrats sont issues de la littérature (Chamley, 1971 ; Avoine, 1981 ; Jouanneau, 1982 ; Donard, 1983)



VII.3. Propriétés physico-chimiques de surface

Ce paragraphe est consacré à la présentation des résultats relatifs aux propriétés physico-chimiques intrinsèques de surface des matériels particuliers prélevés au sein des quatre estuaires étudiés.

VII.3.1. Les surfaces spécifiques

La surface spécifique constitue avec la capacité d'échange cationique et les paramètres acido-basiques ($[≡SOH]_{tot}$, $pKa_{1,s}$ (int), $pKa_{2,s}$ (int)), les propriétés de surface les plus fréquemment utilisées pour rendre compte de la réactivité de surface des particules des milieux aquatiques.

Les relations classiquement décrites dans la littérature sont la dépendance de la surface spécifique avec la granulométrie ou la composition minéralogique des substrats (Martin *et al.*, 1986 ; Biscan *et al.*, 1991 ; Garnier *et al.*, 1993). Pour une même méthode de détermination des surfaces spécifiques, ces deux *pools* de données – granulométrie et composition chimique - permettent en effet le plus souvent d'expliquer les différences de surface observées d'un échantillon à l'autre. La surface spécifique d'un échantillon est inversement proportionnelle au diamètre des particules qui le constituent, autrement dit la surface mesurée sera d'autant plus grande que les particules sont fines. La figure VII.3 qui présente les surfaces spécifiques mesurées pour les sédiments superficiels bruts prélevés dans l'estuaire de la Seine et les fractions fines associées en est une bonne illustration. Si on s'en réfère à la bibliographie, une granulométrie fine va généralement de paire avec une richesse en oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et donc une surface spécifique élevée. Au contraire, une teneur importante en carbonates associés à la fraction la plus grossière des sédiments, contribue le plus souvent à une surface spécifique moindre. Quant aux argiles, avec une granulométrie inférieure à 2 μm , elles constituent la fraction la plus fine des particules ; ainsi les échantillons à la nature argileuse marquée présentent en général des surfaces spécifiques importantes.

Les surfaces spécifiques mesurées dans le cadre de cette étude figurent au tableau VII.6.

Tableau VII.6. Surfaces spécifiques (en $m^2.g^{-1}$) déterminées pour les matériels particulaires estuariens étudiés

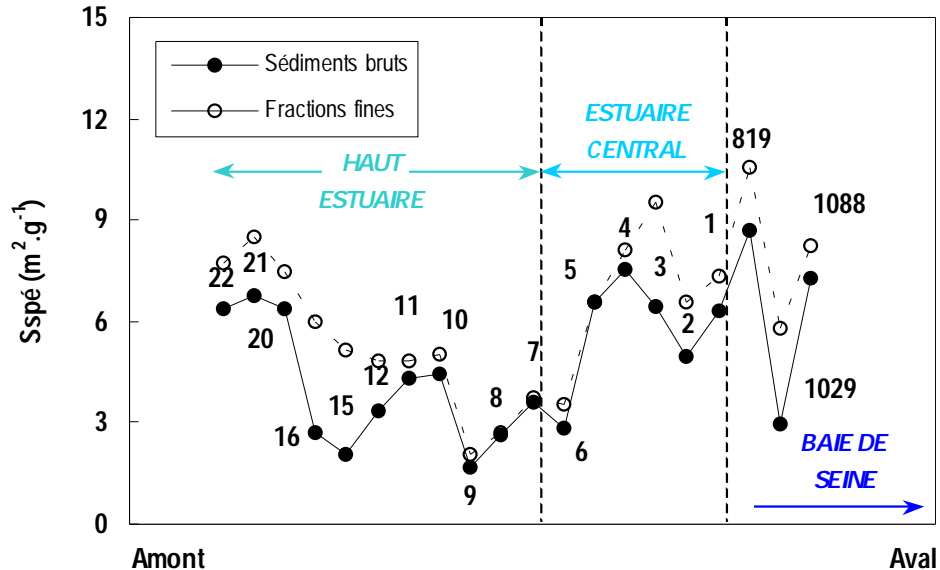
Seine		Sspé	Gironde		Sspé
↑ HAUT ESTUAIRE ↓	FF 22	7.73	CdV 1	31.69	
	FF 21	8.49	CdV 2	37.33	
	FF 20	7.48	CdV 3	32.42	
	FF 18	7.55	CdV 4	35.60	
	FF 16	5.98	CdV 5	33.40	
	FF 15	5.17	CdV 6	51.41	
	FF 14		CdV 8	46.06	
	FF 13		CdV 9	34.64	
	FF 12	4.80	CdV 18	37.81	
	FF 11	4.84	CdV 19	31.10	
	FF 10	5.04	CdV 20	37.20	
	FF 9	2.07			
FF 8	2.73				
FF 7	3.74				
↑ ESTUAIRE CENTRAL ↓	FF 6	3.56			
	FF 5	6.57			
	FF 4	7.52			
	FF 3	9.53			
	FF 2	6.54			
	FF 1	6.28			
↑ BAIE DE SEINE ↓	FF 819				
	FF 1029	5.80			
	FF 1085	7.25			
	FF 1088	6.82			
			Loire	Sspé	
			FF 5	21.08	
			FF 4	22.38	
			FF 3	20.81	
			FF 2	20.70	
			FF 1	19.84	
			CdV	31.95	

Séd. Rhône	Sspé	MES Rhône	Sspé
Sed 1	4.51	Mes 1	
Sed 2	8.40	Mes 2	
Sed 3	9.50	Mes 3	17.64
Sed 4	10.73	Mes 4a	15.95
Sed 5	7.75	Mes 4b	6.73
Sed 7	7.27	Mes 11	
Sed 9	9.30	Mes 12	

VII.3.1.1. Commentaires des valeurs observées

Les valeurs les plus faibles sont mesurées pour les fractions fines des sédiments superficiels provenant de l'estuaire de la Seine, celles-ci variant de 2,07 à 9,53 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (figure VII.3). Cela tient avant tout à la granulométrie plus grossière de ces fractions inférieures à 90 μm , par rapport à celle du matériel girondin par exemple, nécessairement constitué de particules de diamètre plus petit compte tenu de la nature de ces échantillons (crème de vase). Plusieurs auteurs ont montré qu'au sein des estuaires soumis à l'influence de la marée, les surfaces spécifiques maximales s'observent pour les matériaux particuliers situés à hauteur du bouchon vaseux. Ce phénomène s'explique par le tri granulométrique naturel qui s'opère à la faveur des facteurs hydrodynamiques qui règnent dans ces systèmes (Mouchel, 1988 ; Dupont *et al.*, 1999).

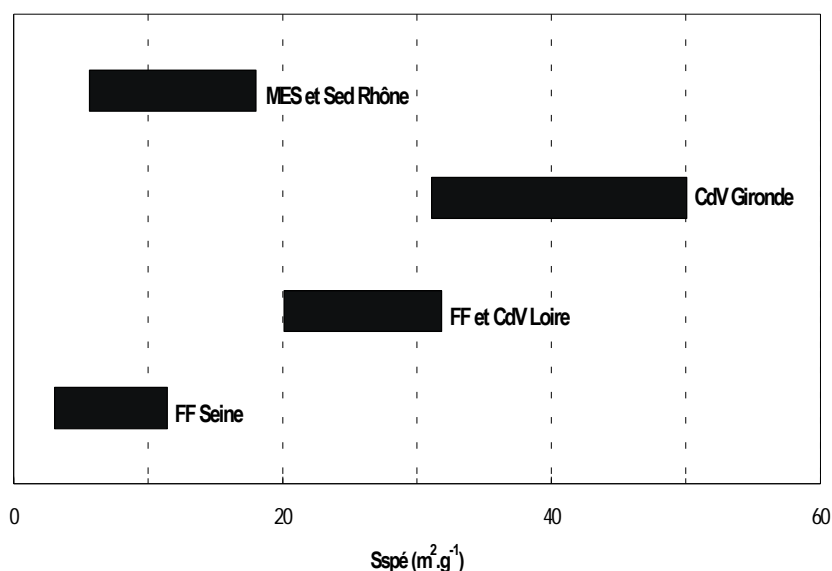
Figure VII.3. Comparaison des surfaces spécifiques des sédiments superficiels 1 à 22 prélevés dans l'estuaire de la Seine en 1996 et des fractions fines associées. Les échantillons 819, 1029 et 1088 sont des échantillons de crème de vase prélevés en baie de Seine au cours de la même année



A ce propos, on peut noter la similitude des $S_{spé}$ mesurées pour les sédiments bruts ($< 2 \text{ mm}$) et les fractions fines ($< 90 \mu\text{m}$) des échantillons 5 à 9 prélevés dans la zone de turbidité maximale de l'estuaire de la Seine, indiquant la présence d'un matériel

sédimentaire essentiellement constitué de fractions fines dans cette partie de l'estuaire (figure VII.3). Néanmoins paradoxalement, les valeurs associées à ces échantillons ne correspondent pas aux maxima des *Sspé* observées dans cet estuaire comme on pourrait *a priori* s'y attendre. Ce constat confirme que la composition chimique intervient pour une bonne part dans la surface spécifique des particules : les échantillons 5 à 9 présentent en effet les pourcentages en Fe, Mn et COP les plus faibles de tous les échantillons collectés le long du gradient longitudinal de l'estuaire de la Seine (cf. tableau VII.2a), ce qui peut s'expliquer par les processus redox importants qui se déroulent dans la zone du bouchon vaseux et qui peuvent occasionner notamment une minéralisation de la matière organique particulaire et une dissolution des oxy-hydroxydes de Mn.

Figure VII.4. Comparaison entre les surfaces spécifiques mesurées pour les échantillons particulaires issus des estuaires majeurs français



Les différences de *Sspé* observées entre les particules de Seine et celles de Gironde peuvent aussi tenir à la richesse intrinsèque plus importante en carbonates des sédiments de l'estuaire de la Seine en liaison avec la nature lithologique du bassin versant. Ainsi, pour une même fraction granulométrique de ces matériels, on doit s'attendre à une surface spécifique plus grande des particules de Gironde qui présentent par ailleurs un caractère argileux plus prononcé.

Les particules girondines présentent les surfaces spécifiques les plus élevées de tous les échantillons étudiés avec une moyenne d'environ $37 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur rejoint les valeurs mesurées par Martin *et al.* (1986) et Mouchel (1988) dans la zone du bouchon vaseux girondin. Deux des échantillons, les échantillons 6 et 8, présentent des valeurs plus élevées avoisinant les $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. On ne peut pas invoquer une richesse plus importante en fer et en manganèse de ces échantillons pour expliquer ces différences (cf. tableau VII.2c). Quant à leurs teneurs respectives en Al et COP, elles ne se distinguent pas non plus des valeurs observées pour les autres échantillons. La composition chimique des particules ne permet donc pas *a priori* d'expliquer ces différences. Des causes d'ordre physique ou encore stérique pourraient en être à l'origine : porosité plus élevée des échantillons 6 et 8 ; arrangement spatial variable des molécules organiques adsorbées à la surface des particules pouvant, dans certaines conformations, "gêner" la fixation des molécules d'azote, étant donnée la température où est réalisée l'analyse ; présence plus importante d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse ou encore de matière organique sous forme de *coatings* masquant plus ou moins les pores des particules.

Les surfaces spécifiques mesurées pour les fractions fines de la Loire sont intermédiaires à celles obtenues pour les particules de Seine et de Gironde et du même ordre de celles données par Mouchel (1988). Ces résultats semblent pouvoir directement être expliqués par la différence de composition chimique des différents échantillons : les particules de Loire sont en effet beaucoup moins riches en CaCO_3 que les particules de Seine. Elles présentent une plus grande teneur en oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et une plus grande richesse en aluminosilicates (cf. tableau VII.2b). Quant à la surface spécifique de l'unique échantillon de crème de vase de Loire considéré dans le cadre de cette étude, elle est de l'ordre de celles observées pour les échantillons de crème de vase girondine.

En ce qui concerne les particules rhodaniennes, les sédiments superficiels se caractérisent sans surprise par des surfaces plus basses que les matières estuariennes recueillies dans la colonne d'eau par filtration à $0,4 \mu\text{m}$. Celles-ci varient de $4,5$ à $10,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre une moyenne de $16,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les matières en suspension ayant fait l'objet de mesures. Globalement, les grandeurs déterminées sont similaires à celles mesurées par Sioud (1994) sur des matières en suspension prélevées le long du gradient

salin rhodanien lors de différentes campagnes de terrain. La valeur moyenne caractéristique des surfaces spécifiques des particules de l'estuaire du Rhône proposée par ce dernier est de $9,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $9,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour cette étude, si l'on moyenne les surfaces spécifiques de l'ensemble des échantillons ayant fait l'objet d'une évaluation (MES + sédiments). Les surfaces spécifiques des sédiments rhodaniens sont en moyenne de 20 % plus élevées que celles présentées par les fractions fines de Seine. Les particules rhodaniennes présentent un pourcentage en carbonate de calcium du même ordre que celui des particules de Seine, la proportion de la phase carbonatée ne permet donc pas d'expliquer les différences observées. Cette fois, il semble que la fraction argileuse soit à l'origine de ces différences. Les sédiments et les matières en suspension du Rhône présentent en effet un pourcentage en Al deux fois plus élevée que celui des fractions fines de Seine (cf. tableau VII.2d), ce qui augure d'une teneur en aluminosilicates également deux fois plus importante - ceci en admettant une teneur moyenne voisine en Al des différentes argiles composant les particules étudiées, ce qui n'est pas tout à fait vrai (cf. paragraphe VII.2.3) - et par conséquent d'une surface spécifique plus élevée. La dernière remarque que l'on peut faire concerne la surface spécifique de l'échantillon Mes 4b. Cet échantillon présente une faible surface spécifique au regard des grandeurs mesurées pour les autres échantillons de matières en suspension. Cette différence tient en premier lieu à la technique de centrifugation utilisée pour prélever Mes 4b (cf. paragraphe IV.2.4). Ce mode de prélèvement entraîne nécessairement la récupération de particules plus grossières que lorsque celles-ci sont recueillies par filtration, ceci malgré une vitesse de rotation adaptée de la centrifugeuse.

VII.3.1.2. Contribution des différentes phases géochimiques

A partir des données géochimiques des particules étudiées et des surfaces spécifiques correspondantes mesurées, nous avons établi les graphiques bi-variables $S_{spé} = f(\% \text{ Al}, \text{ Fe}, \text{ Mn}, \text{ CaCO}_3, \text{ COP}, \text{ Fe labile}, \text{ Mn labile})$ dans le but de tenter d'évaluer la contribution des composants majeurs particulaires, et par extrapolation, la contribution des principales phases géochimiques à la surface spécifique globale des particules des différents estuaires. Ces graphiques ont d'abord été établis pour les lots de particules de chaque estuaire, puis en considérant l'ensemble des échantillons de la Seine, de la Loire,

de la Gironde et du Rhône. Les représentations graphiques établies pour le matériel de chaque site sont présentées en *Annexe III*. Les coefficients de corrélation (r) associés sont donnés dans le tableau VII.7. Les valeurs de la dernière ligne du tableau sont les coefficients obtenus en prenant en compte la totalité des mesures disponibles pour les quatre estuaires. Les graphiques correspondant à ce dernier cas de figure sont regroupés à la figure VII.5.

Tableau VII.7. Coefficients de corrélation entre les surfaces spécifiques des particules étudiées et leurs propriétés géochimiques. Les abréviations "CH" et "AA" désignent les milieux chimiques utilisés pour extraire les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn labiles (CH : chlorure d'hydroxylammonium, pH=2 ; AA : acide ascorbique, citrate et bicarbonate de sodium, pH=8). Les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont indiqués en gras. Les valeurs notées entre parenthèses correspondent à la taille des échantillons. Les symboles (*) rendent compte de la significativité des coefficients indiqués : * (5 ;%) ; ** (1 %) ; *** (0,1 %)

	Al	Fe	Fe/CH	Fe/AA	Mn	Mn/CH	Mn/AA	CaCO ₃	MOP
Seine	0.71*** (17)	0.78*** (19)	-0.21 (17)	0.15 (10)	0.63** (18)	0.59 (8)	0.53 (11)	0.18 (18)	0.76*** (17)
Loire	0.95** (6)	0.97*** (6)	0.88 (5)	0.89** (6)	0.96** (6)	nd	0.88** (6)	-0.43 (6)	0.95** (6)
Gironde	-0.11 (11)	-0.08 (11)	0.30 (11)	-0.63* (11)	-0.20 (11)	0.19 (10)	-0.23 (11)	0.22 (11)	0.75** (11)
Rhône	0.84** (10)	0.68** (10)	0.86* (5)	0.88** (8)	0.91*** (9)	0.80* (6)	0.89*** (9)	-0.81** (9)	0.80** (9)
Bilan ^[1]	0.86*** (35)	0.90*** (34)	-0.49**(31)	-0.39* (24)	0.93*** (34)	-0.19 (15)	0.79*** (25)	-0.74*** (35)	0.78*** (35)

^[1] données relatives aux échantillons de crème de vase de Gironde non prises en compte

Les coefficients de corrélation obtenus amènent un certain nombre de commentaires :

- ☑ les coefficients r (Al), r (Fe) et r (Mn) associés aux particules de Seine, de la Loire et du Rhône montrent que la surface spécifique de ces échantillons est bien corrélée à Al, Fe et Mn. Les teneurs en Al étant représentatives de la contribution en aluminosilicates, on peut donc en déduire une bonne corrélation de la surface spécifique avec la fraction argileuse de ces substrats. Au paragraphe VII.2.2, nous avons établi qu'une partie du fer et du manganèse particulaire est engagée dans des oxy-hydroxydes plus ou moins bien ordonnés. Les coefficients fortement significatifs r (Fe) et r (Mn) qui sont observés pourraient donc signifier une contribution importante de ces fractions à la surface spécifique globale des particules. Si l'on se réfère aux surfaces spécifiques très importantes qui sont rapportées pour les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn amorphes présents sous forme de *coatings* à la surface des particules naturelles (Loganathan et

Figure VII.5. Graphiques bi-variables rendant compte des relations pouvant exister entre les surfaces spécifiques des échantillons particulaires estuariens et leurs constituants chimiques majeurs. Les données relatives aux échantillons de crème de vase de Gironde sont figurées à titre de comparaison avec les données des autres estuaires. Cependant, elles n'ont pas été utilisées pour le calcul des coefficients de corrélation indiqués à la dernière ligne du tableau VII.7 en raison de la nature sédimentaire différente de ces substrats

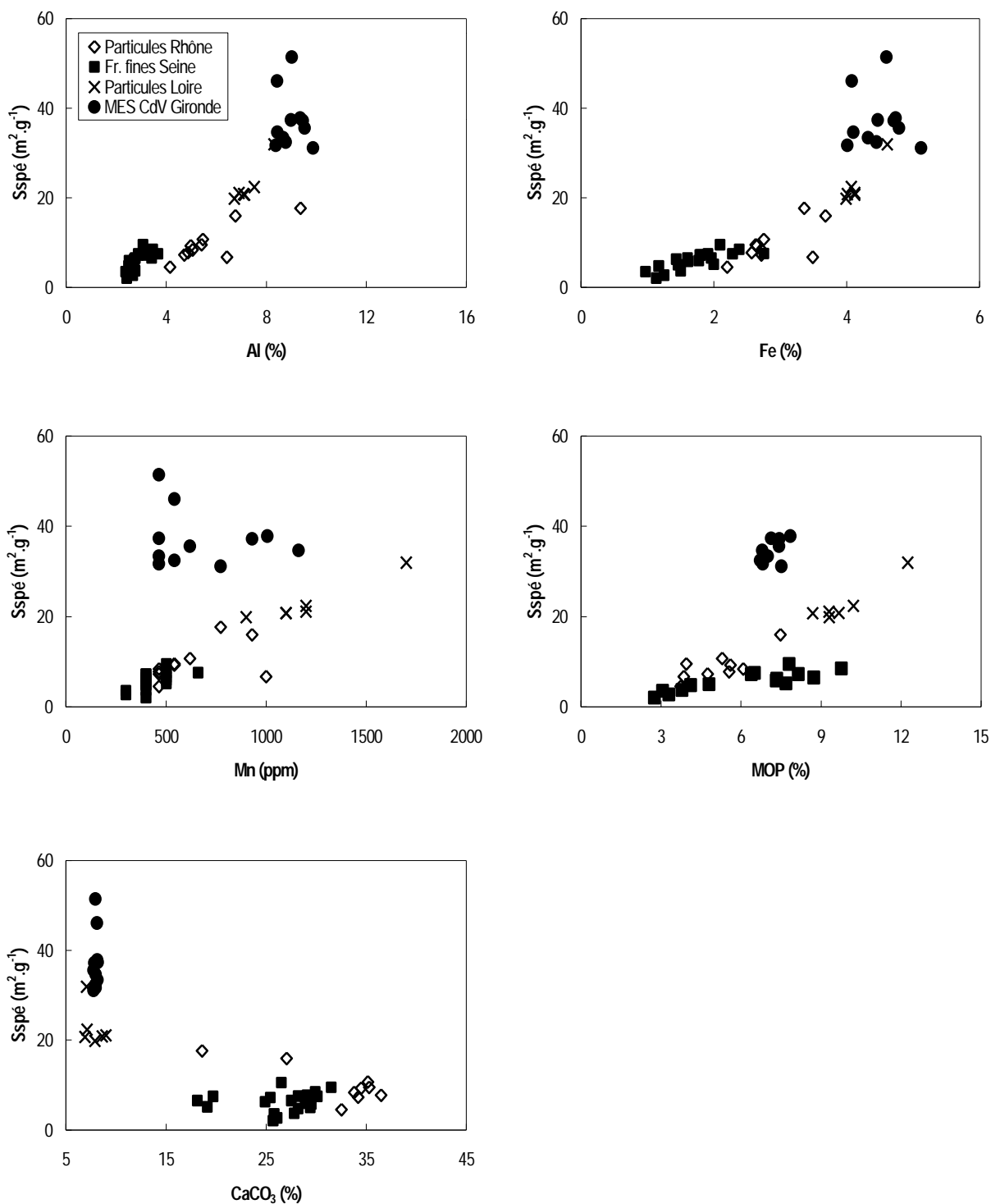
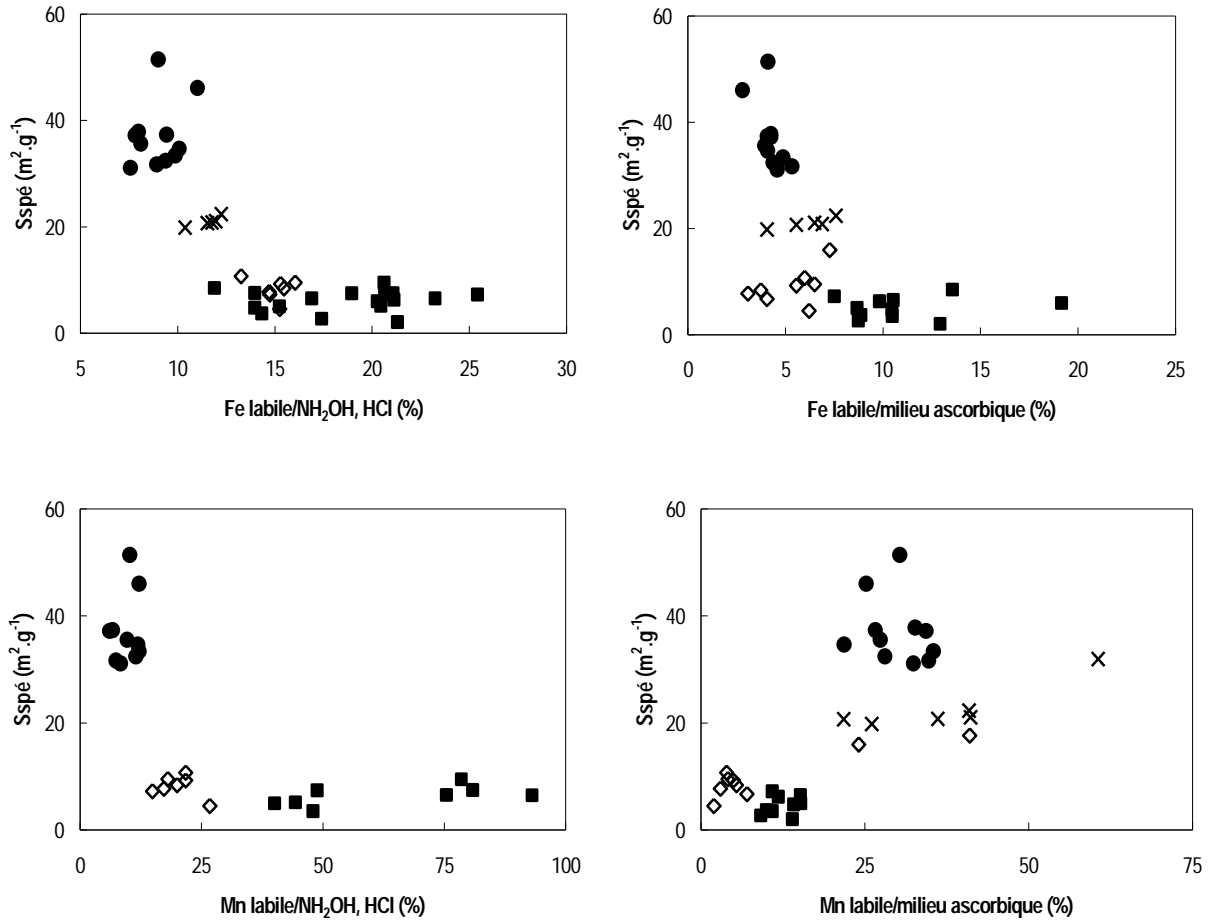


Figure VII.5. (Suite)



Burns, 1973 ; Davis et Leckie, 1978 ; Singh et Subramanian, 1984 ; Dzombak et Morel, 1990) et si l'on se base sur les quantités labiles moyennes de Fe et de Mn mesurées pour les substrats étudiés, 10 à 30 % de la surface spécifique de ces particules seraient expliqués par ces seules phases. Pour les fractions fines de Loire et les particules du Rhône, cette tendance est confirmée pour les relations linéaires entre *Sspé* et les quantités de fer et de manganèse labiles particulières extraites aussi bien en "milieu ascorbique" (Mn/AA et Fe/AA) que dans l'autre milieu extractant (solution de

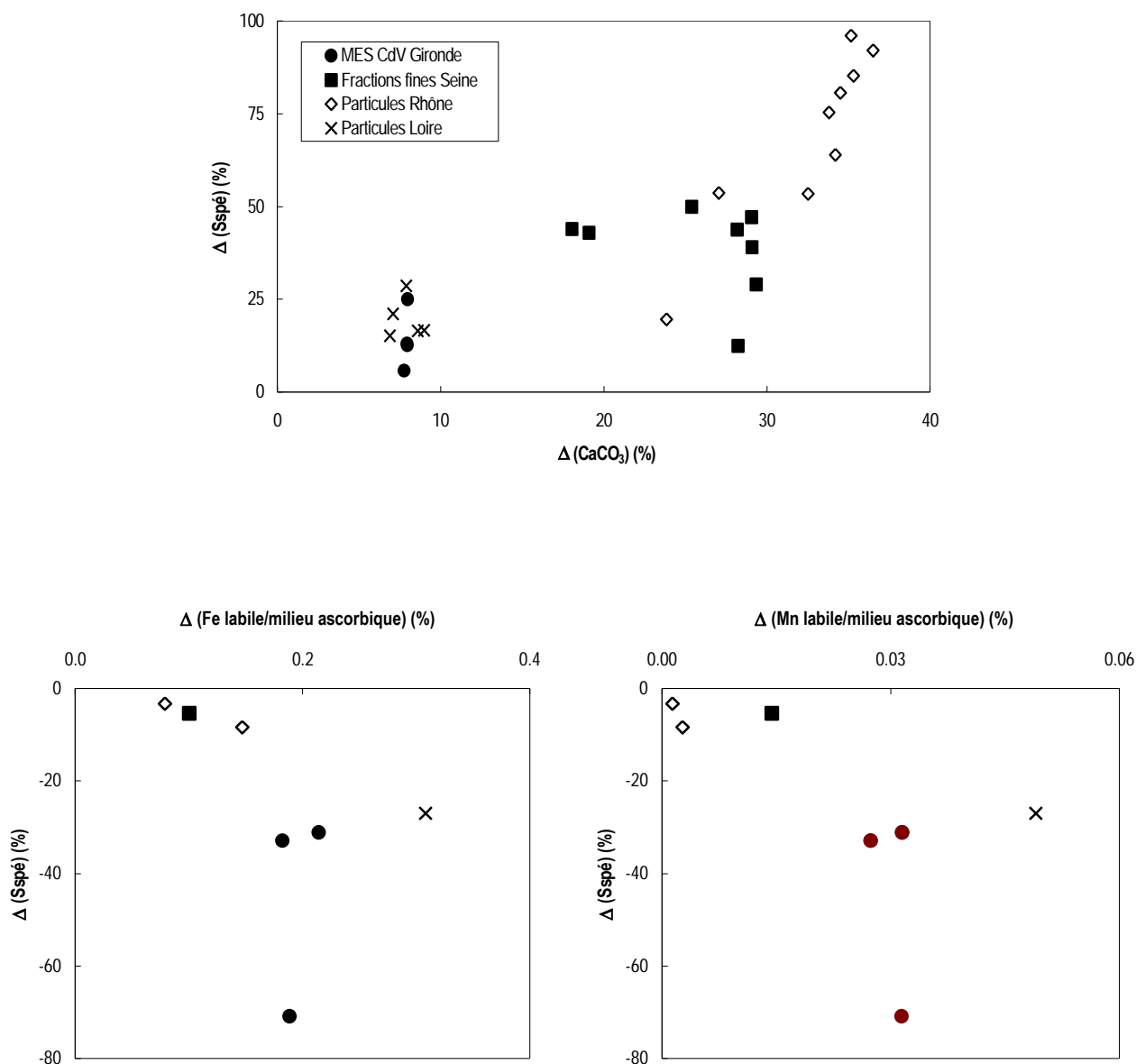
chlorure d'hydroxylammonium ; pH = 2). En revanche, concernant les fractions fines de Seine, on ne note aucune corrélation positive significative avec les quantités de Fe et de Mn labiles mesurées pour les deux milieux extractants. Les coefficients r (Mn/CH et Mn/AA), bien que supérieurs à 0.5, apparaissent trop peu significatifs pour prétendre avancer une quelconque relation avec la surface spécifique ;

- ☑ les surfaces spécifiques des particules de chaque estuaire semblent également corrélées positivement avec la teneur en matière organique. Cependant, le graphe commun indiqué à la figure VII.5 montre une contribution différente de la MOP pour les échantillons des estuaires de la Seine par rapport aux échantillons des estuaires de la Loire et du Rhône ;
- ☑ la corrélation avec la matière organique est la seule corrélation qui soit observée pour les échantillons de crème de vase de Gironde pour lesquels aucune relation n'apparaît avec la fraction argileuse ni avec les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn. Cette absence de corrélation entre la surface spécifique et les autres éléments constitutifs majeurs est vraisemblablement à relier au caractère homogène des échantillons de crème de vase. Cette homogénéité n'est pas favorable à la mise en évidence d'éventuelles relations linéaires entre ces paramètres, contrairement aux autres matériels sédimentaires prélevés tout le long de la zone estuarienne et dont les propriétés géochimiques et physico-chimiques présentent de fait une plus grande variabilité. Compte tenu de cette forte homogénéité et de leur nature sédimentaire différente, les échantillons de crème de vase de Gironde n'ont pas été intégrés aux matériels des autres sites pour tenter de mettre en évidence les corrélations qui se dégagent de manière générale entre les surfaces spécifiques des particules estuariennes et leurs caractéristiques géochimiques. Les données relatives à ces échantillons sont présentées sur les graphes de la figure VII.5 uniquement à titre comparatif ;
- ☑ les coefficients obtenus en intégrant les matériels des estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône confirment les fortes corrélations reliant les surfaces spécifiques à la fraction argileuse des particules ($r = 0.86^{***}$) ainsi que la teneur en MOP des échantillons considérés ($r = 0.78^{***}$). De même, la valeur élevée du coefficient de

corrélation r (Mn) déterminé met en évidence une relation positive, confortant l'hypothèse d'une contribution des oxy-hydroxydes de Mn à la surface spécifique globale des particules. Cette corrélation est confirmée par la relation linéaire entre $Sspé$ et la quantité de manganèse labile particulaire extraite en "milieu ascorbique" (Mn/AA), plutôt associée à la fraction peu ordonnée des oxydes de Mn. Par contre, les teneurs en manganèse extraites dans l'autre milieu extractant (solution de chlorure d'hydroxylammonium ; pH = 2) qui présente une affinité élevée pour les oxydes de Mn bien cristallisés (Förstner, 1977 ; Span, 1984) ne vont pas dans ce sens, puisqu'elles ne montrent aucune corrélation directe avec la surface spécifique des particules (figure VII.5). Quant aux coefficients r (Fe/CH et Fe/AA) globaux observés, ils ne permettent pas non plus de confirmer une relation directe entre les teneurs en oxy-hydroxydes de fer et la surface spécifique. Les données (% $CaCO_3$, $Sspé$) font apparaître une corrélation négative assez nette entre la surface spécifique et la phase carbonatée des particules des estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône ($r = -0.74^{***}$), confirmant l'association de cette phase à la fraction la plus grossière des sédiments.

La justification des corrélations établies sur la base des relations bi-variables $Sspé = f(\text{caractéristiques géochimiques})$ précédentes a été vérifiée à travers le suivi de l'évolution des surfaces spécifiques des substrats étudiés après extraction des carbonates, des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et de la matière organique. Les résultats obtenus sont présentés à la figure VII.6. Ceux-ci confirment que la phase carbonatée tend à réduire la surface spécifique globale des particules tandis que les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn contribuent à l'augmenter. On note en effet une augmentation systématique de la surface spécifique des substrats après extraction de la phase carbonatée, mesurée dans les mêmes conditions que celles des particules "entières" (particules sèches ; analyse selon la méthode BET/N₂). L'augmentation de $Sspé$ consécutive à l'extraction apparaît assez bien proportionnelle à la perte massique total en carbonates, puisque le coefficient de corrélation observé est largement supérieur à 0,5 et très significatif ($r = 0.81^{***}$). Cette relation quantitative permet d'éliminer la possibilité d'une augmentation de la surface due à une libération des infructuosités particulières qui seraient masquées par les carbonates. Les échantillons ayant fait l'objet d'une analyse de surface spécifique après extraction des

Figure VII.6. Evolution relative Δ (Sspé) de la surface spécifique des particules estuariennes après extraction des carbonates et des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse amorphes en fonction de la proportion massique des phases extraites

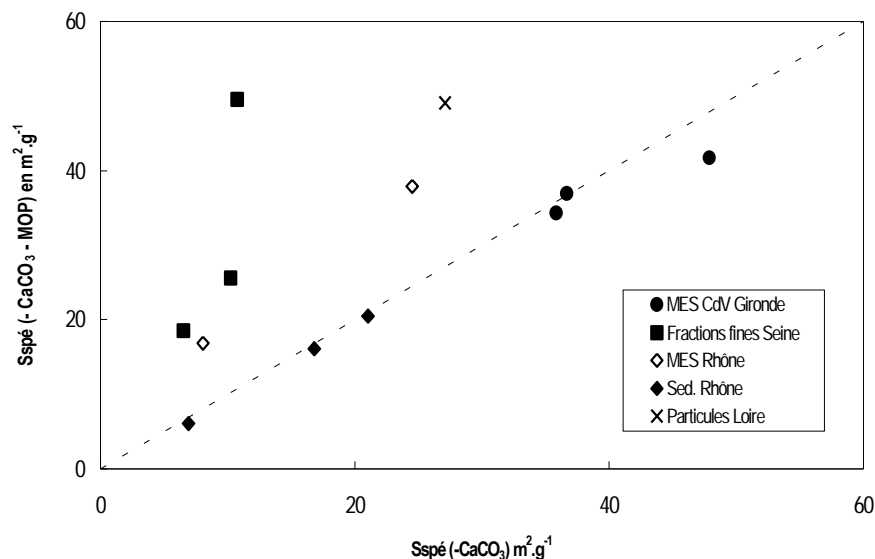


oxy-hydroxydes de Fe et de Mn sont moins nombreux que ceux analysés après élimination des carbonates ($n = 7$ contre $n = 26$). Les résultats obtenus après extraction sont toutefois significatifs d'une diminution systématique et plus ou moins importante de la surface, permettant de conclure à une contribution avérée de ces phases géochimiques à la surface spécifique globale des particules naturelles.

Les mesures de $(Sspé)_{BETN_2}$ après extraction de la phase organique de substrats des différents sites semblent à première vue aller à l'encontre de la relation linéaire nettement positive $Sspé - \% MOP$ établie au sein des quatre estuaires, et déjà rapportée par Garnier *et al.* (1993) à l'occasion de la détermination des $(Sspé)_{EGME}$ de dix échantillons de MES prélevés dans l'estuaire de l'Ebre (figure VII.7). Les quelques analyses effectuées après attaque de la matière organique par de l'eau oxygénée à 30 % sur des particules déjà décarbonatées montrent en effet globalement une augmentation des $Sspé$ des particules après cette nouvelle extraction, alors qu'on devrait s'attendre plutôt à une diminution de ces grandeurs par rapport à celles déterminées pour les particules décarbonatées. Pour être plus précis, deux tendances se dégagent de la figure VII.7 selon la nature des échantillons particuliers considérés :

- ☑ une *quasi* non modification des $Sspé$ par rapport à celles constatées après décarbonatation des particules pour les particules girondines et les échantillons sédimentaires rhodaniens ;
- ☑ une augmentation notable des $Sspé$ comparativement à celles observées après l'élimination de la phase carbonatée pour les autres échantillons.

Figure VII.7. Comparaison des surfaces spécifiques $(Sspé)_{-CaCO_3-MOP}$ obtenues après élimination de la fraction organique de matériels particuliers préalablement décarbonatés avec les surfaces $(Sspé)_{-CaCO_3}$ de ces échantillons



La *quasi* non modification de $Sspé$ constatée pour 6 des 12 échantillons traités par H_2O_2 à 30 % peut trouver différentes explications. Celle d'une élimination préalable de la MOP labile lors du traitement acide destiné à décarbonater les particules ne peut pas être totalement écartée mais apparaît toutefois peu probable. Les deux explications les plus plausibles qui peuvent être retenues sont les suivantes :

- ☑ présence d'une MOP sous forme essentiellement réfractaire non extractible, y compris dans les conditions chimiques puissantes mises en œuvre au cours de l'attaque, d'où une fraction organique extraite très faible n'entraînant pas de changement significatif dans les surfaces spécifiques mesurées après attaque ;
- ☑ présence d'une fraction organique de nature différente selon que les échantillons considérés sont prélevés dans la partie haute des estuaires ou dans la zone des eaux saumâtres et marines comme cela a été proposé par Biscan *et al.* (1991). Ces derniers postulent l'existence d'une MOP fluviale de nature fortement hydrophile agglutinée sous forme de *coatings* à la matrice minérale des particules fluviales, qui sous l'effet de l'augmentation de la force ionique au cours du mélange, se détache progressivement pour donner lieu à une nouvelle phase organique beaucoup plus hydrophobe, ne s'agglomérant pas aux phases minérales (figure VII.8). Pour Biscan *et al.* (1991), ces différences entre MOP fluviale et fraction organique néoformée constituent les éléments majeurs expliquant les modifications des propriétés physico-chimiques observées pour les particules prélevées tout au long du gradient salin après extraction de la MOP.

Pour les échantillons qui présentent une augmentation de leur surface spécifique après attaque à l'eau oxygénée, l'écart absolu positif entre les surfaces spécifiques mesurées après décarbonatation ($(Sspé)_{-CaCO_3}$) et les surfaces spécifiques déterminées après décarbonatation puis élimination de la matière organique ($(Sspé)_{-CaCO_3-MOP}$) est proportionnel à la quantité de MOP extraite, supposée égale à la proportion massique totale de cette phase, puisqu'aucune détermination de MOP n'a été effectuée après le contact prolongé des particules décarbonatées avec la solution de peroxyde d'hydrogène (figure VII.9). Le coefficient de corrélation associé à la relation présentée est très significatif ($r = 0.87^{***}$).

Figure VII.8. Modèle particulaire proposé par Biscan et al. (1991) pour expliquer les modifications d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques observés après extraction de la MOP dont la surface spécifique et la capacité d'échange cationique

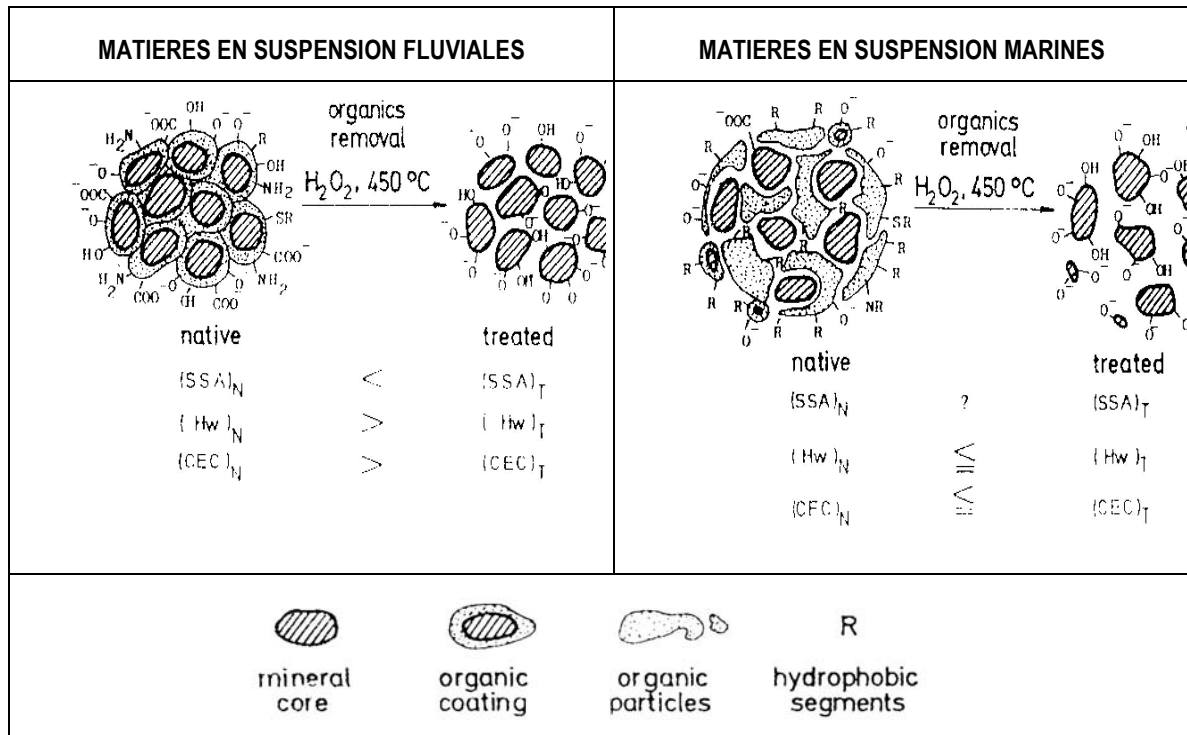
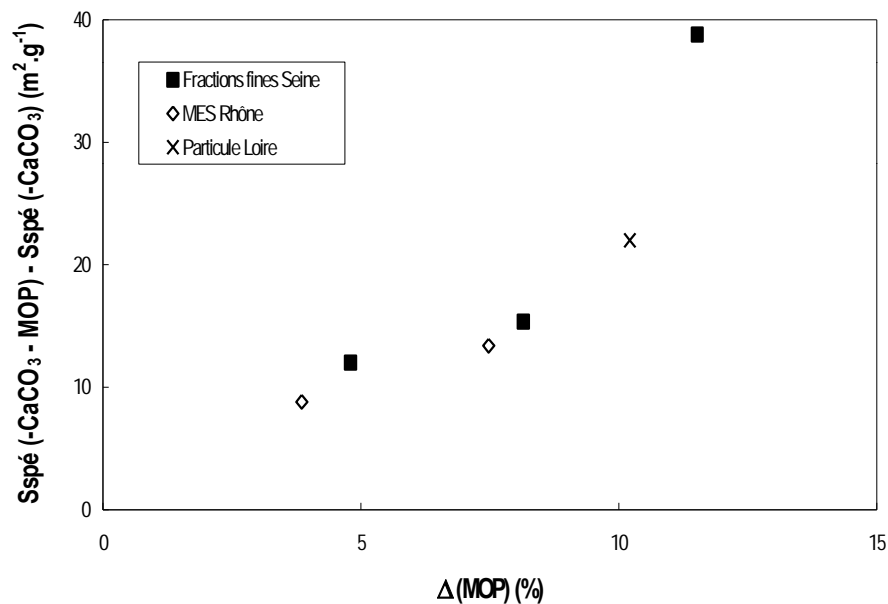


Figure VII.9. Relation entre les écarts absolus des surfaces spécifiques mesurées après décarbonatation puis extraction supplémentaire de la phase organique et la quantité de MOP supposée extraite



Cette augmentation de $S_{spé}$ s'explique par un effet de masquage des mésopores des particules par les *coatings* organiques, qui une fois libérés après élimination de la MOP, contribuent à des valeurs plus élevées des $S_{spé}$, rejoignant par là les conclusions de Titley *et al.* (1986), Juracic *et al.* (1987) et Mouchel (1988). Cela ne signifie pas pour autant que les *coatings* organiques ne contribuent pas à la $S_{spé}$ globale des particules, d'autant plus que plusieurs études font état de surfaces spécifiques importantes présentées par la MOP fluviale (Garnier *et al.*, 1993). Les relations linéaires $S_{spé}$ - % MOP établies au cours de ce travail en sont une bonne illustration.

A l'inverse, les écarts entre $(S_{spé})_{-CaCO_3}$ et $(S_{spé})_{-CaCO_3-MOP}$ constatés pour les sédiments prélevés à l'embouchure rhodanienne et les échantillons de crème de vase girondine qui ont été largement soumis aux processus physico-chimiques estuariens (effet de l'augmentation de force ionique, dégradation de la MOP) apparaissent dans l'ensemble légèrement négatifs (tableau VII.8).

Tableau VII.8. Ecart absolu observé entre les surfaces spécifiques mesurées après décarbonatation puis après élimination de la phase carbonatée et de la MOP réalisées sur différents matériels particuliers issus des estuaires majeurs français

		$\Delta [(S_{spé})_{-CaCO_3} - (S_{spé})_{-CaCO_3-MOP}]$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Seine	FF 22	38.79
	FF 10	12.01
	FF 1088	15.37
Loire	FF 4	21.99
	Mes 4a	13.39
Rhône	Mes 4b	8.82
	Sed 1	-0.83
	Sed 4	-0.53
	Sed 9	-0.69
Gironde	CdV 1	-1.55
	CdV 2	-6.13
	CdV 6	0.27

Compte tenu de leur lieu de prélèvement, les variations observées pour les fractions fines FF4 et notamment FF 1088, respectivement issues de l'estuaire de la Loire et de la Seine, sont plus difficiles. Celles-ci semblent signifier la présence de MOP

agglomérée, pour une bonne part en tout cas, sous forme de *coatings* aux phases minérales. Ces résultats vont donc dans le sens d'une légère diminution des *Sspé* à l'issue des extractions de la MOP. Cette tendance, qui n'avait pas pu être précisée par Biscan *et al.* (1991), semble devoir résulter des surfaces spécifiques extrêmement faibles rapportées dans la littérature pour les substances humiques marines, de l'ordre de $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Millward *et al.*, 1989). Dans ces conditions, leur contribution à la surface spécifique globale des particules reste mineure, si bien que leur élimination de la matrice particulaire n'occasionne que des écarts très limités en terme de *Sspé*.

VII.3.2. Les capacités d'échange cationique

La capacité d'échange cationique constitue un paramètre opérationnel permettant de donner une estimation du nombre global de sites d'échange présentés par les substrats solides, celui-ci étant avant tout spécifique de la méthode de détermination mise en œuvre et du cation compétiteur utilisé (Wiley et Nelson, 1984 ; Mouchel, 1988 ; Garnier *et al.*, 1991 ; Turner *et al.*, 1991 ; Sioud, 1994). Il convient toujours de préciser le type de cation employé dans ce genre d'étude, en particulier dans le cas de substrats complexes comme les matières en suspension naturelles pour lesquelles des disparités d'autant plus importantes peuvent être observées. Le choix de la technique expérimentale et de l'espèce ionique compétitrice se fait en fonction de la nature des groupes fonctionnels de surface que le solide étudié est supposé présenter. Des isotopes radioactifs comme ^3H ou ^{45}Ca peuvent ainsi être utilisés pour quantifier les sites de surface de sédiments naturels (Turner *et al.*, 1991) ou caractériser la densité de sites échangeurs de surfaces carbonatées (Zachara *et al.*, 1991). Dans le cadre de cette étude, nous avons fait appel à la technique fréquemment utilisée pour mesurer les capacités de rétention de cations des phases argileuses ou des échantillons de sols et qui repose sur un échange $\text{NH}_4^+/\text{Na}^+$ (cf. paragraphe V.3.3).

Les *CEC* des substrats naturels dépendent directement de la composition géochimique des particules et notamment de la nature et des propriétés adsorbantes des minéraux argileux qui les constituent. Du fait de leur structure en feuillets, les argiles constituent une fraction géochimique susceptible d'être fortement impliquée dans des

réactions d'échange cationique (Mahler, 1985). La fixation des ions ammonium sur les particules naturelles procède à la fois de processus de compétition et d'échange de protons. Les oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, les carbonates et *a fortiori* la matière organique, eu égard à la grande affinité vis-à-vis des ions NH_4^+ rapportée pour cette dernière (Tison, 1985 ; Garnier *et al.*, 1991), peuvent également participer à la capacité d'échange cationique globale des particules estuariennes. Pour notre part, nous considérons que les conditions de pH mises en œuvre lors de la détermination ($\text{pH} \approx 7$), ne sont pas favorables au déplacement par les ions ammonium des protons portés par les sites hydroxyle des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn. En outre, les capacités d'échange cationique rapportées pour ces phases (10 à 25 mEq/100g) sont beaucoup plus faibles que celles répertoriées pour les argiles ou la MOP, respectivement de 10 à 115 mEq/100g et de 400 à 800 mEq/100g de COP (Garnier *et al.*, 1991 ; Hunt, 1981). Ceci laisse donc supposer une contribution mineure de la fraction réductible à la CEC globale des particules naturelles ; ceci vaut aussi pour la phase carbonatée étant données les CEC intrinsèques encore plus faibles relatives pour les carbonates : de 1 à 3 voire 10 mEq/100g (Garnier *et al.*, 1991). En résumé de notre point de vue, les CEC déterminées pour les particules naturelles rendent compte avant tout des sites échangeurs de cations associés aux fractions argileuse et organique, les sites de surface des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn étant préférentiellement dénombrés par le biais des titrages potentiométriques.

VII.3.2.1. Analyse des valeurs observées

Les CEC déterminées pour les échantillons issus des quatre principaux estuaires français sont regroupées dans le tableau VII.9 et portées sur la figure VII.10. Les valeurs les plus élevées sont présentées sans surprise par les matières en suspension de Gironde en accord avec l'origine des échantillons (crème de vase) et de leur nature très argileuse. Une valeur moyenne de 30 mEq/100g de matière sèche soit $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ est observée pour ces échantillons. Les fractions fines des sédiments superficiels de l'estuaire de la Loire se caractérisent pas des CEC assez homogènes et du même ordre de grandeur que celles observées pour les particules girondines : $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$ en moyenne. Les fractions fines prélevées depuis la limite de la marée dynamique à Poses jusqu'à l'embouchure de la Seine montrent des capacités d'échange deux fois plus faibles, vraisemblablement liées aux

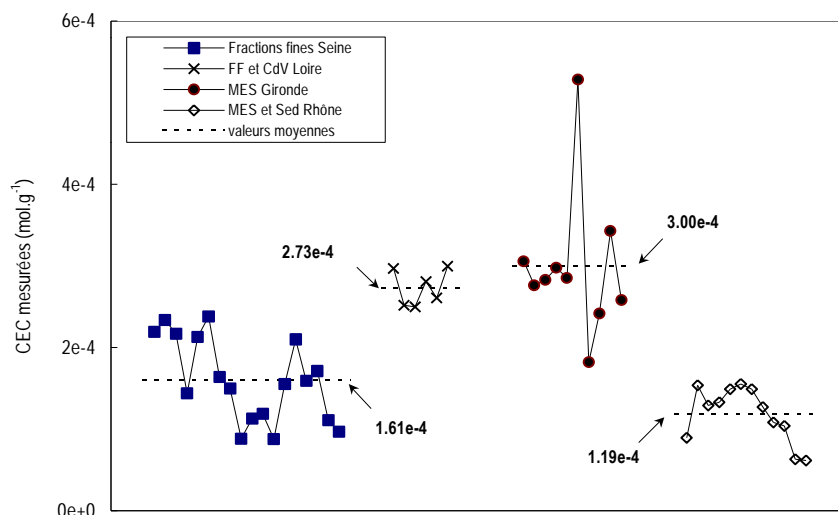
Tableau VII.9. Capacités d'échange cationique (en mol.g⁻¹) relatives aux échantillons particuliers étudiés

Seine		CEC	Gironde		CEC
HAUT ESTUAIRE	FF 22	2.38e-04	CdV 1	3.05e-04	
	FF 21	2.19e-04	CdV 2	4.53e-04	
	FF 20	2.85e-04	CdV 3	4.40e-04	
	FF 18	2.17e-04	CdV 4	3.73e-04	
	FF 16	1.44e-04	CdV 5	3.48e-04	
	FF 15	2.13e-04	CdV 6	5.04e-04	
	FF 14	1.92e-04	CdV 8	2.09e-04	
	FF 13	1.62e-04	CdV 9	2.77e-04	
	FF 12	2.38e-04	CdV 18	3.26e-04	
	FF 11	1.64e-04	CdV 19	3.17e-04	
FF 10	1.50e-04	CdV 20	2.60e-04		
FF 9	8.82e-05				
FF 8	1.13e-04				
FF 7	1.19e-04				
ESTUAIRE CENTRAL	FF 6	8.77e-05			
	FF 5	1.55e-04			
	FF 4	2.10e-04			
	FF 3	1.91e-04			
	FF 2	1.39e-04			
FF 1	1.79e-04				
BAIE DE SEINE	FF 819	1.71e-04			
	FF 1029	1.26e-04			
	FF 1085	1.11e-04			
	FF 1088	1.35e-04			

Loire	CEC
FF 5	2.80e-04
FF 4	2.52e-04
FF 3	2.50e-04
FF 2	2.81e-04
FF 1	2.61e-04
CdV	3.00e-04

Séd. Rhône	CEC	MES Rhône	CEC
Sed 1	8.92e-05	Mes 1	
Sed 2	1.54e-04	Mes 2	6.31e-05
Sed 3	1.55e-04	Mes 3	1.04e-04
Sed 4	1.50e-04	Mes 4a	1.29e-04
Sed 5	1.33e-04	Mes 4b	6.17e-05
Sed 7	1.29e-04	Mes 11	2.90e-04
Sed 9	1.49e-04	Mes 12	1.08e-04

Figure VII.10. Variabilité et comparaison des capacités d'échange cationique mesurées pour les échantillons des différents estuaires



proportions massiques en argiles deux fois moindres présentées par les particules de Seine : 20 % seulement contre 40 % en moyenne pour les autres estuaires (cf. tableau VII.5). Quant aux *CEC* des particules rhodaniennes, elles sont les plus faibles avec une valeur moyenne de $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$. Une explication possible est que les argiles les plus réactives vis-à-vis des cations, l'illite et la montmorillonite, constituent une proportion plus faible de la fraction argileuse totale des particules rhodaniennes. Ainsi, cumulés, ces deux minéraux ne représentent que 45 % de la matrice argileuse contre 70 % pour les matériels des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde (cf. figure VII.2).

VII.3.2.2. Contribution des différentes phases géochimiques

Les tracés obtenus à partir des mesures de *CEC* relatives aux échantillons étudiés et de la composition chimique de ces derniers confirment la large contribution de la fraction argileuse et de la matière organique. Les graphiques obtenus pour chaque estuaire sont présentés en *Annexe IV*. Les relations possibles $CEC = f(\% \text{ Al, Fe, Mn, CaCO}_3, \text{ COP, Fe labile, Mn labile})$ sont résumées à travers les coefficients de corrélation répertoriés dans le tableau VII.10.

Tableau VII.10. Coefficients de corrélation entre les capacités d'échange cationique des particules étudiées et leurs caractéristiques géochimiques (CH : milieu NH_2OH , HCl ; AA : milieu ascorbate). Les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont indiqués en gras. Les valeurs notées entre parenthèses correspondent à la taille des échantillons. Les symboles (*) donnent la significativité des coefficients indiqués : * (5 %) ; ** (1 %) ; *** (0,1 %)

	Al	Fe	Fe/CH	Fe/AA	Mn	Mn/CH	Mn/AA	CaCO ₃	MOP
Seine	0.82 *** (16)	0.84 *** (15)	-0.44 (18)	0.10 (11)	0.71 *** (15)	0.00 (10)	0.40 (11)	0.62 ** (18)	0.71 *** (17)
Loire	0.63 * (6)	0.83 * (6)	0.04 (5)	0.47 (5)	0.71 * (6)	nd	0.47 (6)	-0.29 (6)	0.67 * (6)
Gironde	0.14 (11)	0.26 (11)	0.13 (11)	0.20 (11)	-0.48 (11)	0.16 (10)	0.11 (11)	0.06 (11)	0.13 (11)
Rhône ^[1]	0.92 ** (7)	0.88 ** (7)	0.01 (7)	-0.15 (6)	0.51 (7)	-0.48 (5)	0.86 * (6)	0.56 (6)	0.72 * (7)
Bilan ^[2]	0.56 *** (35)	0.63 *** (36)	0.10 (30)	-0.69 *** (26)	-0.44 (20)	-0.44 (15)	-0.19 (26)	-0.66 *** (37)	0.64 *** (35)

^[1] données relatives aux MES rhodaniennes non considérées

^[2] données relatives aux échantillons de crème de vase de Gironde non prises en compte

Exception faite des valeurs obtenues dans le cas des particules de Gironde pour les raisons d'homogénéité de ces matériels déjà évoquées, les coefficients r (Al) et r (Fe) observés pour les autres estuaires montrent une corrélation nettement positive entre les CEC et les teneurs en aluminosilicates des substrats étudiés. Nous avons montré qu'une grande partie du fer total appartient à la matrice réfractaire des particules, c'est pourquoi nous considérons ici les r (Fe) globalement représentatifs des aluminosilicates et non des oxy-hydroxydes de fer. L'absence de corrélation entre les CEC et les quantités de Fe labile nous conforte dans cette hypothèse. Les coefficients r (COP) relatifs aux estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône semblent également aller dans le sens d'une contribution positive de la MOP aux CEC globales, même s'il convient de rester prudent dans le cas des estuaires de la Loire et du Rhône du fait du nombre limité d'échantillons considérés et de la faible significativité des coefficients de corrélation qui peut résulter de la taille des populations en question. Les valeurs qui figurent à la dernière ligne du tableau VII.10 correspondent aux coefficients obtenus en considérant la totalité des données CEC – caractéristiques chimiques disponibles hormis celles concernant l'estuaire de la Gironde. Les graphes correspondants sont présentés à la figure VII.11. Les r (Al), r (Fe) et r (COP) "globaux" confirment le rôle dominant des aluminosilicates et de la MOP dans les capacités des particules à fixer les cations. Parmi les autres r remarquables (valeur absolue > 0.5), on peut mentionner les coefficients r (CaCO₃) relatifs aux particules de Seine et du Rhône dont les valeurs égales 0,60 indiquent une contribution probable non

Figure VII.11. Graphiques bi-variables rendant compte des relations pouvant exister entre les capacités d'échange cationique des matériels particulaires étudiés et leurs constituants chimiques majeurs

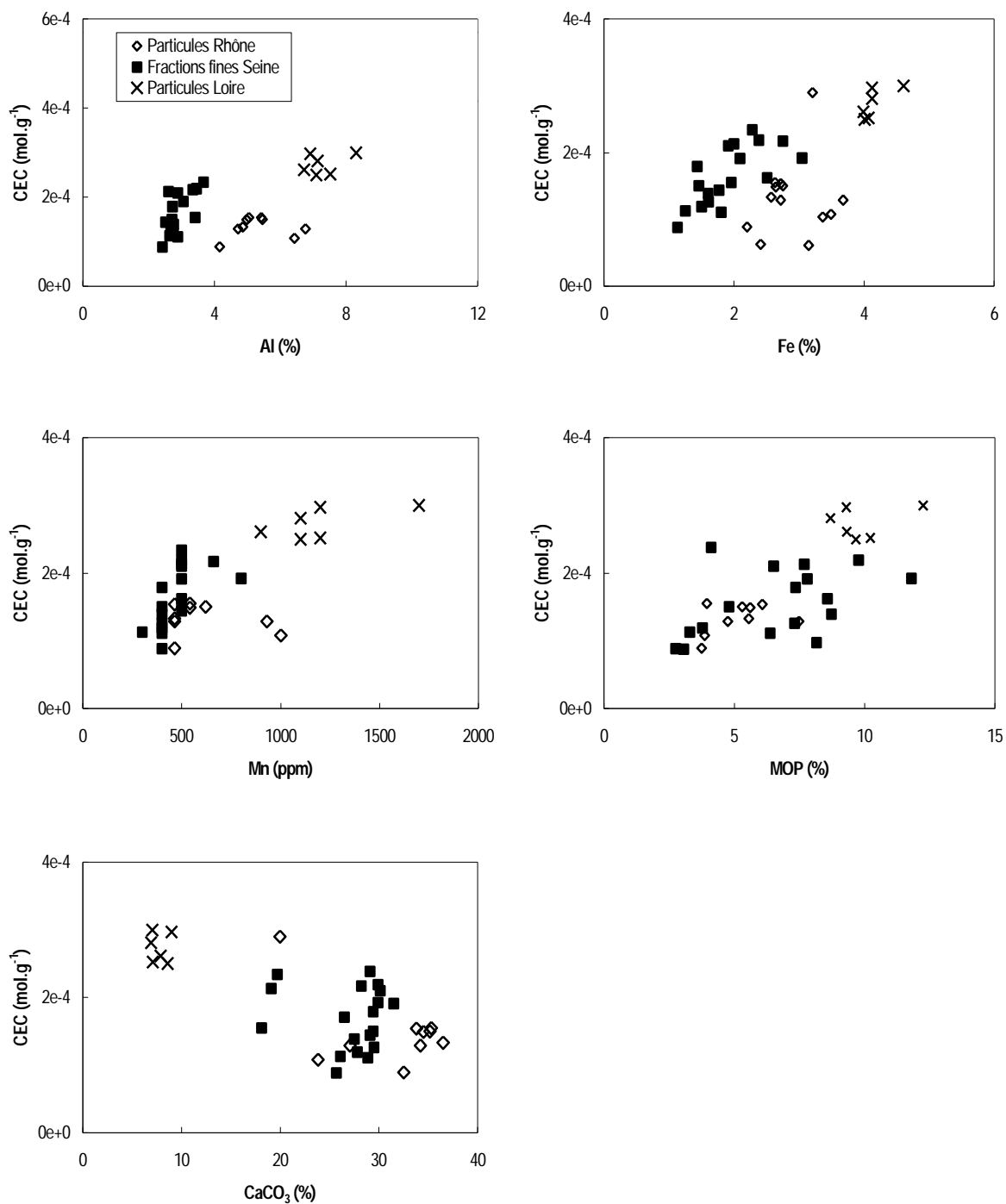
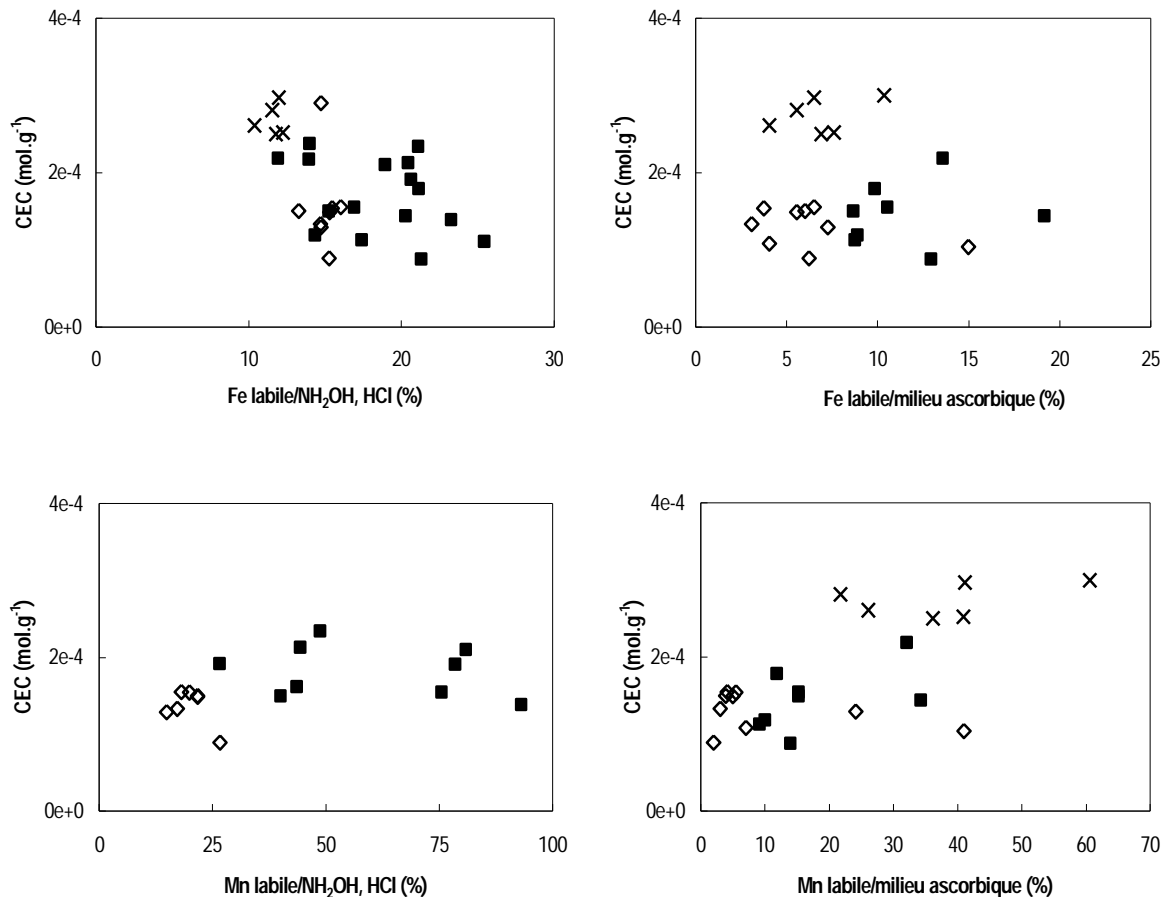


Figure VII.11. (Suite)



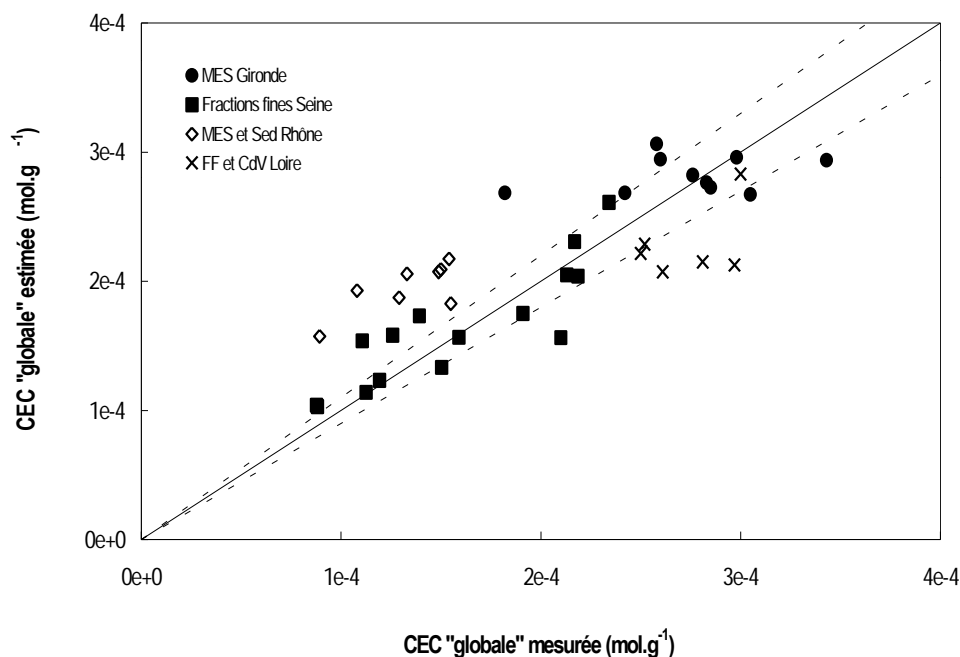
non négligeable de cette phase géochimique aux capacités de rétention des cations de ces substrats. Toutefois, contrairement aux fractions fines de Seine, le coefficient r (CaCO_3) associé à la faible population des échantillons rhodaniens n'apparaît pas significatif et ne permet pas d'être catégorique quant au rôle des carbonates dans la CEC des particules du Rhône. Aucune contribution de la phase carbonatée n'est observée pour les particules de Loire, vraisemblablement en raison de leur caractère calcaire beaucoup moins marqué. Cette différence de comportement explique qu'une apparente corrélation négative soit constatée entre les CEC et les teneurs en carbonates lors de la considération des échantillons des trois estuaires. De ce fait, le coefficient $r = -0.66$ ne peut *a priori* pas être considéré comme significatif.

A partir des régressions linéaires $CEC = f(\% COP)$ obtenues pour les estuaires de la Seine, de la Loire et du Rhône, nous avons pu évaluer la contribution de la matière organique particulaire estuarienne. Les pentes des droites de régression indiquent respectivement une capacité de rétention de l'ordre de 200, 80 et 380 mEq/100 g de COP, valeurs bien inférieures à celles rapportées pour les substances organiques de milieux d'eau douce ou le domaine marin (Hunt, 1981). Garnier *et al.* (1991) arrivent à la même conclusion à partir des résultats obtenus pour des matières en suspension de l'estuaire de l'Ebre, qui témoignent également d'une capacité de rétention moins importante de la MOP estuarienne, avec une valeur moyenne de 250 mEq/100 g de COP. Ces derniers justifient cette moindre contribution de la MOP par les interactions pouvant exister entre les argiles et cette phase et ainsi altérer en quelque sorte les capacités intrinsèques de la MOP. A l'appui des capacités d'échange de la MOP ainsi évaluées et des capacités d'échange moyennes disponibles par ailleurs pour les autres phases géochimiques (argiles, oxyhydroxydes de Fe, oxydes de Mn et carbonates), nous avons estimé les CEC des particules de Seine, de Gironde, de Loire et du Rhône à partir de leur composition minérale et organique moyenne respective selon l'équation VII.1, en supposant une additivité des CEC intrinsèques des différentes phases. La capacité d'échange cationique de la phase argileuse globale utilisée pour ce calcul a été déterminée à partir de la CEC des différentes argiles entrant dans la composition des particules et de leur proportion respective. Selon ce mode de calcul, la CEC de la fraction argileuse des différents échantillons traités varie entre 30 et 50 mEq/100g selon les estuaires. Par ailleurs, pour les différentes estimations, nous avons considéré que la totalité du manganèse est présent à la surface des particules à l'état oxydé MnO_2 et que la totalité du fer particulaire est précipitée sous forme de ferrihydrite $Fe_3O_7OH, 4H_2O$, ce qui est très approximatif puisque nous avons souligné une incorporation importante du fer à la matrice cristalline des particules. La capacité

$$\begin{aligned}
 CEC(\text{estimée}) = & \left[\% \text{massique}(MnO_2) + \% \text{massique}(Fe_3O_7OH, 4H_2O) \right] \times 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g} \\
 & + \% \text{massique}(\text{argiles}) \times CEC(\text{argiles}) \\
 & + \% \text{massique}(CaCO_3) \times 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g} \\
 & + \% \text{massique}(MOP) \times CEC(MOP)_{\text{estimée}}
 \end{aligned}
 \tag{VII.1}$$

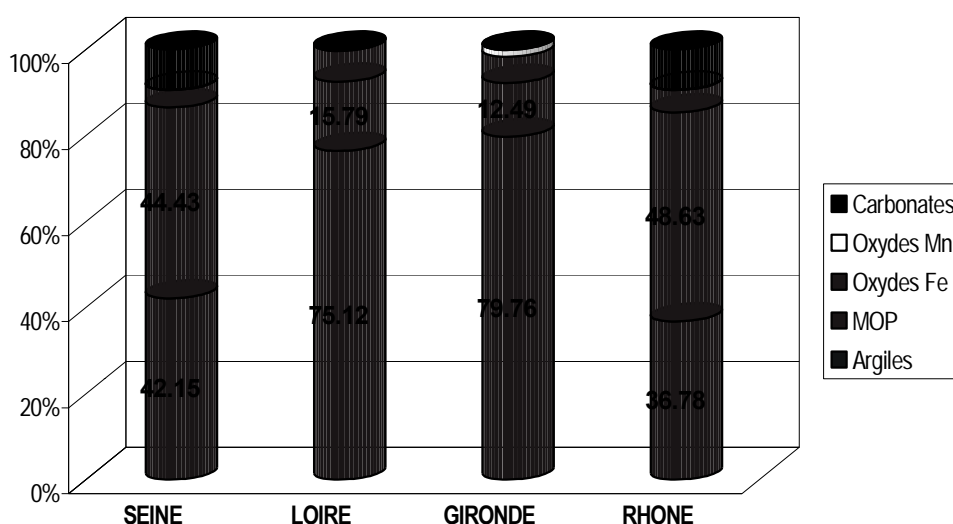
d'échange de la MOP girondine n'a pas été quantifiée ; l'extrapolation des *CEC* des particules de Gironde a été effectuée à partir de la valeur moyenne des contributions déterminées au sein des trois autres estuaires, soit 230 mEq/100 g de COP. Malgré ces approximations, la comparaison des valeurs de *CEC* ainsi estimées apparaissent bien corrélées aux mesures (figure VII.12). Seules les valeurs extrapolées pour les particules rhodaniennes sont quelque peu sous-estimées selon ce schéma, d'un quart environ. La figure VII.13 traduit le fait que les fractions argileuse et organique impriment à elles deux la capacité d'échange cationique des particules estuariennes, ces phases représentant à elles deux de 85 à 90 % de la *CEC* globale particulaire. L'importante contribution de la MOP déjà mentionnée à plusieurs reprises pour des échantillons de sols et des sédiments marins côtiers (Hunt, 1981 ; Tada et Suzuki, 1982 ; Thompson *et al.*, 1989) s'exprime également à travers les modifications des mesures de *CEC* observées après extraction de la phase organique par perte au feu. Ainsi les graphes montrant $\Delta(\text{CEC}) = f(\% \text{ MOP extraite})$ font

Figure VII.12. Corrélations entre les capacités d'échange mesurées pour les particules estuariennes et les capacités d'échange cationique estimées à partir de leur composition chimique minérale et organique : vérification de la non interactivité des différents composants vis-à-vis de cette propriété physico-chimique de surface. Les droites en pointillées correspondent aux droites $y = 1 (x \pm \Delta x)$ avec Δx représentant l'erreur absolue des mesures expérimentales de *CEC*



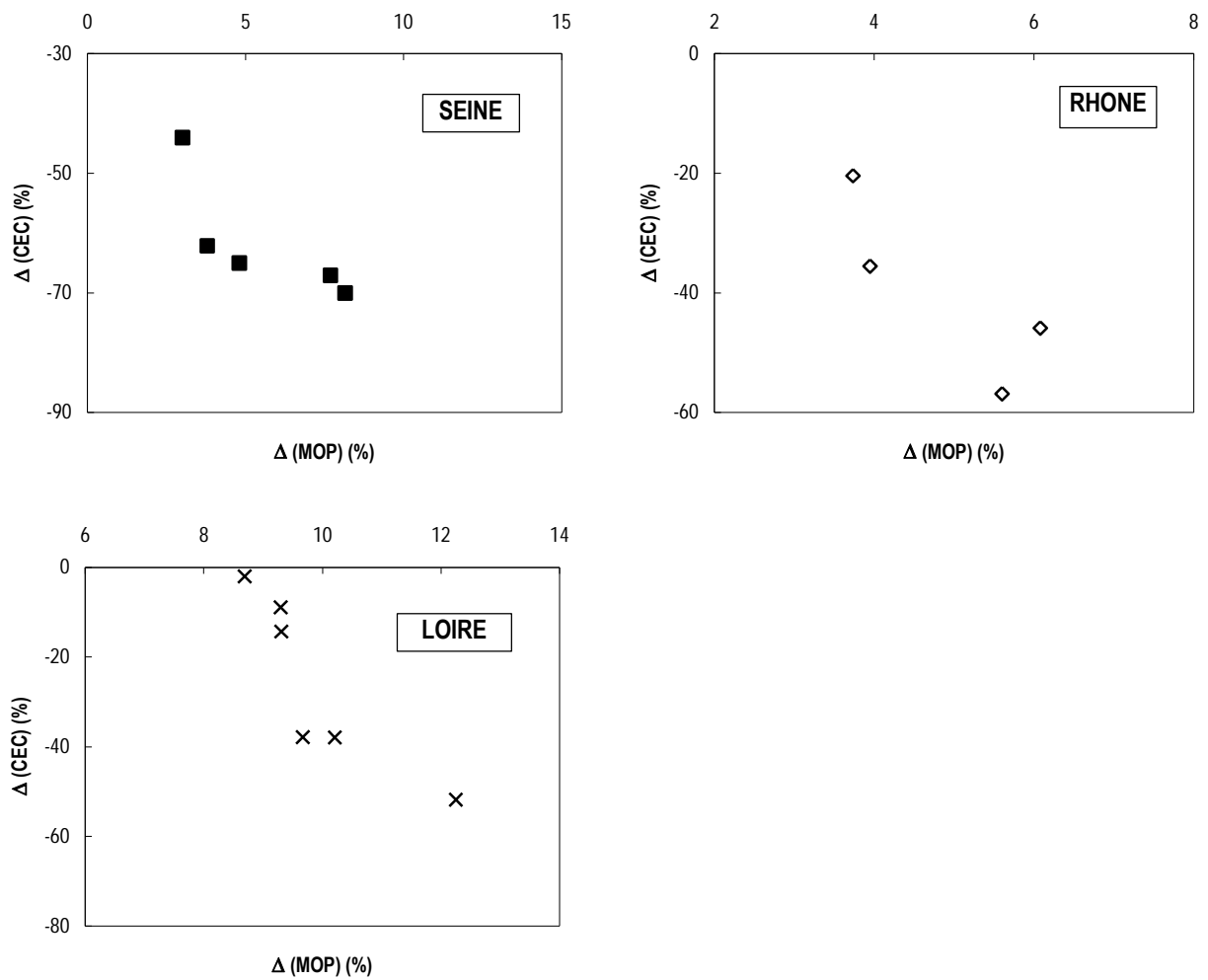
tous apparaître une diminution des *CEC* mesurées consécutivement à l'extraction relativement proportionnelle à la quantité de MOP éliminée lors de la calcination des échantillons (figure VII.14).

Figure VII.13. Mise en évidence des contributions dominantes de la fraction argileuse et de la MOP à la capacité d'échange cationique globale des particules estuariennes étudiées



Le rôle des oxydes de Mn demeure insignifiant du fait de leur faible proportion par rapport à la masse totale des particules (figure VII.13). Celui des oxy-hydroxydes de Fe reste également mineur pour l'ensemble des particules, avec une contribution ne dépassant pas 7 % de leur poids sec total. Quant à la phase carbonatée, elle joue un rôle non négligeable dans les capacités d'échange des particules de Seine et les particules rhodaniennes, puisqu'elle y contribue à hauteur de 10 %. Ces résultats sont en accord avec les relations linéaires positives *CEC* - % $CaCO_3$ positives signalées auparavant au sein de ces deux estuaires, mais pour lequel le coefficient *r* ne permettait pas de conclure de manière catégorique dans le cas des échantillons rhodaniens.

Figure VII.14. Corrélations entre l'augmentation relative Δ (CEC) de la capacité d'échange cationique des particules consécutives à l'extraction de la fraction organique et la quantité de MOP extraite par calcination à 480°C



VII.3.3. Les propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques des matériels estuariens sont déduites des résultats expérimentaux issus des titrages acide-base de ces substrats après décarbonatation et de leur modélisation à l'aide du code de calcul FITEQL (version 3.2). L'exploitation graphique des données potentiométriques permet de renseigner sur la nature des groupes fonctionnels majeurs qui impriment le comportement global des particules et d'estimer la concentration totale de ces sites. Le recours à la théorie de la complexation de surface (modèle de la couche diffuse) permet de spécifier le type de sites effectivement présents ainsi que d'en déterminer la densité surfacique et les constantes d'acidité associées.

VII.3.3.1. Résultats expérimentaux

i) Courbes de titrage

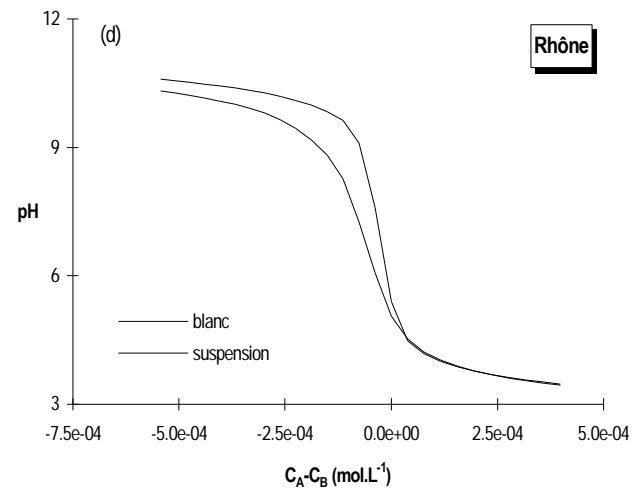
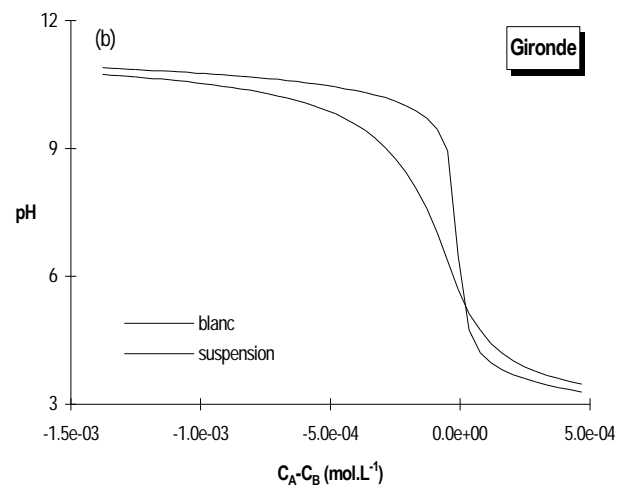
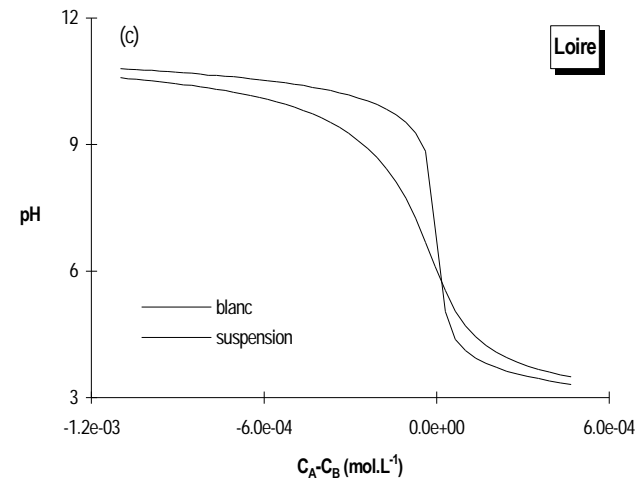
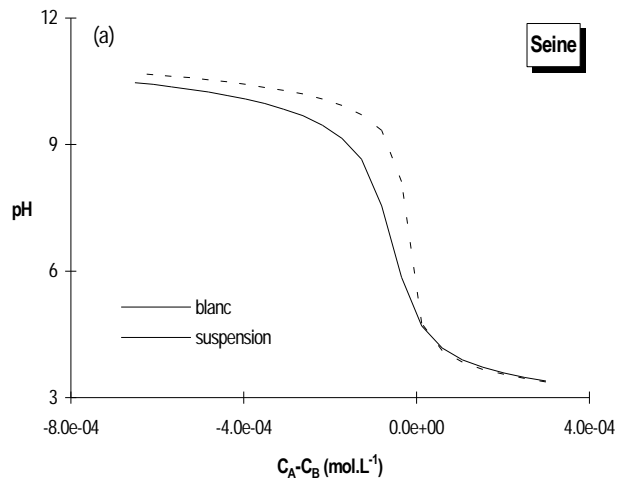
La totalité des courbes de titrage obtenues pour l'ensemble des échantillons de chaque estuaire est présentée en *Annexe V*. Un exemple représentatif des tracés obtenus pour les différents matériels étudiés est donné à la figure VII.15. Les courbes sont tracées en portant les mesures pH-métriques en fonction de la quantité totale de réactifs titrants C_A-C_B exprimée en M, ajoutée à la suspension préparée en milieu NaCl 0,1 M et au blanc.

ii) Courbes de saturation

Les courbes de saturation associées aux échantillons dont les courbes de titrage viennent d'être présentées sont indiquées à la figure VII.16. Les courbes de saturation relatives à l'ensemble des échantillons caractérisés au cours de cette étude sont données en *Annexe V*.

Aux vues de ces courbes, les particules rhodaniennes ne semblent pas fixer d'ions H^+ , ce qui signifie que seules des réactions de déprotonation de type $\equiv SH \rightleftharpoons \equiv S^- + H^+$ se produisent à l'interface solution/solide. De même, la réaction caractéristique des surfaces amphotères $\equiv SH + H^+ \rightleftharpoons \equiv SH_2^+$ semble intervenir peu voire pas du tout pour les échantillons issus de l'estuaire de la Seine. Cela laisse supposer la présence de sites majoritairement non amphotères à la surface de ces substrats dont le nombre doit avoisiner

Figure VII.15. Courbes de titrage représentatives des échantillons particuliers issus de l'estuaire de la Seine (a), de l'estuaire de la Gironde (b), de l'estuaire de la Loire (c) et l'estuaire du Rhône (d). Il s'agit de suspensions de 2 g.L^{-1} préparées en milieu NaCl $0,1 \text{ M}$. Les concentrations C_A et C_B représentent respectivement les concentrations analytiques en acide fort et base forte ajoutées au cours des titrages



la concentration en ions OH⁻ sorbés à saturation $[OH]_{sat}$. Raisonnablement, on pense en premier lieu aux groupements carboxyliques et/ou phénoliques (-COOH, ϕ -OH) caractéristiques de la matière organique qui constitue une part massique importante de ces substrats : 10 à 15 % en moyenne contre 4 % et 7 % pour les particules de Gironde et de Loire. L'existence de groupements thiols (-SH) peut également être envisagée à ce stade. L'utilisation du code de calcul FITEQL nous permettra de déterminer le(s) type(s) de site(s) le(s) plus probable(s). Les résultats obtenus pour les particules représentatives des matières en suspension de l'estuaire de la Loire et de la Gironde montrent que celles-ci fixent en quantité notable des protons contrairement aux matériels particulaires issus des deux autres estuaires. Toutefois les ions H⁺ sont sorbés en quantité plus faible que les ions OH⁻ (tableau VII.11 ; *Annexe V*). Il est donc possible d'envisager l'existence d'au moins deux types de sites, un premier type amphotère présent à hauteur d'une concentration totale de $[H^+]_{sat}$, représentatif des sites associés aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et à la phase argileuse qui représente 40 % des particules de Loire et de Gironde, un second type non amphotère de concentration globale égale à $([OH]_{sat} - [H^+]_{sat})$ associé aux sites de la phase organique. Dans l'hypothèse où la majorité des sites actifs présentés par les substrats de Loire et de Gironde sont essentiellement amphotères, leur concentration molaire serait alors égale à la moitié de la somme $([H^+]_{sat} + [OH]_{sat})$. Par ailleurs, si les groupements associés aux *coatings* de fer et de manganèse présents à la surface des particules constituaient la part dominante de ces sites, leur nombre total devrait être corrélé à la quantité de fer et/ou de manganèse extraite à l'issue des attaques chimiques effectuées dans des conditions réductrices. Ces hypothèses seront testées ultérieurement (paragraphe VII.4). Le recours au code de calcul FITEQL nous permettra de trancher en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses formulées, ou à défaut de proposer une alternative de modélisation capable de reproduire les propriétés acido-basiques globales mises en évidence par les titrages.

iii) Densité de charge protonique de surface

Les densités de charge protonique de surface représentatives des matériels des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône calculées d'après l'équation V.2 de la page 140 sont présentées à la figure VII.17.

Figure VII.16. Courbes de saturation représentatives des échantillons particuliers issus des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône

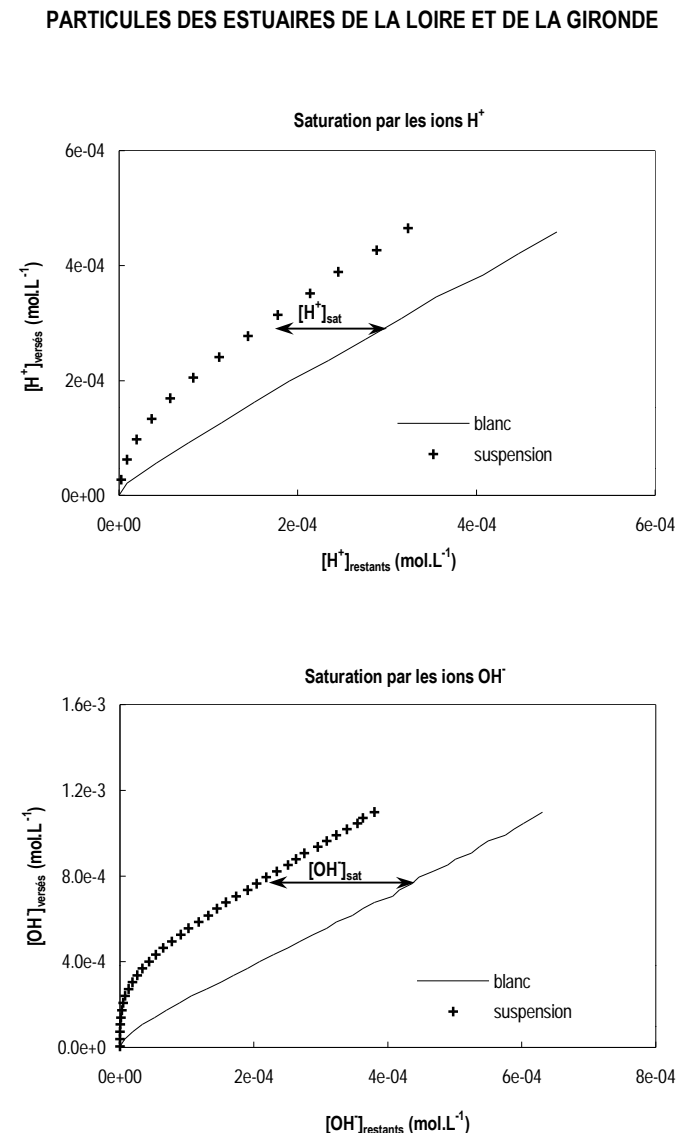
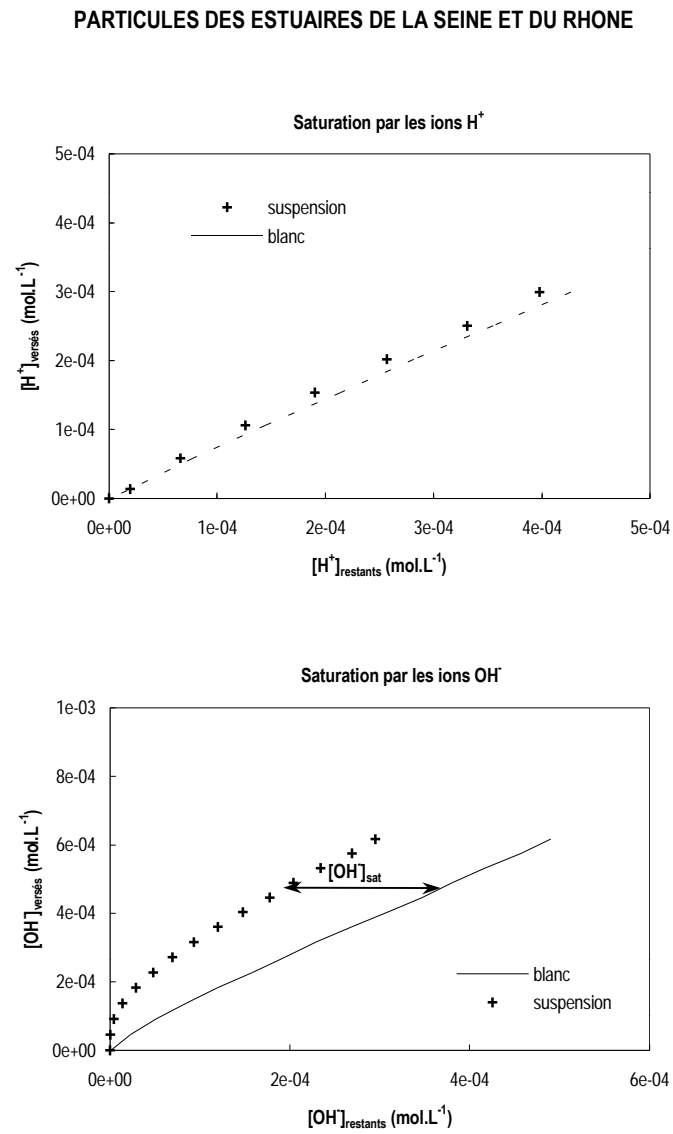
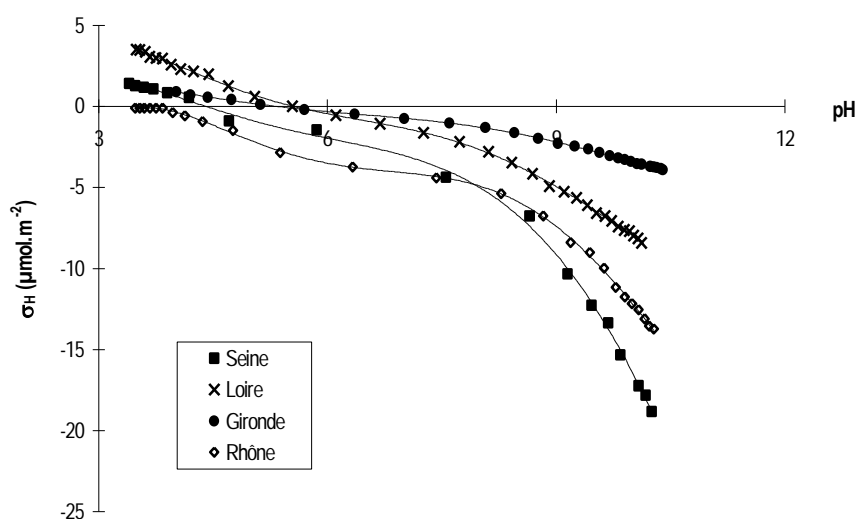


Tableau VII.11. Concentrations (en mol.L⁻¹) en sites actifs établies pour les échantillons dont les courbes de titrage sont données à la figure VII.15

	$[H^+]_{sat}$	$[OH]_{sat}$
Seine		$1,2 \cdot 10^{-4}$
Rhône		$2,0 \cdot 10^{-4}$
Loire	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Gironde	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Les particules de l'estuaire de la Loire et de la Gironde présentent une charge nettement positive à pH acide confirmant par là le caractère amphotère de ces surfaces. Elles se caractérisent par des valeurs de point de charge protonique nulle très voisines : $pH_{ZPNC}(Loire) = 5,3$ et $pH_{ZPNC}(Gironde) = 5,5$. La charge protonique des matériels issus de l'estuaire de la Seine est faiblement positive dans la gamme de pH 3,5 - 4,3 et devient négative pour des pH supérieurs à $4,3 = pH_{ZPNC}(Seine)$. Les solides rhodaniens ne présentant pas d'inversion du signe de charge dans la gamme de pH couverte dans le cadre de notre étude, il nous est impossible de connaître avec précision la valeur de pH_{ZPNC} de ces substrats.

Figure VII.17. Représentation de la densité de charge protonique de surface des substrats issus des estuaires français en fonction du pH

Même si leur interprétation demeure délicate compte tenu de la complexité des supports étudiés, quelques enseignements peuvent être déduits des courbes de densité de charge protonique :

- ☑ elles confirment l'analogie du comportement acido-basique des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde d'une part, et des particules des estuaires de la Seine et du Rhône d'autre part, établie à partir des courbes de titrage et de saturation. Les courbes de densité de charge des échantillons de Loire et de Gironde ont une allure similaire (cf. *Annexe V*). On doit donc s'attendre à des constantes d'acidité très proches pour ces substrats, les écarts de densité de charge observés résultant avant tout des différences de concentration en sites de surface associés à ces constantes.

- ☑ pour des $\text{pH} < 4$, la densité de charge de surface des particules de Seine est à peu près identique à celle des particules de Loire. Au-delà de $\text{pH}=4,5$ par contre, celle-ci devient beaucoup plus négative. L'existence d'une densité de charge positive suppose la présence de groupes amphotères de surface. Compte tenu des faibles surfaces spécifiques des particules de Seine, la quantité moyenne de ce type de sites à leur surface demeure nettement plus faible que pour les particules de Gironde et de Loire qui présentent des charges positives beaucoup plus élevées, vraisemblablement en raison de leur teneur en oxy-hydroxydes de Fe et de Mn et/ou en aluminosilicates plus importante (cf. *Annexe V*). Ceci est conforme aux courbes de saturation en ions H^+ qui montrent une fixation de protons en quantité beaucoup plus faible à la surface des particules de Seine. Cette faible proportion de charge positive par rapport à la charge négative qui domine les propriétés de surface des particules de Seine peut tenir aux caractéristiques de protonation propres aux sites aluminols de la kaolinite, qui représente 25 % de la fraction argileuse (cf. figure VII.2). Les particules rhodaniennes se caractérisent par une fraction argileuse supérieure à celle des particules de Seine, 40 % contre 20 % en moyenne, mais la kaolinite est pratiquement absente de cette fraction. Cette dernière est constituée pour moitié d'illite et pour l'autre moitié de chlorite. Ceci expliquerait l'absence de charge positive à la surface des particules du Rhône dans la gamme des pH acides qui présentent par ailleurs des teneurs en oxy-hydroxydes de Fe similaires.

- ☑ seules les courbes des particules de Loire ne présentent pas de maximum de charge positive. Ceci signifie que pour les particules issues des autres estuaires, tous les sites amphotères présents à la surface des particules (hydroxyles, aluminols, silanols) se trouvent dans leur état de protonation maximale à $\text{pH}=3,5$ pour la force ionique utilisée (0,1 M), et devraient donc se caractériser par des valeurs de $pK_{a_{1,s}}$ au moins égales à 4,5. On pense naturellement aux sites hydroxyles des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et aux sites aluminols dont les premières constantes d'acidité intrinsèques vérifient cette propriété. Les particules de Loire présentent un ou plusieurs type(s) de groupements amphotères qu'on peut qualifier de plus acides, marqués par des $pK_{a_{1,s}}$ plus bas et se trouvant déjà sous forme neutre à $\text{pH}=3,5$, expliquant qu'aucun maximum de charge positive n'est atteint pour ces substrats. Dans ce cas, il pourrait s'agir des sites silanols associés à la kaolinite et/ou à la fraction quartzreuse.

- ☑ les courbes de charge des échantillons de Seine comme celles des particules rhodaniennes sont marquées par deux points d'inflexion relativement nets et deux paliers. Le premier palier correspond au maximum de charge positive pour les particules de Seine et à l'état de charge nulle pour les particules du Rhône. Le second correspond à un *pseudo* premier maximum de charge négative pour les deux types de matériels particulaires. Compte tenu de l'importance de la MOP dans les capacités d'échange cationique des particules de Seine et du Rhône et des valeurs de $pK_{a_s}^{\text{int}}$ allant de 3 à 5 rapportées pour les groupes carboxyliques des substances humiques naturelles (Kinniburgh *et al.*, 1996 ; Benedetti *et al.*, 1995, Dumont-Ravat, 1998), on est tenté d'imputer le premier point d'inflexion observé à la déprotonation des groupements $\equiv\text{COOH}$ de la fraction organique. Celle-ci débiterait vers $\text{pH} \approx 4$ et se poursuivrait jusqu'à $\text{pH} \approx 6$ pour lequel le second palier est atteint. Une telle diversité de $pK_{a_{1,s}}$ tient à la fois à la nature des différentes substances humiques présentes et de l'état de protonation des autres groupes fonctionnels situés dans l'entourage immédiat des sites $\equiv\text{COOH}$ qui influencent directement leur acidité de surface. En ce qui concerne les particules de Seine, la déprotonation des sites carboxyliques pourrait être accompagnée de la perte d'un premier proton par les sites amphotères chargés positivement à $\text{pH}=3,5$, ce qui expliquerait la décroissance de charge positive observée

et l'apparition d'une charge totale de signe négatif occasionnée dans cette gamme de pH 4 – 6. Au-delà de ce palier, l'augmentation de charge négative avec le pH peut être attribuée à la perte d'un second proton par les sites amphotères présents dont les $pK_{a_{2,s}}$ intrinsèques sont généralement supérieurs à 7 voire 8, et/ou à la déprotonation du second type de groupes de surface non amphotères caractéristiques de la matière organique, les sites phénoliques dont les constantes d'acidité peuvent varier de 6,2 à 9,3 (Kinniburgh *et al.*, 1996 ; Benedetti *et al.*, 1995, Dumont-Ravat, 1998). Etant donnée la complexité des particules naturelles étudiées, le schéma de déprotonation proposé peut apparaître assez simpliste par rapport aux interactions réelles se produisant à l'interface solution/solide. Celui-ci reste néanmoins cohérent puisqu'il tient compte des différentes phases géochimiques en présence. De plus, l'hypothèse de l'existence de deux types de sites d'accessibilité différente, les sites carboxyliques d'une part et les sites phénoliques d'autre part, est confortée par la mise en évidence de deux cinétiques de déprotonation lors des titrages des suspensions de Seine et du Rhône (cf. paragraphe V.3.2.3). Quant à la présence d'un saut de pH unique sur les courbes de titrage alors qu'on pourrait s'attendre *a priori* à ce que ces deux types de sites conduisent à l'apparition de deux sauts, ne remet pas non plus en cause l'existence de ces sites actifs de surface. En effet, ce type de phénomène est pratiquement toujours observé lors des titrages en solution de substances humiques et fulviques où des sites carboxyliques et phénoliques coexistent (Sigg *et al.*, 1994 ; Dumont-Ravat, 1998).

- ☒ l'absence de palier en milieu basique indique que le maximum de charge négative n'est atteint pour aucun des échantillons estuariens considérés, ce qui signifie que tous les sites présents à la surface ne se trouvent pas totalement déprotonés dans le domaine de pH exploré, et qu'une partie de ces sites ne participe pas à la sorption des cations métalliques dans les eaux fluviales et estuariennes en raison de leur incapacité à céder des protons.

Pour conclure, un certain nombre d'éléments a pu être avancé à l'appui des données des courbes de titrage des suspensions réalisées. Compte tenu de la nature géochimique complexe des particules naturelles, les hypothèses proposées pour tenter d'expliquer au mieux les différentes courbes obtenues sont à considérer avec circonspection. Celles-ci possèdent en effet une multitude de sites fonctionnels présentant un large continuum de

propriétés acido-basiques, ce qui justifie d'autant plus notre approche qui consiste à déterminer de façon globale les propriétés acido-basiques des substrats étudiés et non pas de tenter d'adopter une approche microscopique pour les décrire. On peut dire que les particules des quatre estuaires étudiés dans le cadre de ce travail se comportent comme des surfaces globalement acides, les particules des estuaires de la Loire et de la Gironde présentant un caractère amphotère plus prononcé.

VII.3.3.2. Modélisation des propriétés acido-basiques

Compte tenu des informations qui ont pu être déduites de l'analyse des courbes de titrage, des courbes de saturation et de l'évolution de la charge protonique de surface des différents substrats étudiés en fonction du pH, un certain nombre d'équilibres chimiques pouvant se produire à l'interface solution/solide sont testés à l'aide du code de calcul. Le but est de cerner les équilibres permettant de retranscrire au mieux les données acido-basiques expérimentales. Les différentes réactions chimiques de surface qui ont été envisagées et traitées à l'aide du DLM sont regroupées au tableau VII.12.

i) Cas de la Loire et de la Gironde

Pour les données relatives aux particules de la Loire et de la Gironde, le calcul effectué à l'aide de FITEQL ne converge pas dans le cadre de l'hypothèse ①. La difficulté de ce premier cas de figure réside essentiellement dans la non connaissance *a priori* de la proportion de la quantité des deux types de sites envisagés, cette information ne pouvant pas être déduite de l'analyse des courbes expérimentales dont nous disposons. Les paramètres à ajuster selon ce schéma sont au nombre de six : $[≡S_1OH]$, $[≡S_2OH]$, $Ka_{1,s}^{S_1OH}$, $Ka_{2,s}^{S_1OH}$, $Ka_{1,s}^{S_2OH}$ et $Ka_{2,s}^{S_2OH}$, ce qui représente beaucoup trop d'inconnues. Aucune réduction des degrés de liberté d'un tel système n'étant possible, nous avons tenté d'effectuer un traitement des données expérimentales en ignorant la constante $Ka_{1,s}^{S_1OH}$ ou $Ka_{1,s}^{S_2OH}$, en supposant que les sites $≡S_1OH_2^+$ ou $≡S_2OH_2^+$ sont inexistantes ou négligeables par rapport aux sites neutres ou négatifs dans le domaine de pH 3,5 - 10,5 exploré. Cette approche est pertinente du fait de la charge positive nettement moins élevée présentée par

Tableau VII.12. Les différents équilibres chimiques envisagés lors du traitement des données des titrages potentiométriques relatifs aux particules estuariennes par FITEQL

PARTICULES DES ESTUAIRES DE LA LOIRE ET DE LA GIRONDE	PARTICULES DES ESTUAIRES DE LA SEINE ET DU RHÔNE
<p>Hypothèse ① : présence de deux types de sites amphotères</p> <p>1^{er} site amphotère : $\begin{aligned} &\equiv S_1OH_2^+ \xleftarrow{Ka_{1,s}^X} \equiv S_1OH + H^+ \\ &\equiv S_1OH \xleftarrow{Ka_{2,s}^X} \equiv S_1O^- + H^+ \end{aligned}$</p> <p>2nd site amphotère : $\begin{aligned} &\equiv S_2OH_2^+ \xleftarrow{Ka_{1,s}^Y} \equiv S_2OH + H^+ \\ &\equiv S_2OH \xleftarrow{Ka_{2,s}^Y} \equiv S_2O^- + H^+ \end{aligned}$</p>	<p>Hypothèse ① : présence de deux types de sites non amphotères</p> <p>1^{er} site non amphotère : $\equiv XH \xleftarrow{Ka_{2,s}^X} \equiv X^- + H^+$</p> <p>2nd site non amphotère : $\equiv YH \xleftarrow{Ka_{2,s}^Y} \equiv Y^- + H^+$</p>
<p>Hypothèse ② : présence de deux types de sites, l'un amphotère, l'autre non amphotère</p> <p>1^{er} site amphotère : $\begin{aligned} &\equiv S_3OH_2^+ \xleftarrow{Ka_{1,s}^{S_3}} \equiv S_3OH + H^+ \\ &\equiv S_3OH \xleftarrow{Ka_{2,s}^{S_3}} \equiv S_3O^- + H^+ \end{aligned}$</p> <p>2nd site non amphotère : $\equiv YH \xleftarrow{Ka_{2,2}^Y} \equiv Y^- + H^+$</p>	<p>Hypothèse ② : on envisage un seul type moyen de sites non amphotères</p> $\equiv ZH \xleftarrow{Ka_{2,s}^Z} \equiv Z^- + H^+$
<p>Hypothèse ③ : on envisage la présence d'un seul type moyen de sites amphotères</p> $\begin{aligned} &\equiv SOH_2^+ \xleftarrow{Ka_{1,s}^S} \equiv SOH + H^+ \\ &\equiv SOH \xleftarrow{Ka_{2,s}^S} \equiv SO^- + H^+ \end{aligned}$	

les particules de Loire et de la Gironde par rapport à la charge négative observée au maximum de pH mesuré. Mais pour ce problème réduit à cinq inconnues, le calcul ne converge pas non plus. Nous avons tenté une autre simplification du problème en proposant une estimation de la proportion des deux types de sites envisagés sur la base des renseignements fournis par les courbes de saturation. Nous avons ainsi posé $[\equiv S_1OH] = [H^+]_{sat}$ et $[\equiv S_2OH] = [OH]_{sat} - [H^+]_{sat}$. et inversement, mais toujours sans succès. L'*hypothèse ②* a donc ensuite été testée. Celle-ci envisage la présence d'un premier type moyen de sites amphotères $[\equiv S_3OH]$ rendant compte de la contribution des phases minérales aux propriétés globales des particules et d'un second type moyen de sites non amphotères $[\equiv YH]$ représentatif de la contribution de la composante organique au comportement acido-basique global. Les concentrations de ces deux types de sites ont été fixées respectivement égales à $[H^+]_{sat}$ et à $[OH]_{sat} - [H^+]_{sat}$ de façon à réduire à un nombre raisonnable les degrés de liberté du système. Malgré la réduction du nombre de paramètres ajustables, aucune solution au problème n'est obtenue. Nous avons alors simplifié le système au maximum en postulant la présence d'un type moyen de sites amphotères dont la concentration active totale de surface et les constantes d'acidité constituent les valeurs globales moyennes représentatives des différents types de sites effectivement présents et de leurs constantes microscopiques respectives (*hypothèse ③*). Dans ce cas, les résultats expérimentaux obtenus pour les particules issues des estuaires de la Loire et de la Gironde sont ajustés par le modèle avec une bonne précision, comme en témoignent les exemples reportés à la figure VII.18. Les concentrations en sites "moyens" déterminées et les constantes d'acidité associées sont regroupées dans les tableaux VII.13. Ces constantes comme toutes celles qui sont données ultérieurement, correspondent aux constantes d'acidité intrinsèques calculées pour une charge de surface nulle et à force ionique nulle. Les constantes données par le code de calcul FITEQL ont été recalculées à $I = 0$ en utilisant l'équation de Davies :

$$\log \gamma_i = z_i A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - C \cdot I \right) \quad (\text{VII.2})$$

γ_i représente le coefficient d'activité de l'espèce i ; z_i la charge de l'espèce i et I la force ionique de la solution en M. A et C sont des paramètres empiriques : $A = 0,509$ et $C = 0,3$ à 25°C . Les déviations standards associées à ces constantes sont données en *Annexe V*.

Figure VII.18. Résultats de l'ajustement des données expérimentales des titrages potentiométriques des particules des estuaires de la Loire, de la Gironde, de la Seine et du Rhône à l'aide du code de calcul FITEQL en mode DLM

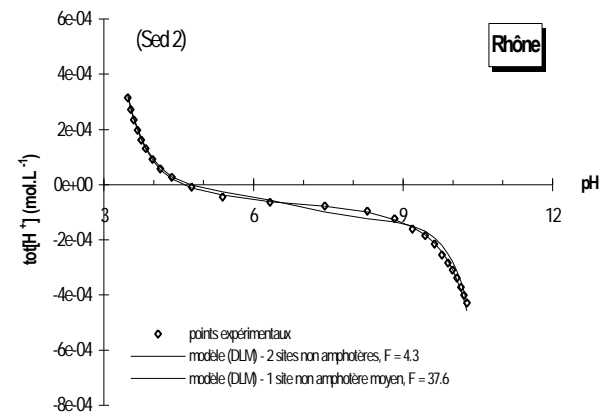
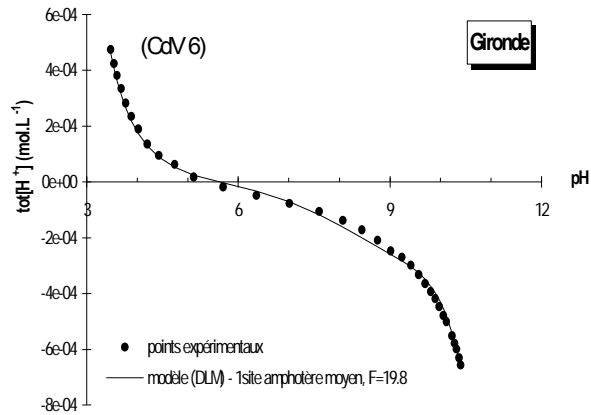
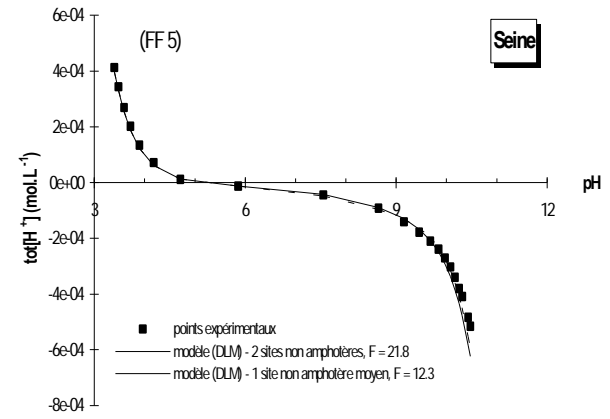
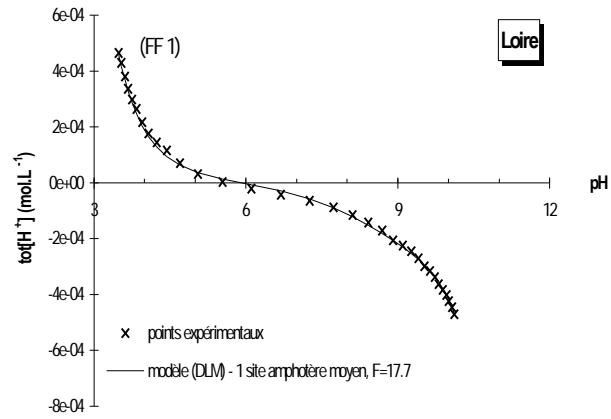


Tableau VII.13. Paramètres acido-basiques "moyens" associés aux particules des estuaires de la Loire et de Gironde déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données expérimentales des titrages des solides réalisés en milieu NaCl 0,1 M. $[SOH]_{exp}$ et $[SOH]_{aju}$ correspondent aux concentrations des sites actifs de surface évaluées expérimentalement et aux concentrations ajustées. Les constantes indiquées sont les constantes calculées pour $I = 0$.

(a) Estuaire de la Gironde

		$[SOH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[SOH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{SOH} sites.nm ⁻²	pKa _{1,s} int	pKa _{2,s} int	F
CdV	1	6.95e-05	1.32e-04	2.51	4.38	6.27	20.4
CdV	2	1.19e-04	1.25e-04	2.02	5.04	6.19	36.4
CdV	3	1.23e-04	1.65e-04	3.06	4.55	6.42	18.8
CdV	4	4.50e-05	1.02e-04	1.72	4.99	6.10	37.2
CdV	5	8.10e-05	1.17e-04	2.11	5.14	6.44	10.6
CdV	6	9.80e-05	1.52e-04	1.78	5.13	6.19	19.8
CdV	8						
CdV	9	8.50e-05	1.76e-04	3.06	5.92	7.58	10.1
CdV	18						
CdV	19						
CdV	20	8.15e-05	6.50e-05	1.05	4.56	6.13	31.7
Moyenne		8.78e-05	1.29e-04	2.16	4.96	6.42	
Ecart-type		2.39e-05	3.36e-05	0.65	0.45	0.46	
Min		4.50e-05	6.50e-05	1.05	4.38	6.10	
Max		1.23e-04	1.76e-04	3.06	5.92	7.58	
n		8	8	8	8	8	

(b) Estuaire de la Loire

		$[SOH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[SOH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{SOH} sites.nm ⁻²	pKa _{1,s} int	pKa _{2,s} int	F
FF 5	Nantes	1.10e-04	2.10e-04	6.00	6.04	7.43	81.9
FF 4	Cordemais	8.08e-05	1.55e-04	4.17	4.61	5.91	54.5
FF 3	Paimboeuf	9.45e-05	1.63e-04	5.47	5.96	7.24	37.4
FF 2	Montoir	1.04e-04	1.89e-04	3.02	5.08	6.36	25.5
FF 1	St-Nazaire	9.36e-05	1.50e-04	4.55	5.48	6.43	17.7
CdV	Le Pellerin	2.49e-04	2.20e-04	4.14	5.81	6.95	5.1
Moyenne		1.10e-04	1.81e-04	4.56	5.50	6.72	
Ecart-type		9.97e-06	2.27e-05	1.04	0.54	0.57	
Min		8.08e-05	1.50e-04	3.02	4.61	5.91	
Max		1.10e-04	2.10e-04	6.00	6.04	7.43	
n		6	6	6	6	6	

Les propriétés acido-basiques estimées à l'aide du code pour les particules des estuaires de la Gironde et de la Loire sont très proches. Celles-ci présentent des constantes d'acidité remarquablement similaires. Quant aux concentrations en sites actifs de surface, les valeurs qui caractérisent les particules de Loire sont plus élevées que celles des échantillons de Gironde de 50 % en moyenne. Les teneurs en MOP plus élevées des matériels de Loire de même que la présence plus importante de concrétions d'oxyhydroxydes de fer que laissent supposer les quantités plus importantes de fer labile mesurées sont vraisemblablement à l'origine de ces différences. En effet, les particules de Loire et de Gironde sont caractérisées par une composition argileuse relativement similaire, ce qui ne peut donc pas *a priori* expliquer les écarts de concentration observés. Le fait que le comportement acido-basique global puisse être effectivement décrit par la seule considération de sites amphotères atteste que les phases minérales contribuent largement à imposer les propriétés acide-base globales des particules. Ceci est cohérent avec la faible proportion de sites attribuables à la fraction organique dans la capacité d'échange totale des substrats de Loire et de Gironde mise en évidence à la figure VII.12. Les valeurs des pK_a calculées sont plus basses d'une à une unité et demie que les constantes d'acidité généralement observées pour les surfaces minérales amphotères telles que les oxyhydroxydes de fer ou la kaolinite par exemple (Dzombak et Morel, 1990 ; Benyahya, 1996). Ceci peut évidemment s'expliquer par les interactions qui existent entre les différentes phases minérales en présence, mais nous pensons avant tout que ces valeurs rendent compte de l'influence de la composante organique des particules sur la composante minérale globale, les groupements carboxyliques organiques déprotonés très tôt contribuant à rendre plus acides ces surfaces. La spéciation des sites à la surface des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde en fonction du pH est présentée aux figures VII.19 et VII.20. On peut noter que les sites neutres dominent les formes chargées dans la zone de pH 4 – 8 pour les particules girondines et 4 – 8,5 pour les particules de Loire et que leur concentration y varie très peu avec le pH. Dans le domaine des pH 7,5 – 8,2 rencontrés dans les eaux estuariennes, les sites neutres coexistent donc avec les sites négatifs pour l'ensemble de ces substrats. Pour les particules de Loire, les sites neutres sont majoritaires dans toute la zone, les sites négatifs prédominant vraiment qu'à partir de pH 9. Pour les particules girondines, les sites $\equiv SOH$ dominent légèrement à pH 7,5 alors que la concentration des sites $\equiv SO^-$ l'emportent sur celle des sites neutres au-delà de pH 8.

Figure VII.19. Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Gironde en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)

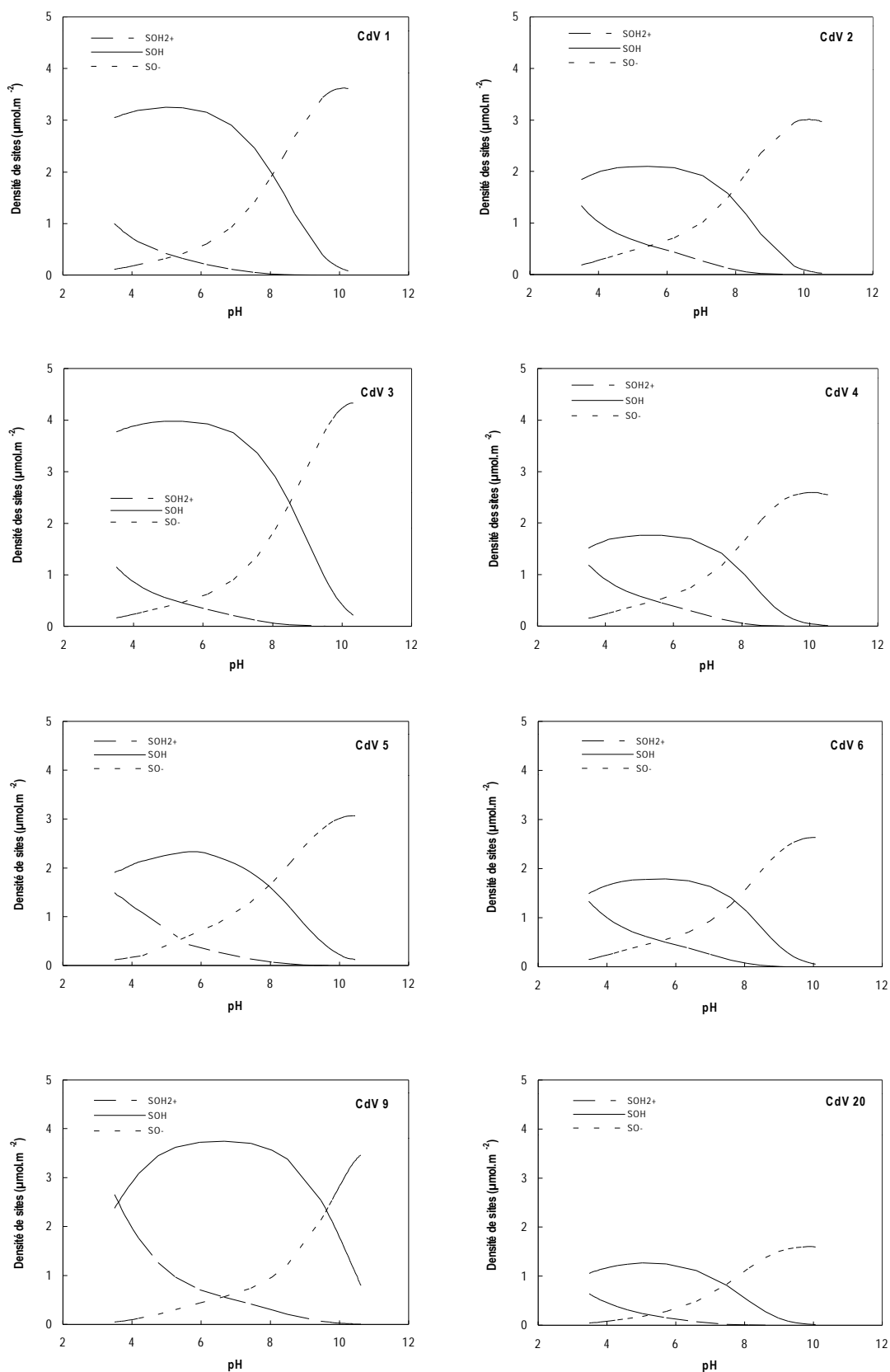
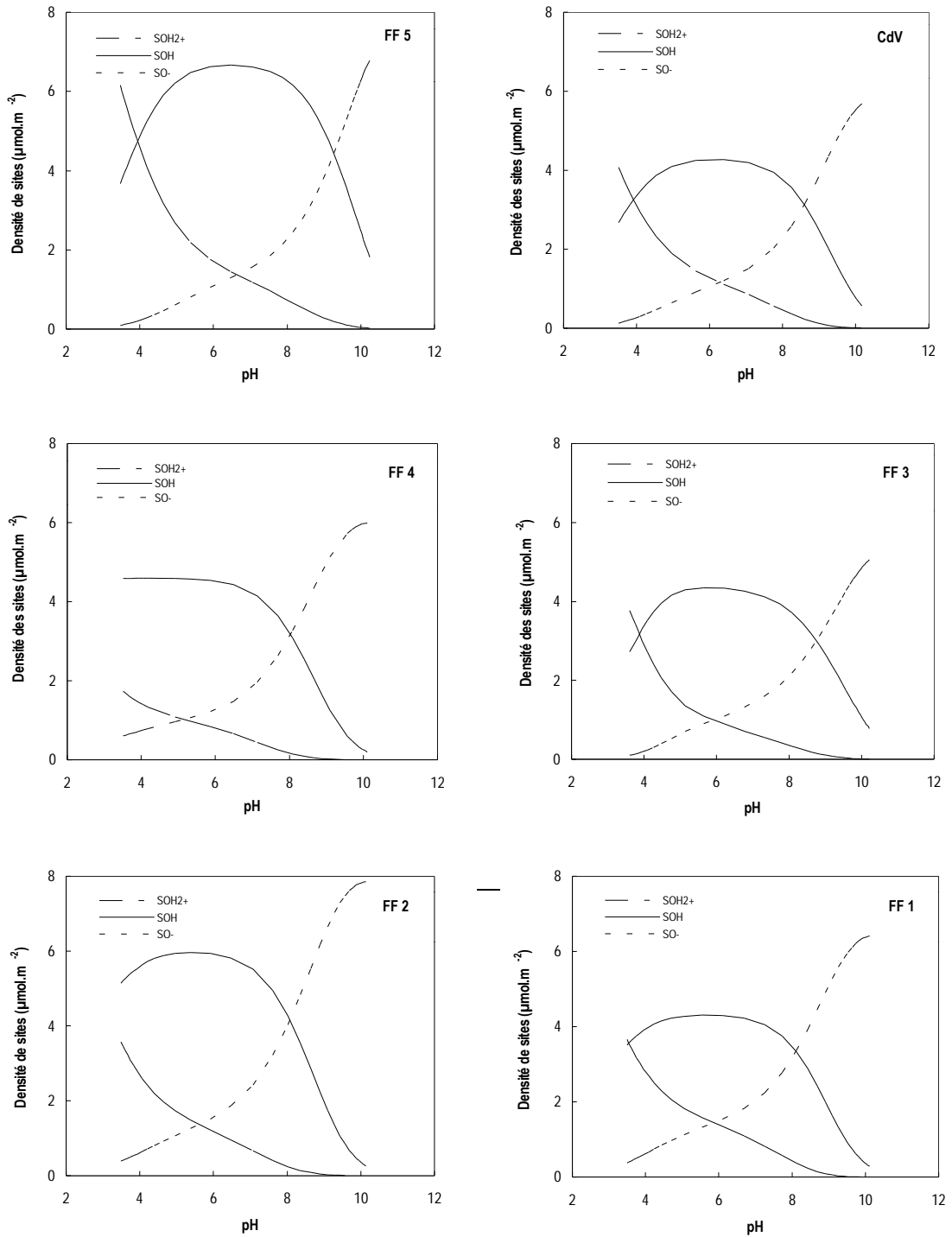


Figure VII.20. Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Loire en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)



ii) Cas de la Seine et du Rhône

Dans le cas des particules de la Seine et du Rhône, les observations faites jusqu'à présent (comportement non amphotère, mise en évidence de deux cinétiques de déprotonation, observation de deux points d'inflexion sur les courbes de densité de charge protonique) nous amènent à penser que les propriétés acido-basiques globales de ces substrats sont majoritairement imposées par la phase organique et les groupements carboxyliques et/ou phénoliques de surface qui caractérisent les substances humiques. Par conséquent dans un premier temps, nous avons envisagé la présence de ces deux types de sites pour modéliser les données des titrages (*hypothèse* ① du tableau VII.12). Pour les particules de l'estuaire de la Seine, une convergence du code n'est obtenue qu'à condition que les constantes d'acidité des deux types de groupements constituent les seuls paramètres à ajuster. Les concentrations molaires des deux espèces $\equiv XH$ et $\equiv YH$ de surface sont fixées aux valeurs estimées expérimentalement à partir des informations fournies conjointement par les courbes de saturation et les dérivées des courbes potentiométriques selon l'approche adoptée par Mota *et al.* (1996). D'après ces derniers, les courbes dérivées des titrages acide-base de substances humiques présentent généralement un point d'inflexion unique correspondant à la neutralisation des groupements carboxyliques, dans la mesure où le facteur électrostatique, très fort dans la zone des pH élevés, gêne la dissociation des groupements phénoliques plus basiques (Kinniburgh *et al.*, 1996). Cette technique a été appliquée avec succès par Dumont-Ravat (1998) lors de la caractérisation d'un résidu ligno-cellulosique d'origine végétale. Les courbes dérivées relatives aux titrages des particules de la Seine et du Rhône sont données aux figures VII.21 et VII.22 respectivement. Celles-ci présentent effectivement toutes un point d'inflexion très net qui se situe aux alentours de pH 6. L'abscisse de chacun de ces points correspond à la concentration totale des sites carboxyliques présents à la surface des substrats. La quantité des sites phénoliques est déduite de la différence entre la concentration totale des sites non amphotères estimée à partir des courbes de saturation par les ions OH^- et la concentration des sites $\equiv COOH$ déterminée à partir des courbes dérivées.

L'introduction de ces concentrations dans le code permet d'ajuster correctement les données expérimentales de l'ensemble des échantillons de Seine et du Rhône, à l'exception des échantillons FF 15, FF 8 et FF 1088, Mes 4a et Mes 4b (cf. figure VII.18). Les

Figure VII.21. Courbes dérivées des titrages des particules de l'estuaire de la Seine depuis la limite amont à Poses jusqu'au large de l'embouchure

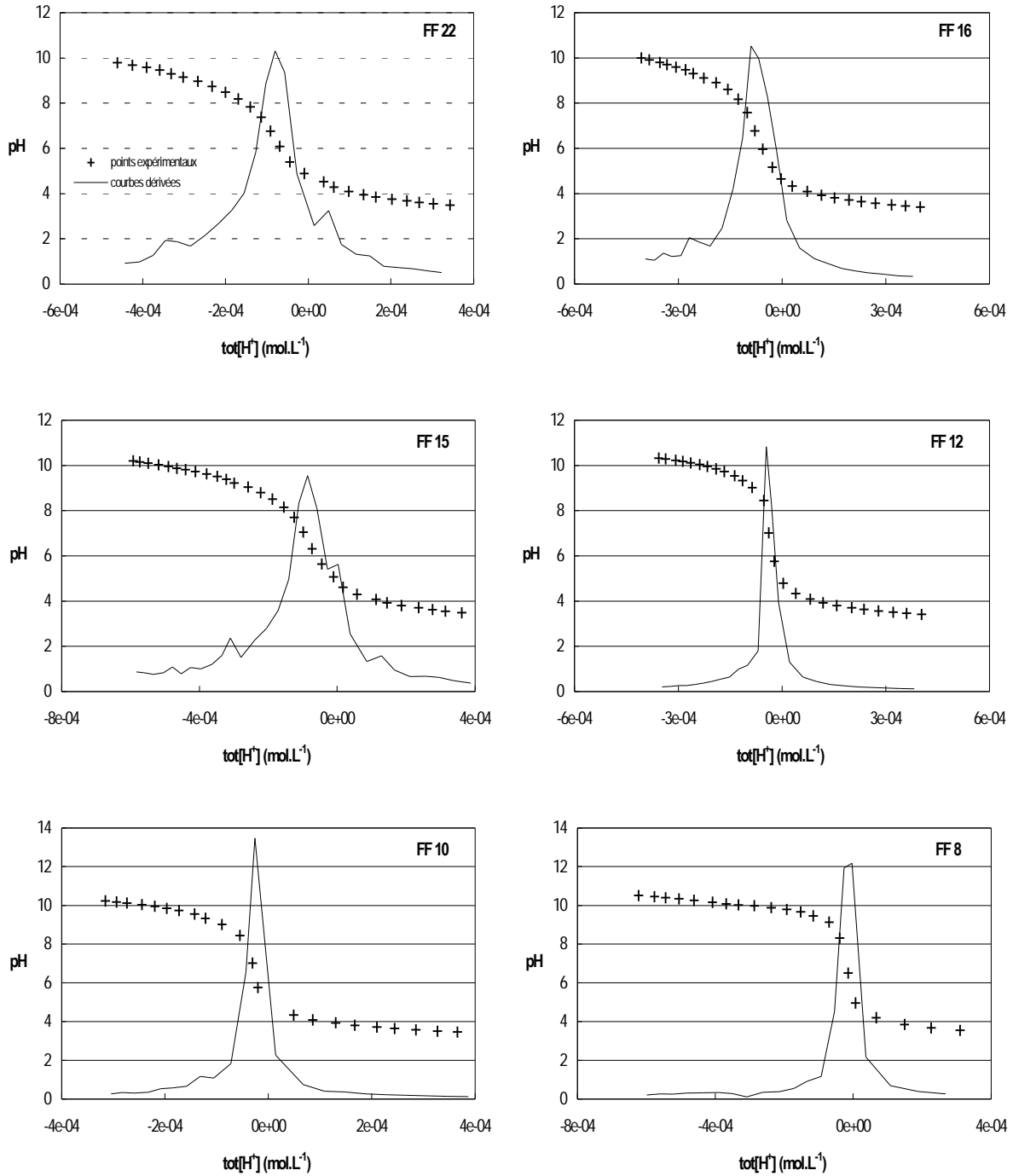


Figure VII.21. (Suite)

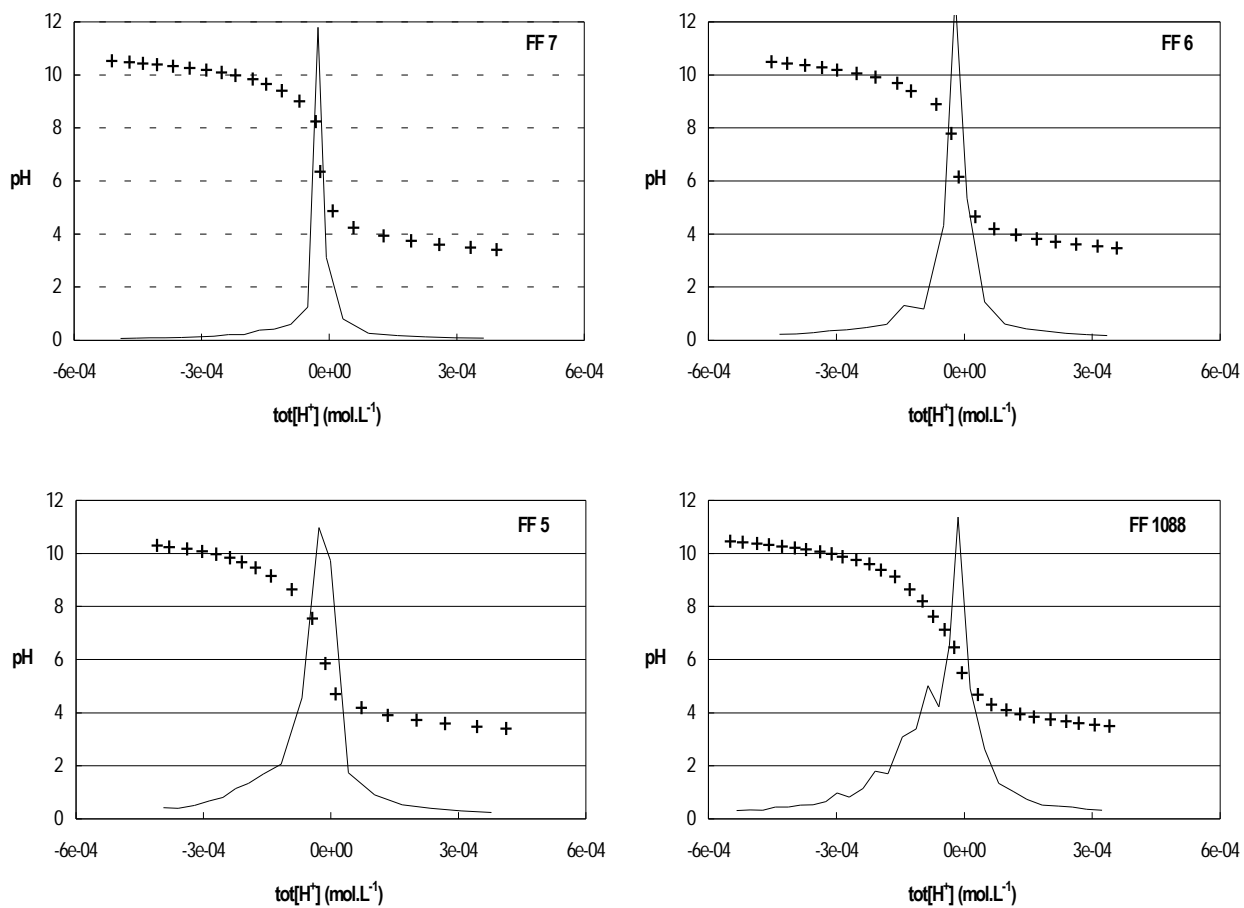
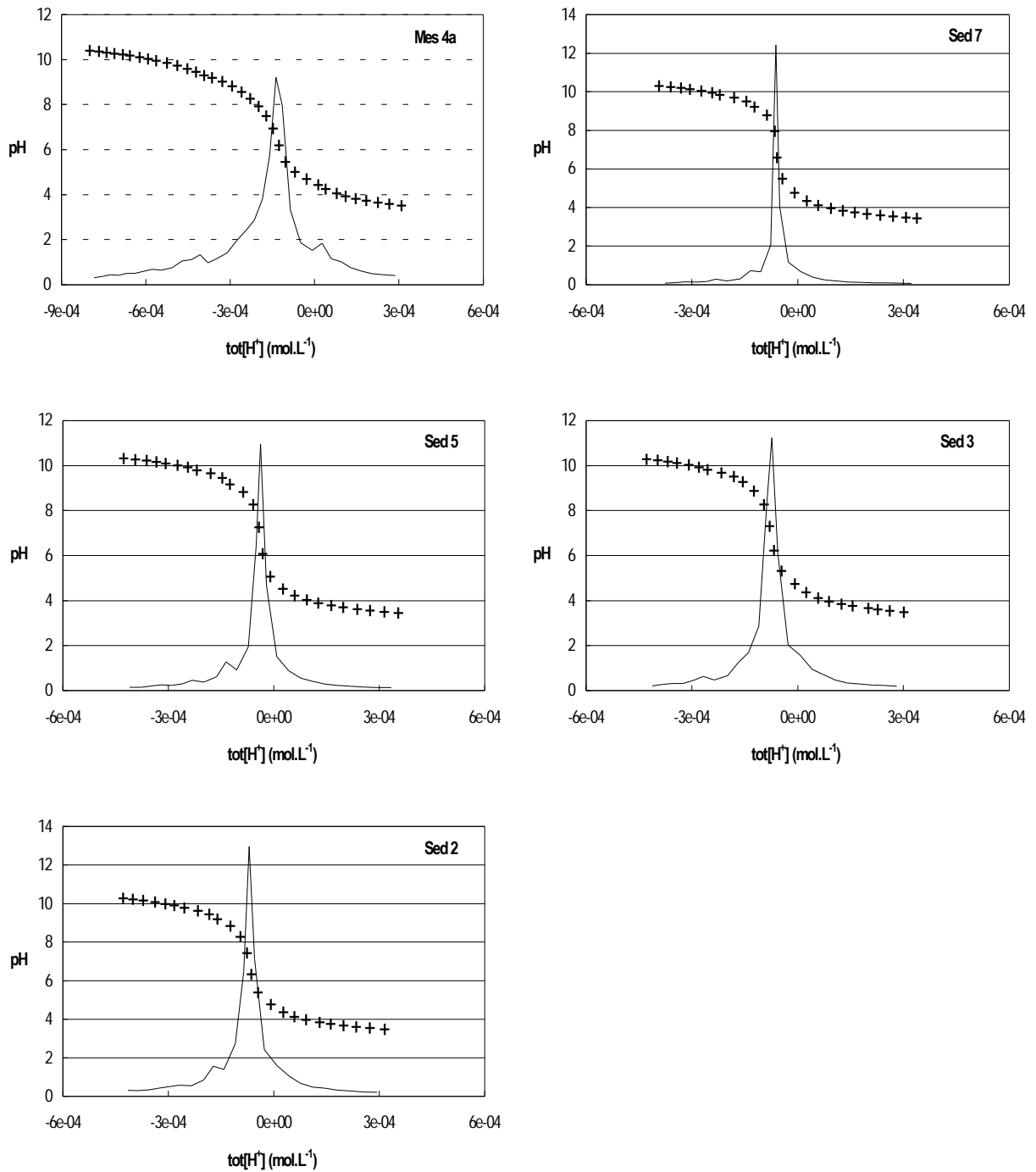


Figure VII.22. Courbes dérivées des titrages des particules de l'estuaire du Rhône depuis la zone des eaux douces à Arles jusque dans la zone du panache des eaux rhodaniennes au large de l'embouchure



constantes d'acidité déterminées dans les conditions qui viennent d'être détaillées sont résumées dans les tableaux VII.14. Y figurent également les concentrations expérimentales et ajustées des sites actifs et les valeurs F qui attestent de la qualité des ajustements. Rappelons qu'une valeur F comprise entre 0,2 et 20 rend compte d'un ajustement satisfaisant (cf. paragraphe V.3.2.5).

Les valeurs $pKa_{2,s}^X$ et $pKa_{2,s}^Y$ calculées sont bien représentatives des sites -COOH et ϕ -OH caractéristiques de la matière organique particulaire. Elles confirment le rôle dominant de la MOP dans la réactivité de surface des particules de la Seine et du Rhône déjà établi lors de la caractérisation des capacités surface des particules d'échange cationique. Les particules de Seine montrent une concentration totale en sites dominée par les groupements phénoliques ; ces derniers représentent en moyenne 80 % des sites organiques totaux. Les particules rhodaniennes quant à elles présentent une répartition en sites plus équilibrée avec des groupes carboxyliques constituant de moitié à un tiers des sites totaux selon que l'on considère les concentrations déterminées expérimentalement ou bien à l'aide du code de calcul (figure VII.23). En ce qui concerne le comportement acido-basique des échantillons FF 15, FF 8, FF 1088 et Mes 4a, ceux-ci sont simulés de manière satisfaisante en tenant compte de la présence unique d'un type "moyen" de sites non amphotères $\equiv ZH$; quant à celui de l'échantillon Mes 4b, il est modélisé avec une bonne précision en envisageant le même système d'équilibres chimiques que ceux qui ont permis de reproduire les propriétés globales des échantillons de Loire et de Gironde. La différence de comportement acido-basique de l'échantillon Mes 4b par rapport aux autres échantillons rhodaniens étudiés peut s'expliquer par sa composition chimique. Ce dernier présente en effet des teneurs plus importantes en Mn, Fe et Al et une teneur sensiblement plus élevée en COP que les échantillons Sed 2, Sed 2, Sed 5, Sed 7 et Mes 4a (cf. tableau VII.2).

Compte tenu du fait que le comportement acido-basique de près d'un tiers des échantillons de Seine et du Rhône étudiés soit modélisé en envisageant un seul type moyen de sites non amphotères et étant donnée la difficulté de rendre compte de la capacité de sorption des particules naturelles dans des milieux aussi complexes que les estuaires, nous avons jugé opportun de disposer d'un jeu de paramètres de surface le plus simple possible. Nous avons donc procédé à une simplification des équilibres chimiques pris en compte

Tableau VII.14. Paramètres acido-basiques des particules des estuaires de la Seine et du Rhône déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données expérimentales des titrages des solides en milieu NaCl 0,1 M en considérant la présence de deux types de sites actifs non amphotères $\equiv\text{XH}$ et $\equiv\text{YH}$. Les concentrations en sites indiquées sont les grandeurs évaluées expérimentalement. Quant aux constantes d'acidité, il s'agit des constantes intrinsèques calculées à force ionique nulle

(a) Estuaire de la Seine

			$[\text{XH}]_{\text{exp}}$ mol.g ⁻¹	$[\text{YH}]_{\text{exp}}$ mol.g ⁻¹	Γ_{XH} sites.nm ⁻²	Γ_{YH} sites.nm ⁻²	$\text{pKa}_{1,s}(\text{XH})$ int	$\text{pKa}_{2,s}(\text{YH})$ int	F
↑ HAUTESTUAIRE ↓	FF 22	Poses Amont	7.41e-05	3.08e-04	5.77	23.99	3.18	4.56	45.1
	FF 21	Poses Aval							
	FF 20	Pont de l'Arche							
	FF 18	Elbeuf							
	FF 16	Rouen	8.25e-05	2.62e-04	8.31	26.38	2.62	4.95	3.6
	FF 15	Croisset	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration						
	FF 14	Bassin des Docks							
	FF 13	Grand Couronne							
	FF 12	La Bouille	4.50e-05	6.48e-05	5.64	8.13	3.04	5.82	13.8
	FF 11	Val des Leux							
	FF 10	Duclair	1.98e-05	7.25e-05	2.36	8.66	3.32	5.42	14.9
	FF 9	Mesnil sous J.							
FF 8	Heurteauville	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration							
FF 7	La Mailleraye	2.36e-05	1.09e-04	3.80	17.61	3.99	6.88	24.6	
↑ ESTUAIRE CENTRAL ↓	FF 6	Caudebec	2.46e-05	1.27e-04	4.15	21.53	3.88	5.92	36.1
	FF 5	Vatteville	1.91e-05	1.52e-04	1.75	13.96	4.14	5.55	21.8
	FF 4	Courval							
	FF 3	Tancarville							
	FF 2	Berville							
	FF 1	Honfleur							
↑ BAIE DE SEINE ↓	FF 819	Baie de Seine							
	FF 1029	Baie de Seine							
	FF 1085	Baie de Seine							
	FF 1088	Baie de Seine	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration						
	Moyenne	4.12e-05	1.57e-04	4.54	17.18	3.45	5.59		
	Ecart-type	2.49e-05	8.67e-05	2.08	6.71	0.52	0.69		
	Min	1.91e-05	6.48e-05	1.75	8.13	2.62	4.56		
	Max	8.25e-05	3.08e-04	8.31	26.38	4.14	6.88		
	n	7	7	7	7	7	7		

- valeurs non prises en compte pour la détermination des valeurs moyennes, minimale et maximale des densités

Tableau VII.14. (Suite)

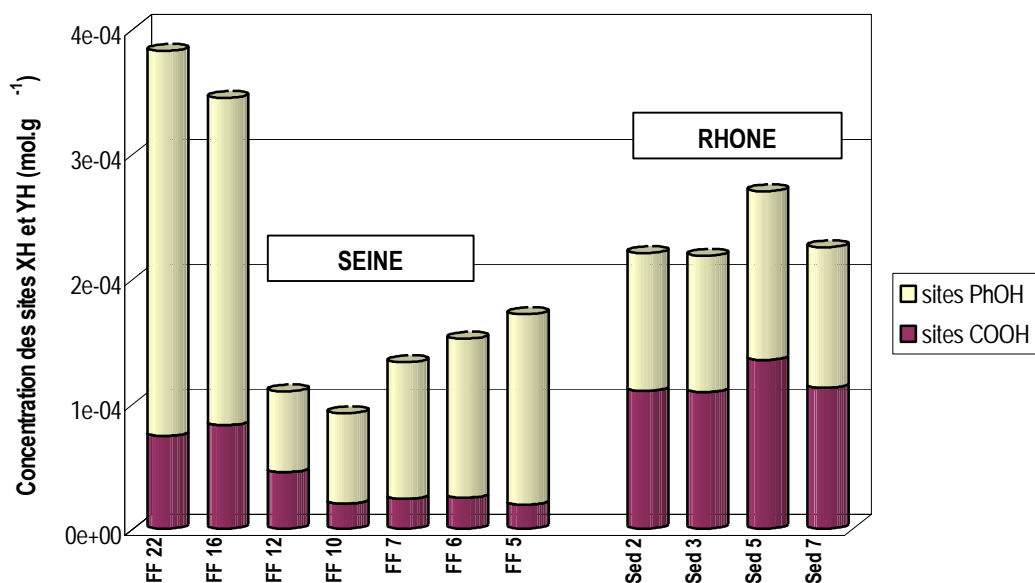
(b) Estuaire du Rhône

- en ne considérant que les constantes d'acidité comme paramètres ajustables :

	$[XH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[YH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	Γ_{XH} sites.nm ⁻²	Γ_{YH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s}(XH)$ int	$pKa_{2,s}(YH)$ int	F
Sed 1							
Sed 2	5.93e-05	1.10e-04	4.25	7.90	2.85	5.85	5.6
Sed 3	6.48e-05	1.09e-04	4.11	6.91	2.90	6.23	7.0
Sed 4							
Sed 5	4.00e-05	1.35e-04	3.11	10.48	3.82	6.51	7.1
Sed 7	6.46e-05	1.13e-04	5.35	9.31	2.44	6.41	6.3
Sed 9							
Mes 4a	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration						
Mes 4b	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration						
Moyenne	5.72e-05	1.17e-04	4.20	8.65	3.00	6.25	
Ecart-type	1.02e-05	1.06e-05	0.79	1.36	0.50	0.25	
Min	4.00e-05	1.09e-04	3.11	6.91	2.44	5.85	
Max	6.48e-05	1.35e-04	5.35	10.48	3.82	6.51	
n	4	4	4	4	4	4	

- en considérant à la fois les concentrations en sites et les constantes d'acidité comme paramètres ajustables :

	$[XH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[YH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[XH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	$[YH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{XH} sites.nm ⁻²	Γ_{YH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s}(XH)$ int	$pKa_{2,s}(YH)$ int	F
Sed 1									
Sed 2	5.93e-05	1.10e-04	6.46e-05	8.67e-05	4.63	6.22	3.15	5.94	4.3
Sed 3	6.48e-05	1.09e-04	8.31e-05	8.00e-05	5.27	5.07	3.22	6.16	3.6
Sed 4									
Sed 5	4.00e-05	1.35e-04	nd	7.09e-05	3.11	5.51	3.83	6.23	5.4
Sed 7	6.46e-05	1.13e-04	6.58e-05	4.80e-05	5.45	3.97	2.67	5.88	3.2
Sed 9									
Mes 4a	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration								
Mes 4b	aucune convergence du code de calcul n'est obtenue dans cette configuration								
Moyenne	5.72e-05	1.17e-04	7.12e-05	7.14e-05	4.61	5.19	3.22	6.05	
Ecart-type	1.02e-05	1.06e-05	8.48e-06	1.46e-05	0.92	0.81	0.41	0.15	
Min	4.00e-05	1.09e-04	6.46e-05	4.80e-05	3.11	3.97	2.67	5.88	
Max	6.48e-05	1.35e-04	8.31e-05	8.67e-05	5.45	6.22	3.83	6.23	
n	4	4	3	4	4	4	4	4	

Figure VII.23. Proportion des sites carboxyliques et phénoliques à la surface des particules des estuaires de la Seine et du Rhône

dans le code selon l'*hypothèse* ② (tableau VII.12). Pour l'ensemble des échantillons traités, le système a été réduit à un type moyen de sites non amphotères caractérisés par une concentration $[≡ZH]$ et une constante d'acidité $Ka_{2,s}^{ZH}$ capables de reproduire à eux seuls les propriétés acido-basiques globales générées par la totalité des sites non amphotères réellement présents et qui se caractérisent vraisemblablement par un continuum de $pKa_{2,s}$. Les solutions obtenues dans cette configuration sont regroupées dans les tableaux VII.15. Certes les valeurs de F associées sont globalement plus élevées que lorsque l'ajustement des données est effectué en envisageant la présence des sites $≡XH$ et $≡YH$; dans certains cas, celles-ci sont mêmes supérieures à 20. Néanmoins, compte tenu de la nature des substrats étudiés et des hypothèses opérées pour appréhender de manière la simplifiée possible le comportement de systèmes aussi complexes, cela reste acceptable. Un exemple de la qualité des ajustements réalisés dans ces conditions pour les échantillons FF 5 et Sed 2 est donné à la figure VII.18.

Les concentrations en sites échangeurs de protons ajustées en simulant le comportement acido-basique particulaire global par la présence d'un type moyen de sites sont corrélées avec la somme des concentrations des sites $≡XH$ et $≡YH$ évaluées

Tableau VII.15. Paramètres acido-basiques "moyens" des particules des estuaires de la Seine et du Rhône déterminés à l'aide de FITEQL par ajustement des données expérimentales des titrages des solides en milieu NaCl 0,1M. Les grandeurs $[ZH]_{exp}$ et $[ZH]_{aju}$ correspondent respectivement aux concentrations totales en sites moyens évaluées expérimentalement et ajustées. Les constantes d'acidité indiquées sont des constantes intrinsèques calculées à force ionique nulle

(a) Estuaire de la Seine

			$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pK_{a1,s}$ int	$pK_{a2,s}$ int	F
↑ HAUTESTUAIRE ↓	FF 22	Poses Amont	3.82e-04	3.68e-04	28.66		4.28	54.8
	FF 21	Poses Aval						
	FF 20	Pont de l'Arche						
	FF 18	Elbeuf						
	FF 16	Rouen	2.85e-04	2.59e-04	26.07		4.09	37.0
	FF 15	Croisset	3.11e-04	4.00e-04	46.58*		4.02	43.9
	FF 14	Bassin des Docks						
	FF 13	Grand Couronne						
	FF 12	La Bouille	1.10e-04	7.15e-05	8.97		3.60	14.0
	FF 11	Val des Leux						
	FF 10	Duclair	9.23e-05	7.32e-05	8.74		4.66	14.2
	FF 9	Mesnil sous J.						
	FF 8	Heurteauville	2.49e-04	nd	54.91*		5.51	20.0
FF 7	La Mailleraye	1.33e-04	6.45e-05	10.38		5.47	19.2	
↑ ESTUAIRE CENTRAL ↓	FF 6	Caudebec	1.52e-04	7.07e-05	11.96		4.56	23.9
	FF 5	Vatteville	1.71e-04	1.31e-04	12.00		5.01	12.3
	FF 4	Courval						
	FF 3	Tancarville						
	FF 2	Berville						
	FF 1	Honfleur						
↑ BAIE DE SEINE ↓	FF 819	Baie de Seine						
	FF 1029	Baie de Seine						
	FF 1085	Baie de Seine						
	FF 1088	Baie de Seine	1.98e-04	1.66e-04	14.65		4.74	24.80
	Moyenne		2.08e-04	1.78e-04	15.18		4.59	
	Ecart-type		9.04e-05	1.25e-04	7.28		0.59	
	Min		9.23e-05	6.45e-05	8.74		3.60	
	Max		3.82e-04	4.00e-04	28.66		5.51	
	n		10	9	8		10	

* valeurs non prises en compte pour la détermination des valeurs moyennes, minimale et maximale des densités

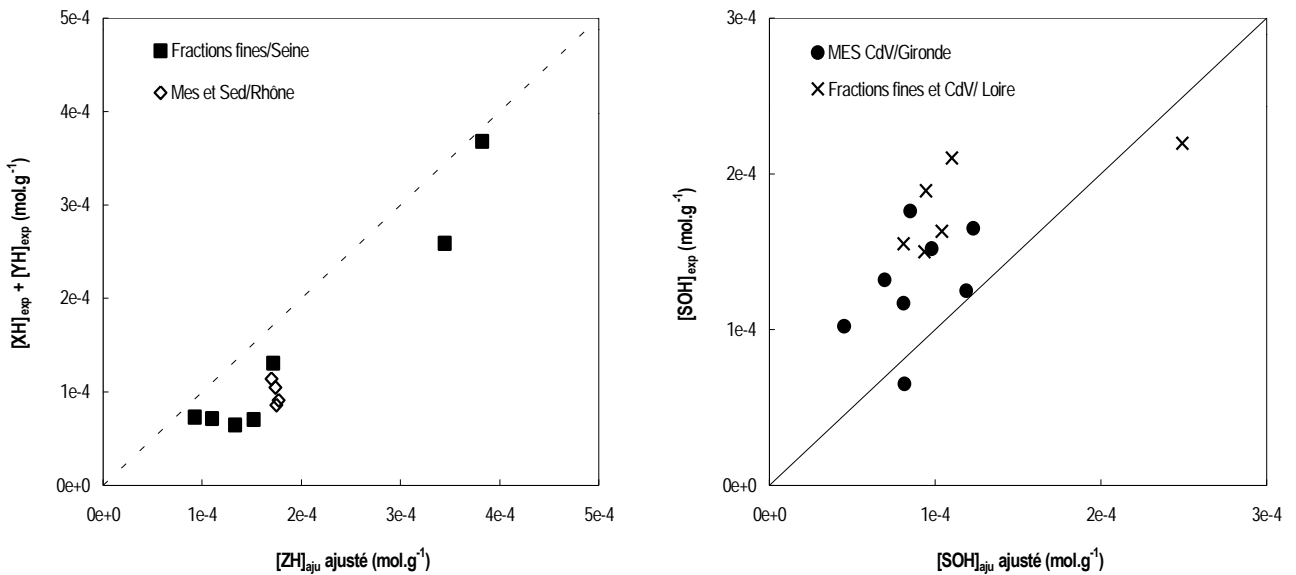
Tableau VII.15. (Suite)

(b) Estuaire du Rhône

	$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s}^{int}$	$pKa_{2,s}^{int}$	F
Sed 1						
Sed 2	1.39e-04	1.14e-04	8.17		4.05	37.6
Sed 3	1.39e-04	1.05e-04	6.65		3.78	27.1
Sed 4						
Sed 5	1.06e-04	8.57e-05	6.66		5.65	16.5
Sed 7	1.41e-04	9.13e-05	7.56		3.10	16.0
Sed 9						
Mes 4a	3.12e-04	4.19e-04	14.30		5.36	90.0
Mes 4b	1.20e-04	nd	10.73	5.54	6.91	19.0
Moyenne	1.60e-04	1.63e-04	9.01		4.39*	
Ecart-type	6.94e-05	1.28e-04	2.73		0.97*	
Min	1.06e-04	8.57e-05	6.65		3.10*	
Max	3.12e-04	4.19e-04	14.30		5.65*	
n	6	5	6		5*	

*grandeurs calculées sans tenir compte des paramètres déterminés pour l'échantillon Mes 4b

Figure VII.24. Comparaison des concentrations en sites actifs de surface déterminées expérimentalement avec les concentrations ajustées par le code de calcul FITEQL en mode DLM



expérimentalement (figure VII.24). Elles leur sont inférieures en moyenne de 30 % pour les matériels de la Seine et de 40 % pour les échantillons rhodaniens. Dans le cas des particules de Loire et de Gironde, les grandeurs ajustées sont le plus souvent supérieures aux valeurs déduites des courbes de saturation, de 55 et 65 % en moyenne respectivement. Ceci est sans doute dû à l'intervalle de temps respecté entre deux ajouts successifs de réactif titrant. Celui-ci est vraisemblablement insuffisant pour permettre à toutes les réactions de déprotonation d'atteindre un état d'équilibre total, ce qui entraîne une sous-estimation expérimentale des sites de surface.

Les figures VII.25 et VII.26 montrent la spéciation des sites de surface des particules des estuaires de la Seine et du Rhône calculée en fonction du pH à force ionique 0.1 M selon les deux approches de modélisation adoptées. On constate que la déprotonation des groupements carboxyliques débute vers pH 4 et que ces derniers se trouvent sous leur forme négative vers pH 6, zone où le point d'inflexion marqué est observé sur les courbes dérivées ; ils se trouvent donc sous forme -COO^- dans le domaine 7,5 – 8,5 des pH mesurés dans les eaux estuariennes. Dans cette zone, la déprotonation des sites phénoliques n'a pas ou pratiquement pas débuté ; c'est donc la forme neutre qui domine. Les spéciations observées pour les sites moyens $\equiv\text{ZH}$ dans la seconde approche de modélisation que nous avons choisi d'effectuer sont en parfait accord avec ces observations. Ainsi dans des conditions analogues de force ionique, la zone du début de déprotonation de ces sites se situe toujours intermédiairement à celles des groupements $\equiv\text{XH}$ et $\equiv\text{YH}$, aux alentours de pH 6, et dans la gamme des pH estuariens, la moitié des sites se trouve en général déprotoné.

iv) Conclusions

Le recours au modèle de la couche diffuse permet de reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus lors de la mise en œuvre des titrages potentiométriques des particules étudiées en considérant la présence à l'interface solution/solide d'un nombre fini d'espèces chimiques "moyennes", tantôt amphotères, tantôt non amphotères. La prise en compte de ces espèces de surface découle des informations déduites des courbes expérimentales. Dans ce cadre, les constantes

Figure VII.25. Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire de la Seine en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)

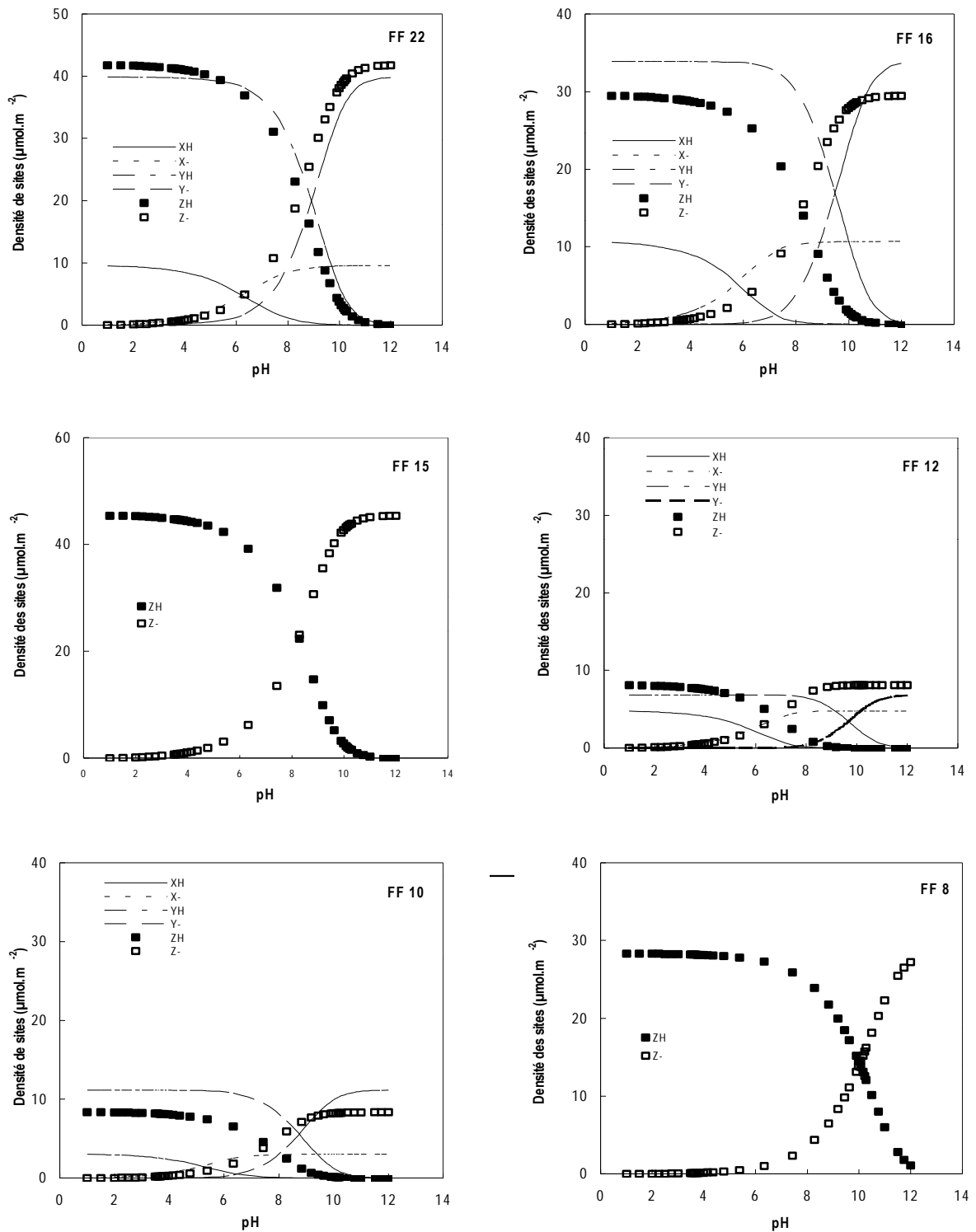


Figure VII.25. (Suite)

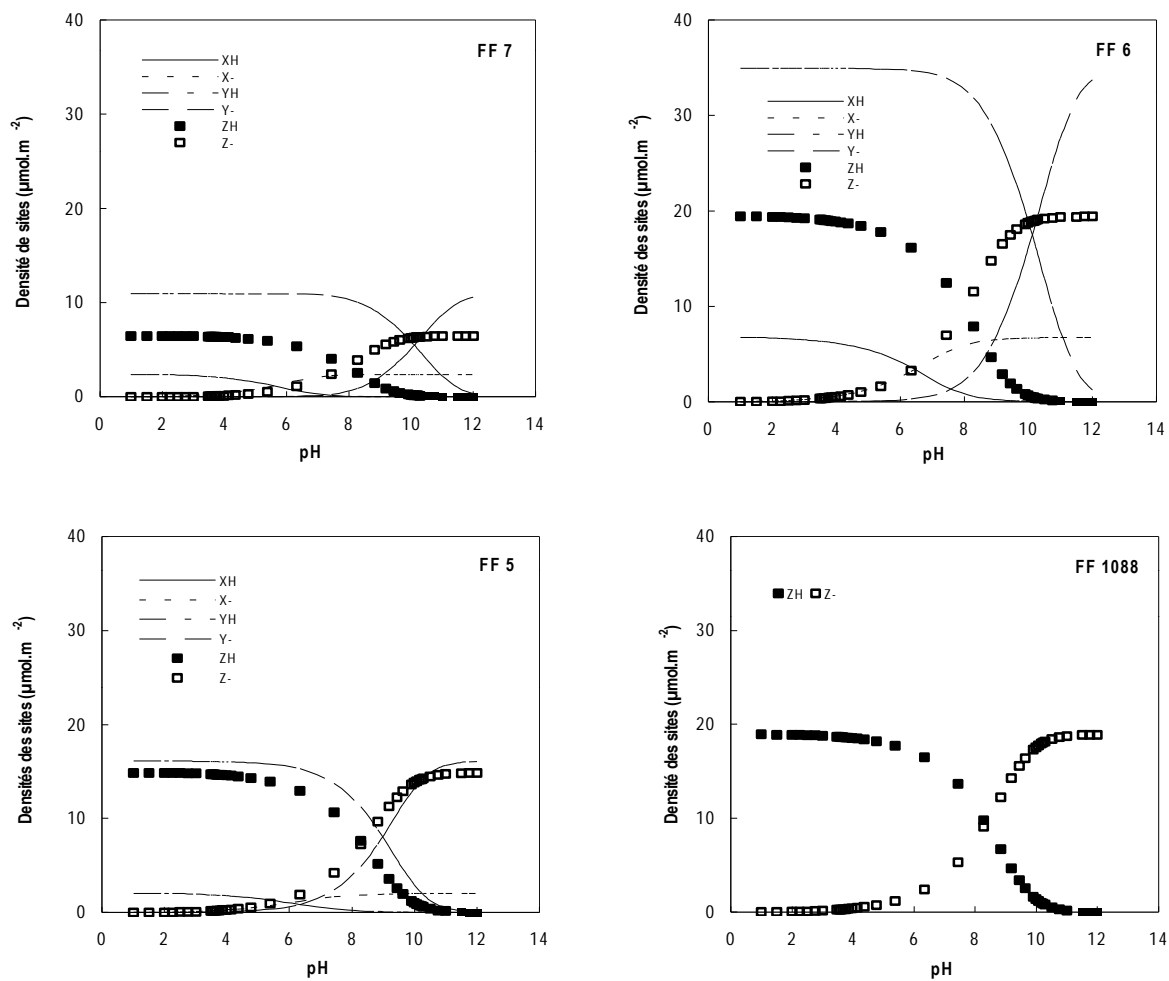
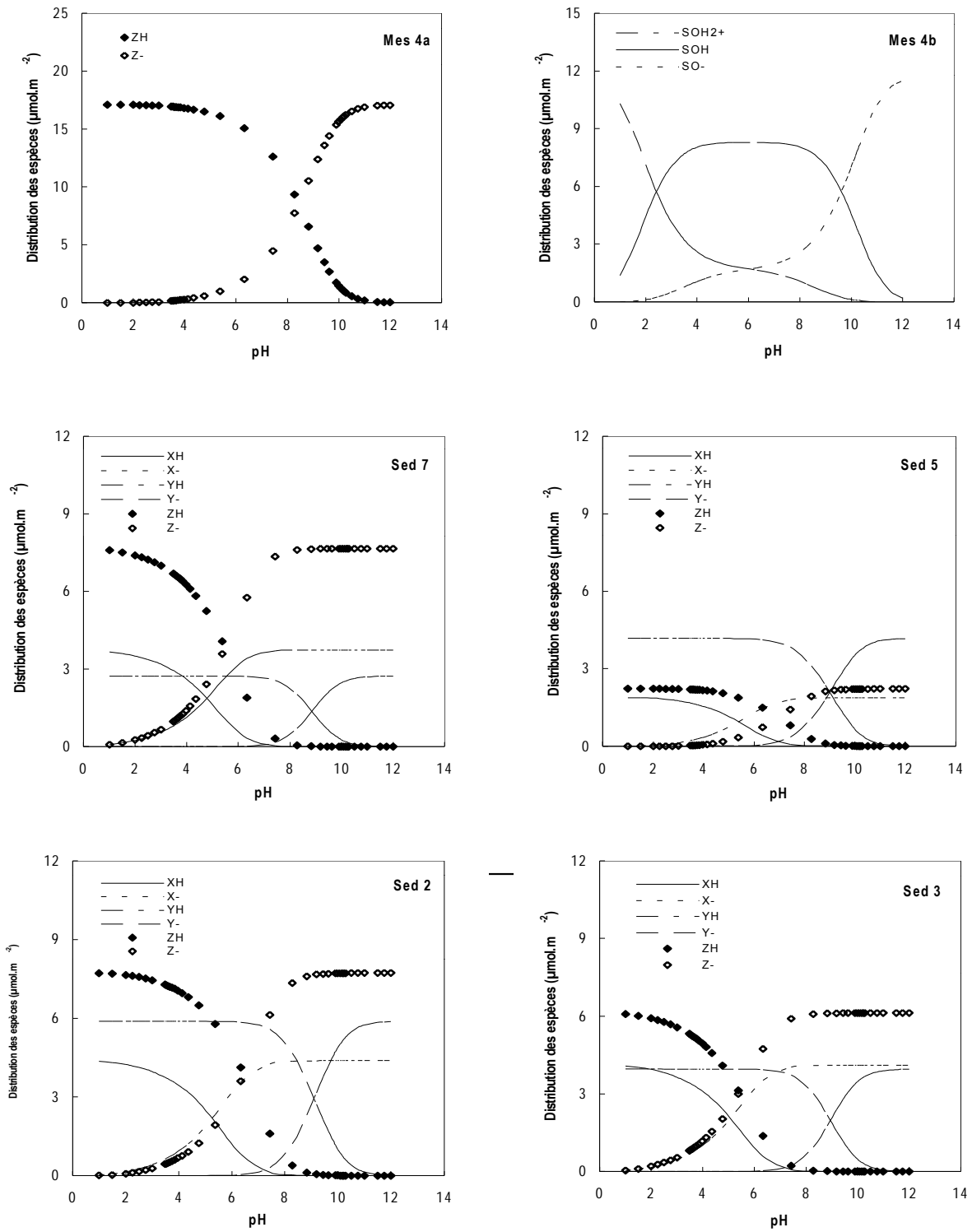


Figure VII.26. Spéciation des sites actifs à la surface des particules de l'estuaire du Rhône en fonction du pH à force ionique 0,1 M (milieu NaCl)



déterminées pour les particules des estuaires de Loire et de Gironde montrent un comportement imprimé à la fois par la matrice minérale et la fraction organique. Celles calculées pour les particules des estuaires de la Seine et du Rhône mettent en évidence des propriétés acido-basiques imposées par le caractère non amphotère de la phase organique. Les particules de Seine ne présentent pas une teneur en MOP significativement différente de celle des particules de la Loire, ce qui ne permet pas de relier directement les différences de comportement acido-basique observées à l'importance de la phase organique dans la composition chimique des deux lots de particules (cf. figure VII.2). En revanche, les particules de Loire sont marquées par une nature beaucoup plus argileuse. *A priori*, il semble que ce soit cette teneur plus importante en minéraux argileux qui permette d'expliquer que le caractère non amphotère de la phase organique ne domine pas dans le cas des particules de la Loire, puisque c'est la seule différence notable au niveau de la nature géochimique des particules de la Seine et de la Loire. De même, les particules rhodaniennes ne présentent pas une composition géochimique très éloignée des particules de Loire et sont caractérisées par une fraction argileuse nettement plus élevée que les particules de Seine. Pourtant, leur comportement acido-basique global de surface apparaît très proche de celui des particules de Seine. Dans ce cas, il semble que ce soit la différence de composition de la phase argileuse qui permette d'expliquer les différences de comportement entre les particules du Rhône et de la Loire d'une part, et les similitudes de comportement entre les particules rhodaniennes et les particules de Seine d'autre part. Ainsi, les particules rhodaniennes ont une teneur argileuse analogue à celles des particules de Loire et de Gironde, mais la proportion en kaolinite, argile qui en plus de comporter des sites hydroxyles localisés sur les faces basales de sa structure, présente la particularité de présenter des sites aluminols amphotères à sa surface (Davis et Kent, 1990), est beaucoup plus faible (cf. figure VII.2). A l'inverse, bien que la fraction argileuse représente une quantité moindre au niveau des particules de Seine, la kaolinite constitue une part largement plus importante de la phase argileuse totale. Ceci pourrait expliquer que le caractère amphotère global de la phase argileuse s'exprime nettement moins dans le cas des particules du Rhône que pour les particules de Loire et de Gironde, et pas plus que pour celles de Seine pourtant moins argileuses. En définitive, c'est donc autant les écarts de teneur en phase organique des particules qui explique les différences de comportement acido-basique des particules décarbonatées issues des divers estuaires (Seine/Gironde par

exemple) que les différences de teneur et/ou de composition de la phase argileuse (Seine/Loire ou encore Seine/Rhône par exemple). Les valeurs moyennes des densités Γ_{SOH} de sites déterminées pour les échantillons de Loire et de Gironde varient de 2 à 5 sites/nm². Celles-ci sont physiquement réalistes. En effet, elles se situent dans la gamme de densité 2 – 4 sites/nm² recommandées pour les oxydes métalliques et certains aluminosilicates (Davis et Kent, 1990), les densités des oxy-hydroxydes pouvant aller jusqu'à 10 sites/nm². Les densités observées pour les particules du Rhône sont plus élevées avec une valeur moyenne de l'ordre de 9 sites/nm². Quatre des valeurs déterminées pour les fractions fines sédimentaires de l'estuaire de la Seine présentent des densités largement supérieures à 10. Celles-ci ne sont physiquement pas acceptables, ce qui suppose que les surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote pour ces échantillons se trouvent sous-estimées d'un facteur 2 à 4. Cela tient vraisemblablement à la quantité importante de MOP de particules de Seine qui rend la méthode BET/N₂ moins adaptée à une détermination satisfaisante de leurs surfaces. Si l'on excepte les échantillons FF 8 et FF 15 pour lesquels des densités très largement supérieures à 10 sites/nm² ont été déterminées, la densité moyenne représentative des particules de Seine atteint une valeur "raisonnable" de 15 sites/nm².

VII.3.3.3. Relations propriétés acide-base - caractéristiques géochimiques

De la même façon que pour les surfaces spécifiques et les capacités d'échange cationique, les concentrations en sites de surface moyens amphotères [SOH] et non amphotères [ZH] évaluées par gramme de matière sèche ont été croisées avec les caractéristiques géochimiques des particules ayant fait l'objet de titrages de manière à essayer de dégager les relations pouvant exister entre ces deux lots de paramètres. Les diagrammes bi-variables associés aux différents matériels sont donnés en *Annexe VII*. Les coefficients de corrélation déterminés sont regroupés dans le tableau VII.16.

Malgré la valeur élevée du coefficient r (COP) observée dans le cas de l'estuaire du Rhône et sa relativement grande significativité, la figure VII.D relative aux échantillons rhodaniens présentée en *Annexe VII* ne fait pas apparaître de corrélation évidente entre la concentration en sites de surface [ZH] des particules et la quantité de la phase organique.

En revanche, la valeur r (COP) associée à l'estuaire de la Seine et la tendance graphique observée (Annexe VII ; figure VII.A) est plutôt significative d'une corrélation effective entre la concentration de sites de complexation mesurée et la teneur en MOP de ces matériels. Ceci est cohérent avec les propriétés acido-basiques de surface qui ont été déterminées et pour lesquelles nous avons montré le rôle dominant joué par la fraction organique. Un plus grand nombre d'échantillons prélevés en différents points de l'estuaire du Rhône, et pas seulement au niveau d'Arles ou au large de l'embouchure, permettrait certainement d'apporter une conclusion plus catégorique en la matière dans le cas de cet estuaire. Cette tendance n'est pas observée pour les substrats de Loire et de Gironde pour lesquels un comportement globalement amphotère a été établi. Pour ces échantillons, le nombre de sites échangeurs de protons estimé à partir des titrages potentiométriques est lié à la quantité de fer réactif qui rend compte de la quantité des oxydes de fer amorphes (*coatings*) et à la quantité d'oxydes de manganèse amorphes ou cristallisés (MnO_2) également présents à l'état de concrétions. Les sédiments rhodaniens et les fractions fines de Seine indiquent également une contribution des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn à la concentration totale des sites de complexation qui les caractérisent, mais dans une proportion moindre d'après les coefficients r (Fe/CH, Fe/AA, Mn/CH, Mn/AA) généralement plus faibles. Les relations avec les carbonates n'ont pas été examinées puisque les titrages acido-basiques ont été réalisés sur des suspensions préalablement décarbonatées.

Tableau VII.16. Coefficients de corrélation entre les concentrations en sites actifs de surface des particules estuariennes (en $mol.g^{-1}$) et leurs caractéristiques géochimiques (CH : milieu NH_2OH , HCl ; AA : milieu ascorbate). Les coefficients dont la valeur absolue est supérieure à 0,5 sont indiqués en gras. Les valeurs notées entre parenthèses correspondent à la taille des échantillons. Les symboles (*) rendent compte de la significativité des coefficients indiqués : * (5 %) ; ** (1 %) ; *** (0,1 %)

	Al	Fe	Fe/CH	Fe/AA	Mn	Mn/CH	Mn/AA	CaCO ₃	MOP
Seine	0.01 (9)	0.56 (9)	0.79* (8)	0.49 (7)	0.42 (9)	0.15 (4)	0.48 (8)		0.77* (8)
Loire	-0.21 (6)	0.37 (6)	0.83* (5)	0.81* (6)	0.52 (6)	nd	0.60** (6)		0.08 (6)
Gironde	0.70 (8)	0.56 (8)	0.58** (11)	0.02 (7)	0.02 (8)	0.64 (8)	0.57 (8)		0.50 (8)
Rhône^[1]	0.75* (6)	0.77* (6)	0.77* (4)	0.72** (5)	0.61*** (6)	0.79* (4)	0.99*** (5)		0.75** (6)

^[1] données relatives aux MES rhodaniennes non considérées

VII.3.3.4. Evolution des propriétés acido-basiques après extraction

Afin d'évaluer plus directement l'implication des principales phases géochimiques majeures dans la réactivité globale de surface des particules vis-à-vis des cations métalliques, et notamment leur rôle dans leur comportement acido-basique, nous avons procédé à un certain nombre d'extractions chimiques puis évalué les propriétés physico-chimiques de surface *a posteriori* selon les mêmes procédures que celles mises en œuvre pour caractériser la réactivité des particules uniquement décarbonatées. Les protocoles des extractions réalisées à cette fin sont décrits au chapitre V. Les résultats présentés ici concernent l'évolution des propriétés acido-basiques globales des substrats extraits.

i) Echantillons des estuaires de la Loire et de la Gironde

Les données mesurées pour ces matériels après extraction soit des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse soit de la matière organique, font apparaître un comportement acido-basique différent de celui établi pour les particules uniquement décarbonatées. Ainsi les surfaces solides caractérisées après élimination de la fraction réductible montrent un comportement typiquement non amphotère, vraisemblablement attribuable à la phase organique compte tenu des constantes d'acidité déterminées ; celles-ci sont du même ordre que celles observées pour les particules décarbonatées de Seine et du Rhône (tableaux VII.15). A l'inverse, les données potentiométriques obtenues consécutivement à l'élimination de la fraction oxydable font état d'un comportement typiquement amphotère beaucoup plus prononcé que celui mis en évidence pour les particules globales. L'allure des courbes de titrage et les constantes d'acidité associées indiquent que dans ce cas, c'est le comportement des phases minérales qui s'exprime, celui des oxydes de fer et de manganèse et/ou celui de la kaolinite.

Un exemple des courbes de titrage obtenues après extraction est présenté à la figure VII.27 et comparé aux courbes obtenues pour les particules décarbonatées. L'ensemble des paramètres acido-basiques déterminés pour les particules de Loire et de Gironde est regroupé aux tableaux VII.17 et VII.18.

Figure VII.27. Evolution des propriétés acido-basiques de surface des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde en fonction des phases géochimiques extraites : "D" = matériel décarbonaté ; "DMF" : matériel débarrassé des carbonates et des oxydes de fer et de manganèse ; "DMO" : matériel débarrassé des carbonates et de la fraction organique

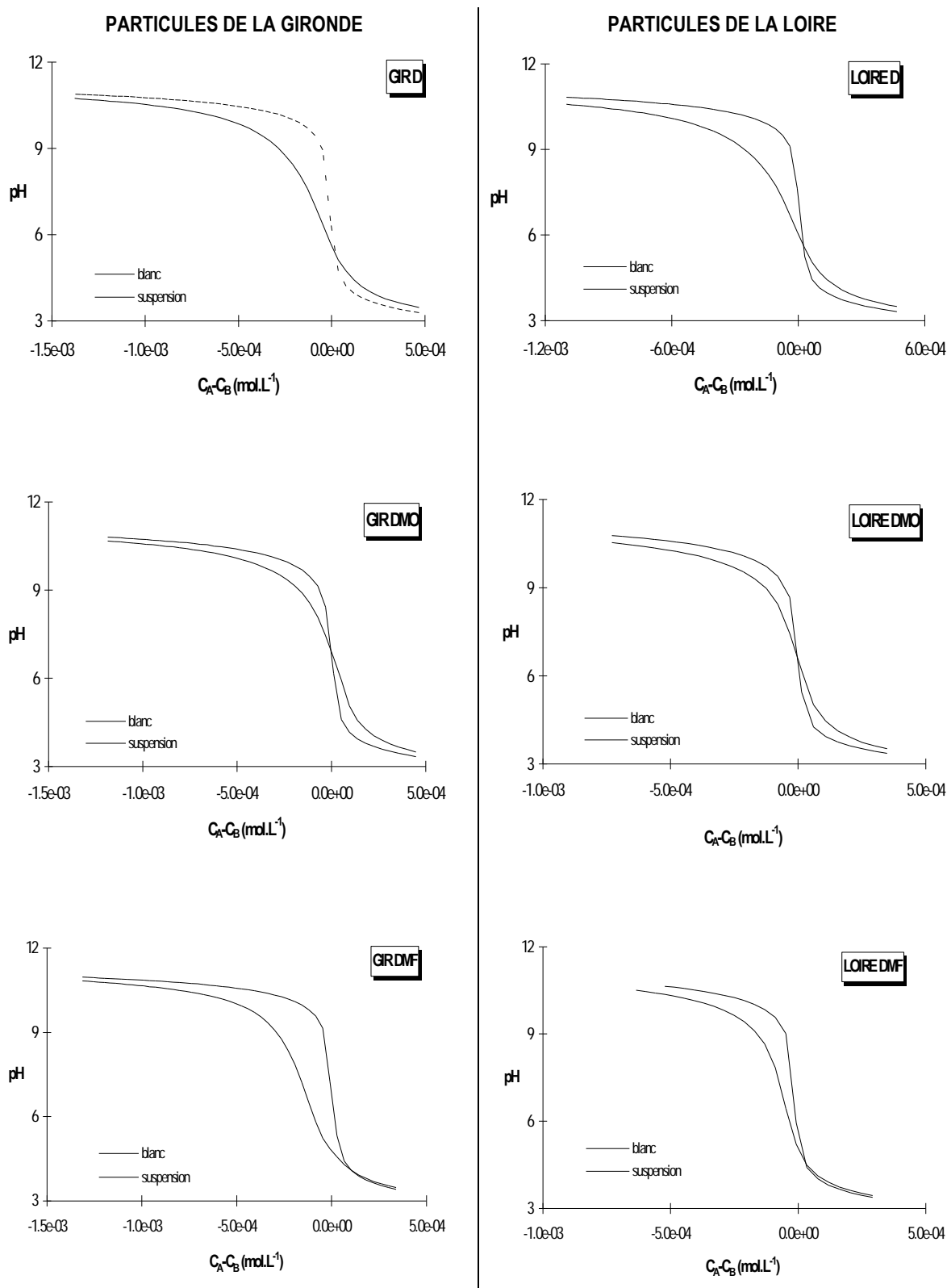


Tableau VII.17. Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Gironde après extraction :

(a) des carbonates et des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn

		$[\text{SOH}]_{\text{exp}}$ mol.g ⁻¹	$[\text{SOH}]_{\text{aju}}$ mol.g ⁻¹	$\Gamma_{\text{SOH}'}$ sites.nm ⁻²	$\text{pKa}_{1, \text{s}'}$ int	$\text{pKa}_{2, \text{s}'}$ int	F
CdV	1	1.24e-04	9.92e-05	1.66		4.68	22.1
CdV	2	1.37e-04	1.46e-04	2.27		4.64	54.8
CdV	3						
CdV	4						
CdV	5						
CdV	6	1.92e-04	1.43e-04	2.46		3.00	21.0
CdV	8						
CdV	9						
CdV	18						
CdV	19						
CdV	20	1.37e-04	1.29e-04	2.18		5.28	56.3
Moyenne		1.48e-04	1.29e-04	2.14		4.40	
Ecart-type		2.62e-05	1.85e-05	0.30		0.85	
Min		1.24e-04	9.92e-05	1.66		3.00	
Max		1.92e-04	1.46e-04	2.46		5.28	
n		4	4	4		4	

(b) des carbonates et de la fraction organique

		$[\text{SOH}]_{\text{exp}}$ mol.g ⁻¹	$[\text{SOH}]_{\text{aju}}$ mol.g ⁻¹	$\Gamma_{\text{SOH}'}$ sites.nm ⁻²	$\text{pKa}_{1, \text{s}'}$ int	$\text{pKa}_{2, \text{s}'}$ int	F
CdV	1	1.14e-04	7.41e-05	1.30	4.6	5.45	16.8
CdV	2	1.31e-04	7.29e-05	1.19	6.22	7.40	10.9
CdV	3	1.62e-04	6.11e-05	0.74	6.65	7.32	10.4
CdV	4						
CdV	5						
CdV	6	1.45e-04	8.38e-05	1.01	5.14	6.74	6.4
CdV	8						
CdV	9						
CdV	18						
CdV	19						
CdV	20	1.39e-04	1.01e-04	1.85	6.53	9.33	16.8
Moyenne		1.38e-04	7.86e-05	1.22	5.83	7.25	
Ecart-type		1.58e-05	1.33e-05	0.37	0.81	1.25	
Min		1.14e-04	6.11e-05	0.74	4.60	5.45	
Max		1.62e-04	1.01e-04	1.85	6.65	9.33	
n		5	5	5	5	5	

Tableau VII.18. Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Loire après extraction :

		$[SOH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[SOH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{SOH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s'}$ int	$pKa_{2,s'}$ int	F
des carbonates et des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn :							
FF 4	Cordemais DMF	1.75e-04	1.15e-04	3.28	████████	5.30	21.3
des carbonates et de la fraction organique :							
FF 2	Montoir DMO	1.60e-04	8.21e-05	1.10	5.16	8.25	8.6

ii) Particules des estuaires de la Seine et du Rhône

L'évolution des propriétés acido-basiques de surface présentée à la figure VII.28 confirme que le comportement de ces substrats est bien gouverné par les caractéristiques propres de la phase organique. Ainsi, les données expérimentales observées après l'extraction des oxydes de fer et de manganèse montrent une grande similarité avec celles obtenues avant l'extraction. Celles-ci conduisent à des concentrations en sites de surface $[SOH']$ et des valeurs de $pKa_{2,s'}$ intrinsèques "moyennes" du même ordre que celles qui caractérisent les particules décarbonatées. Ces résultats confortent l'hypothèse du rôle insignifiant joué par les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse dans les propriétés de surface des particules de la Seine et du Rhône. Au terme de la mise en contact des matériels avec une solution d'eau oxygénée, deux types de comportement sont mis en évidence. Pour certains échantillons ("type DMO 1"), l'extraction de la MOP laisse apparaître un comportement amphotère qui aboutit à la mise en évidence de deux pKa dont les valeurs peuvent être attribuées aux phases minérales. Pour les autres échantillons de "type DMO 2", les courbes de titrage obtenues après extraction traduisent un comportement non amphotère analogue à celui mis en évidence pour les particules avant l'attaque, ce qui laisse supposer pour ces échantillons la présence d'une MOP plus réfractaire. Dans ce dernier cas, les constantes d'acidité calculées à l'aide du code de calcul FITEQL sont, sinon égales à celles déterminées pour les substrats décarbonatés (exemple

de l'échantillon FF10), du moins toujours significatives des groupements carboxyliques et phénoliques (tableaux VII.19 et VII.20). Quelque soit le type de comportement observé, les densités de sites actifs évaluées après attaque sont toujours plus basses que les densités globales indiquées au paragraphe VII.3.3.2.

Figure VII.28. Evolution des propriétés acido-basiques des particules des estuaires de la Seine et du Rhône en fonction des phases géochimiques extraites : "D" = matériel décarbonaté ; "DMF" : matériel débarrassé des carbonates et des oxydes de fer et de manganèse ; "DMO 1 et 2" : matériels débarrassés des carbonates et de la fraction organique

(a) Particules de la Seine

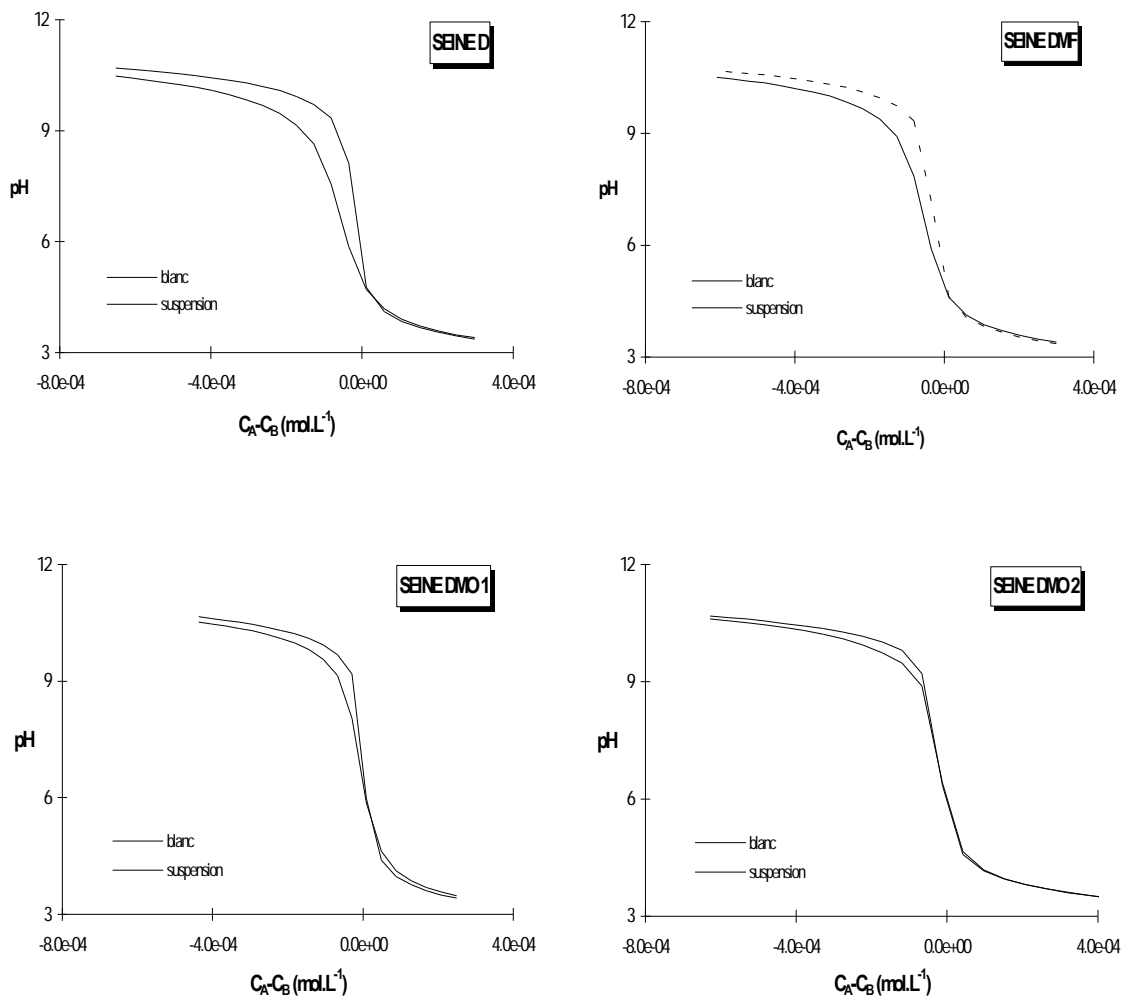


Figure VII.28. (Suite)

(b) Particules du Rhône

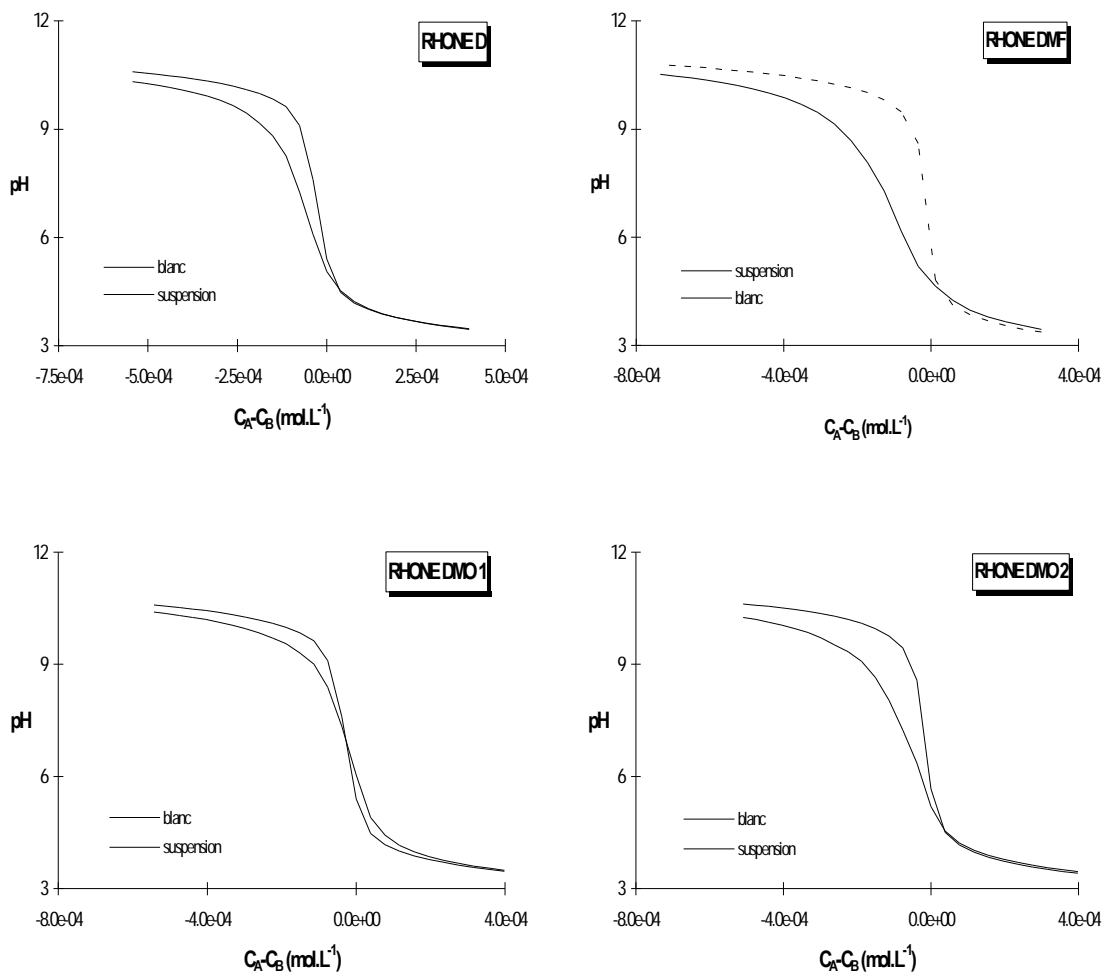


Tableau VII.19. Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire de la Seine après extraction :

(a) des carbonates et des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn

			$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pK_{a1,s}$ int	$pK_{a2,s}$ int	F
HAUTESTUAIRE	FF 22	Poses Amont						
	FF 21	Poses Aval	2.97e-04	2.00e-04	12.04		4.50	35.6
	FF 20	Pont de l'Arche						
	FF 18	Elbeuf						
	FF 16	Rouen	2.20e-04	1.77e-04	10.66		4.99	18.3
	FF 15	Croisset	2.22e-04	2.20e-04	12.98		5.54	22.7
	FF 14	Bassin des Docks						
	FF 13	Grand Couronne						
	FF 12	La Bouille						
	FF 11	Val des Leux						
	FF 10	Duclair	1.06e-04	9.62e-05	7.65		5.41	10.4
	FF 9	Mesnil sous J.						
	FF 8	Heurteauville	6.17e-05	3.71e-05	3.19		4.62	23.0
	FF 7	La Mailleraye	6.60e-05	3.63e-05	4.37		2.83	8.4
ESTUAIRE CENTRAL	FF 6	Caudebec						
	FF 5	Vatteville	1.06e-04	6.03e-04	36.30		5.23	15.8
	FF 4	Courval						
	FF 3	Tancarville						
	FF 2	Berville						
	FF 1	Honfleur						
BAIE DE SEINE	FF 819	Baie de Seine						
	FF 1029	Baie de Seine						
	FF 1085	Baie de Seine	1.10e-04	5.34e-05			4.23	21.9
	FF 1088	Baie de Seine						
	Moyenne		1.54e-04	1.96e-04	12.46		4.73	
	Ecart-type		8.06e-05	1.75e-04	10.33		0.82	
	Min		6.17e-05	3.63e-05	3.19		2.83	
	Max		2.97e-04	6.03e-04	36.30		5.54	
	n		8	8	7		8	

Tableaux VII.19. (Suite)

(b) des carbonates et de la fraction organique

			$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pK_{a1,s'}$ int	$pK_{a2,s'}$ int	F
↑ HAUTESTUAIRE ↓	FF 22	Poses Amont	2.46e-04	1.50e-04	1.82	5.43	7.03	11.1
	FF 21	Poses Aval						
	FF 20	Pont de l'Arche						
	FF 18	Elbeuf						
	FF 16	Rouen						
	FF 15	Croisset						
	FF 14	Bassin des Docks						
	FF 13	Grand Couronne						
	FF 12	La Bouille						
	FF 11	Val des Leux						
	FF 10	Duclair	6.00e-05	1.94e-05	0.63		5.48	8.3
	FF 9	Mesnil sous J.						
	FF 8	Heurteauville						
FF 7	La Mailleraye							
↑ ESTUAIRE CENTRAL ↓	FF 6	Caudebec						
	FF 5	Vatteville	6.70e-05	6.70e-05	1.28	4.26	8.48	40.4
	FF 4	Courval						
	FF 3	Tancarville						
	FF 2	Berville						
	FF 1	Honfleur						
↑ BAIE DE SEINE ↓	FF 819	Baie de Seine						
	FF 1029	Baie de Seine						
	FF 1085	Baie de Seine						
	FF 1088	Baie de Seine	1.08e-04	6.50e-05	1.53		2.11	10.7
	Moyenne	1.20e-04	7.54e-05	1.32		4.85	5.78	
	Ecart-type	7.49e-05	4.71e-05	0.44			2.37	
	Min	6.00e-05	1.94e-05	0.63			2.11	
	Max	2.46e-04	1.50e-04	1.82			8.48	
	n	4	4	4			4	

Tableau VII.20. Propriétés acido-basiques de surface estimées pour les particules de l'estuaire du Rhône après extraction :

(a) des carbonates et des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn

	$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s}$ int	$pKa_{2,s}$ int	F
Sed 1						
Sed 2						
Sed 3						
Sed 4	2.39e-04	1.88e-04	4.97		4.50	35.9
Sed 5						
Sed 7						
Sed 9						
Mes 4a	2.64e-04	1.74e-04	3.39		5.43	49.5
Mes 4b						
Moyenne	2.52e-04	1.81e-04	4.18		4.97	
Ecart-type	1.25e-05	7.00e-06	0.79		0.46	
Min	2.39e-04	1.74e-04	3.39		4.50	
Max	2.64e-04	1.88e-04	4.97		5.43	
n	2	2	2		2	

(b) des carbonates et de la fraction organique

	$[ZH]_{exp}$ mol.g ⁻¹	$[ZH]_{aju}$ mol.g ⁻¹	Γ_{ZH} sites.nm ⁻²	$pKa_{1,s}$ int	$pKa_{2,s}$ int	F
Sed 1						
Sed 2						
Sed 3						
Sed 4	1.88e-04	1.59e-04	4.67		5.51	18.5
Sed 5						
Sed 7						
Sed 9	1.30e-04	7.03e-05	2.63	6.30	7.05	8.6
Mes 4a	4.09e-04	2.28e-04	3.62	5.69	7.58	4.6
Mes 4b	1.45e-04	5.90e-05	5.17	6.80	8.28	3.5
Moyenne	2.18e-04	1.29e-04	4.02	6.26*	7.64*	
Ecart-type	1.12e-04	6.90e-05	0.98	0.45*	0.50*	
Min	1.30e-04	5.90e-05	2.63	5.69*	7.05*	
Max	4.09e-04	2.28e-04	5.17	6.80*	8.28*	
n	4	4	4	3	3	

*grandeurs calculées sans tenir compte des paramètres déterminés pour l'échantillon Rho 4

VII.3.4. Les capacités de sorption vis-à-vis de Cd, Co et Cs

Une partie des échantillons dont le comportement acido-basique et les capacités d'échange cationique ont été caractérisés a fait l'objet d'expériences de marquage dans le but d'évaluer leurs capacités de sorption. Celles-ci sont exprimées à travers les constantes de complexation de surface K_{CS} ou d'échange K_{EC} des métaux étudiés. Les produits $[ZH].K_{CS}$, $[SOH].K_{CS}$ ou encore $CEC.K_{EC}$ permettent de rendre compte de la réactivité globale des particules vis-à-vis de ces éléments. Pour les estuaires de la Gironde, de la Loire et du Rhône, le choix des échantillons marqués s'est fait sur la base de leurs paramètres acido-basiques ou de leurs capacités d'échange cationique respectifs. Ont ainsi été sélectionnés les substrats présentant des paramètres proches des valeurs moyennes représentatives de chaque estuaire, de même que ceux pour lesquels les valeurs extrêmes, minimales et maximales, ont été observées, de manière à :

- ☑ évaluer l'importance de la variation de ces propriétés sur les capacités des particules à fixer Cd, Co et Cs ;
- ☑ intégrer la variabilité naturelle des propriétés de rétention des particules dans l'estuaire lors de la modélisation du comportement géochimique des trois éléments et vérifier la sensibilité du modèle à ces paramètres de surface.

Dans le cas des échantillons de Seine, ceux-ci ont été choisis en fonction de leur lieu de prélèvement dans l'estuaire afin de rendre compte de l'évolution de la réactivité globale des particules depuis la limite de la marée dynamique à Poses jusqu'à l'embouchure.

VII.3.4.1. Méthodologie mise en œuvre

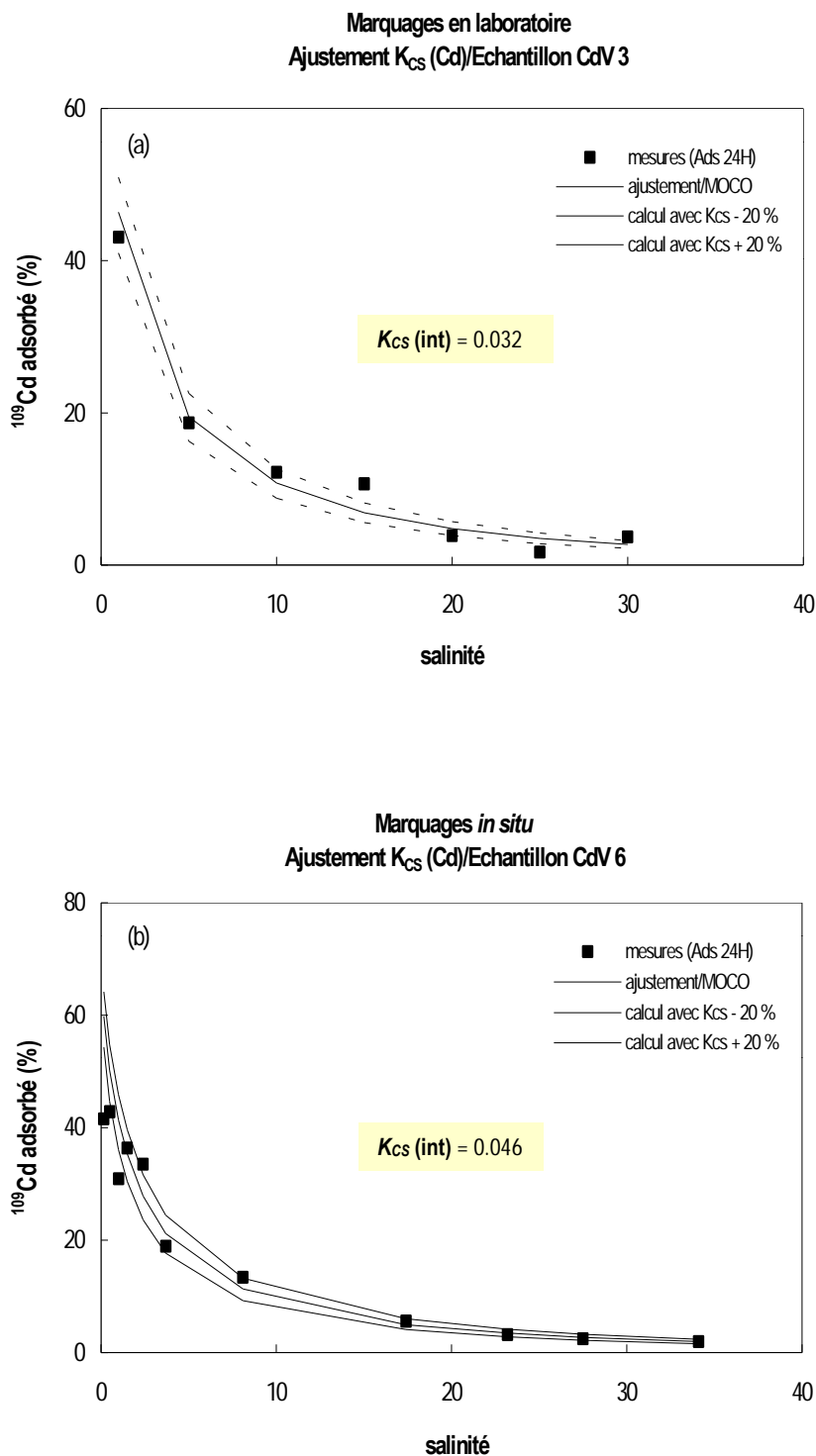
Les expériences de marquage réalisées au cours de cette étude sont décrites en détail au chapitre VI (cf. paragraphe VI.2.2.1). Rappelons brièvement que le protocole mis en œuvre pour déterminer les constantes de complexation de surface ou d'échange consiste à la mise en suspension d'une quantité connue de particules d'origine estuarienne (200 mg.L^{-1}) dans un gradient de salinité naturel ou bien reconstitué soit par un mélange d'eau de mer préfiltrée à $0,2 \mu\text{m}$ et d'eau ultra pure soit par une série de solutions de NaCl de molarité croissante. Après une période de stabilisation des suspensions placées sous

agitation permanente dans une enceinte thermorégulée, le pH est mesuré puis une même quantité de traceurs radioactifs (^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs) est ajoutée dans chaque flacon. Les suspensions sont ensuite agitées pendant 24 heures au noir et à température constante puis filtrées à $0,4\ \mu\text{m}$. Les activités dissoutes et particulières des radionucléides sont alors mesurées. Les caractéristiques de surface "globales" de l'échantillon ayant été préalablement déterminées (surface spécifique, [sites actifs], constantes d'acidité intrinsèques, capacité d'échange cationique) et la partition des radioéléments dans les conditions physico-chimiques données de l'expérience étant connue, la valeur des constantes de complexation et/ou d'échange cationique de Cd, Co et Cs est ajustée à l'aide du modèle MOCO présenté pour des raisons de clarté dans la partie IV du manuscrit consacrée à la modélisation proprement dite. La procédure d'ajustement est détaillée au chapitre IX. Une partie des résultats des expériences de marquage réalisées lors des campagnes de terrain a également fait l'objet d'un ajustement. Dans ce cas, les paramètres de surface utilisés pour modéliser les données d'adsorption sur les matières en suspension dans la colonne d'eau correspondent aux grandeurs moyennes déterminées pour les particules provenant du site où la campagne s'est déroulée.

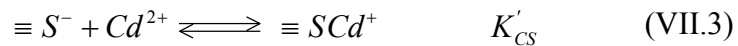
VII.3.4.2. Cas du cadmium

En ce qui concerne Cd, l'ajustement des données de sorption est réalisé en traitant l'adsorption du métal à travers la formation de complexes de sphère interne monodentates $\equiv\text{SCd}^+$ avec les sites actifs de surface $\equiv\text{SH}$ ($\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$) et en tenant compte de l'influence des espèces complexantes dissoutes ainsi que des variations du pH le long du gradient de salinité naturel ou reconstitué sur la distribution de Cd (cf. paragraphe IX.2.1). Lors de l'ajustement des résultats expérimentaux qui concernent les suspensions préparées en laboratoire à partir de solutions de NaCl, seules les réactions de complexation avec les ions Cl^- et OH^- sont considérées. Lorsque les données d'adsorption sont issues d'expériences réalisées au cours de campagnes de terrain ou à partir de suspensions préparées à partir d'eau de mer filtrée, les complexes dissous avec les ions SO_4^{2-} sont également pris en compte (voir figure VII.36). La figure VII.29 montre un exemple de détermination de la constante de complexation intrinsèque globale (K_{CS}) des particules de l'estuaire de la Gironde vis-à-vis de Cd : (a) dans des conditions de laboratoire ; (b) dans

Figure VII.29. Exemple d'ajustement de la constante de complexation K_{CS} des MES de l'estuaire de la Gironde vis-à-vis de Cd : (a) dans des conditions de laboratoire en milieu NaCl ; (b) dans des conditions in situ à l'occasion de la campagne MECAGIR. Les constantes ajustées se réfèrent à l'équilibre de sorption global impliquant les sites de complexation des particules : $\equiv SH + Cd^{2+} \rightleftharpoons \equiv SCd^+ + H^+ \quad K_{CS}$



des conditions quasi *in situ* (b). Les points constituent les données expérimentales de sorption du ^{109}Cd . La courbe en trait plein correspond à l'ajustement de ces données réalisé par MOCO. Les courbes en pointillés présentent les résultats des simulations effectuées à l'aide du modèle en utilisant une constante de complexation égale à K_{CS} (ajustée) $\pm 20\%$. Leur représentation donne une indication de la sensibilité du modèle à ce paramètre et rend compte de l'adéquation de la constante déterminée avec les capacités de sorption du substrat mises en évidence en fonction du gradient de salinité. Les constantes de complexation relatives à Cd déterminées selon cette procédure pour différents échantillons sédimentaires issus des quatre estuaires sont regroupées dans le tableau VII.21 où figurent également les valeurs moyennes (moy), minimales (min) et maximales (max) propres à chaque estuaire. Nous y avons aussi indiqué les valeurs de constantes de complexation K_{CS}' correspondant aux constantes K_{CS} "corrigées" des constantes d'acidité $K_{a_{2,s}}$ des substrats ($K_{CS}' = K_{CS} / K_{a_{2,s}}$) et se rapportant à l'équilibre de sorption des ions Cd^{2+} sur les sites négatifs $\equiv S^-$, qui correspondent aux sites $\equiv SO^-$ ou $\equiv Z$ selon le caractère amphotère ou non amphotère moyen des particules :



Ce mode d'expression de l'équilibre de sorption permet de comparer l'affinité des substrats étudiés vis-à-vis de Cd avec celle d'autres matériels naturels pour lesquels les constantes de complexation intrinsèques disponibles dans la littérature se rapportent précisément à l'équilibre VII.3 et dont les constantes d'acidité ne sont pas toujours indiquées.

Tableau VII.21. Constantes de complexation globales intrinsèques K_{CS} (Cd) déterminées pour les différents matériels estuariens. Ces grandeurs sont associées à l'équilibre suivant : $\equiv SH + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{SCd}^+ + \text{H}^+ \quad K_{CS}$

	Seine		Rhône		Gironde		Loire				
	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$			
FF 22	0.78	5.27									
FF 16	0.74	5.04	Sed 1	1.82	5.87	CdV 1	-1.01	4.44	FF 5	-1.94	5.49
FF 10	0.67	5.54	Sed 4	2.34	6.12	CdV 2	-1.38	6.02	FF 4	-0.53	5.66
FF 6	0.22	4.99	Sed 9	2.67	5.77	CdV 3	-1.49	5.83	FF 1	-1.60	4.84
FF 3	0.33	5.28	Mes 4a	0.30	5.66	CdV 6	-1.33	5.41			
FF 1	0.39	5.28	Mes 4b	-1.16	5.75	CdV 20	-0.86	6.38	CdV	-1.98	4.97
FF 1088	0.19	5.34									
Moy	0.48	5.25	Moy	1.78*	5.83	Moy	-1.21	5.62	Moy	-1.51	5.24
Min	0.19	4.99	Min	0.30*	5.66	Min	-1.49	4.44	Min	-1.98	4.84
Max	0.78	5.54	Max	2.67*	6.12	Max	-0.86	6.38	Max	-0.53	5.66
n	7	7	n	4*	5	n	5	5	n	4	4

*valeurs ne prenant pas en compte les constantes K_{CS} et K_{CS}' déterminées pour l'échantillon Mes 4b

Les constantes intrinsèques globales K_{CS} (Cd) déterminées pour les substrats des estuaires de la Loire et de la Gironde sont très proches, ce qui est en accord avec la similarité de leur comportement acido-basique global établi précédemment. Ces dernières se situent globalement dans la gamme des $\log K_{CS}$ (int) habituellement mesurées pour les phases minérales, conformément au caractère majoritairement amphotère de ces surfaces (tableau VII.22). Etant donné le peu de données disponibles, les graphes présentés aux figures VII.30 et VII.31 ne permettent pas de montrer de manière évidente la contribution directe des phases minérales dans la réactivité globale des particules de Loire et de Gironde. Néanmoins, les données propres aux particules girondines semblent suggérer une assez bonne corrélation de la réactivité globale avec les teneurs en aluminosilicates ($r(\text{Al}) = 0.75^{***}$; $r(\text{Fe}) = 0.88^{***}$).

Les particules des estuaires de la Seine et du Rhône présentent des constantes de complexation K_{CS} (Cd) significativement plus élevées, de 100 à 1000 fois supérieures. Celles-ci sont relativement proches, même si les sédiments superficiels rhodaniens présentent une réactivité plus importante vis-à-vis de Cd. Seule la constante relative à l'échantillon Mes 4b se distingue des constantes mesurées pour les autres échantillons rhodaniens. Ceci est conforme aux paramètres de surface de ce substrat qui indiquent une contribution plus importante des phases minérales aux propriétés acido-basiques globales par rapport à son "homologue" fluvial Mes 4a et aux sédiments prélevés au large de l'embouchure. Dans ce cas, la constante déterminée est analogue à celles observées pour les particules des estuaires de Loire et de Gironde. De manière générale, les $\log K_{CS}$ (int) associés aux fractions fines sédimentaires de l'estuaire de la Seine et aux matériels rhodaniens s'inscrivent davantage dans la gamme des constantes de complexation observées pour les substrats organiques rencontrés dans les sols ou les milieux fluviaux ou marins que celles observées pour les phases minérales, ce qui témoigne de l'importance de la matière organique dans les capacités de sorption de ces supports (tableau VII.22). Ainsi, la réactivité globale intrinsèque $[ZH].K_{CS}'$ (Cd) des particules le long de l'estuaire de la Seine vis-à-vis de Cd apparaît intimement liée à l'évolution de leurs teneurs en COP dans l'estuaire (figure VII.32). Celle-ci diminue d'amont en aval depuis Poses (FF 22) jusqu'à la limite de l'intrusion saline (FF 6) à mesure que les effets directs des apports fluviaux en MOP s'estompent. Avec l'influence marine, les teneurs en COP augmentent à nouveau et

Figure VII.30. Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Gironde vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques

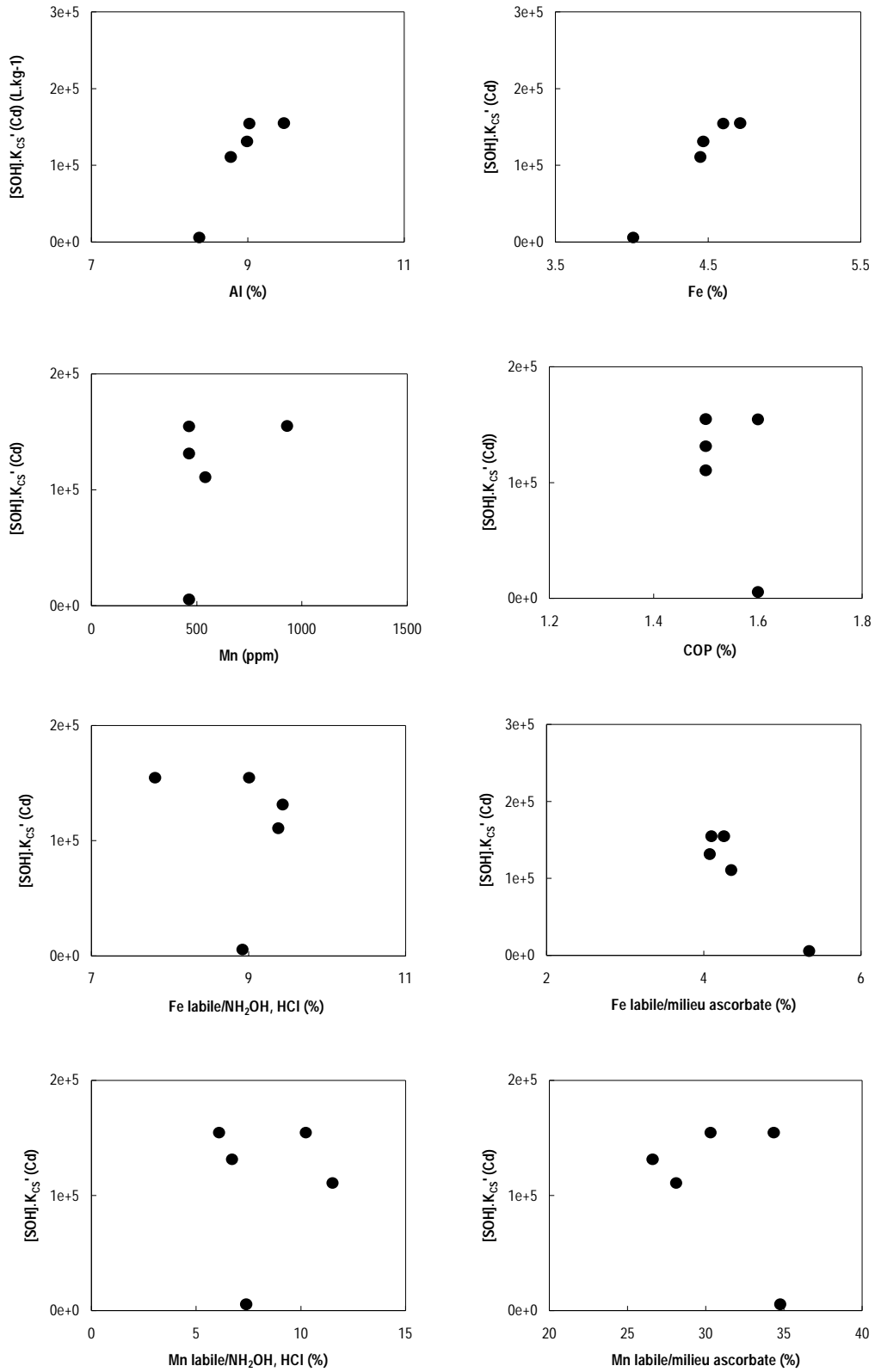


Figure VII.31. Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Loire vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques

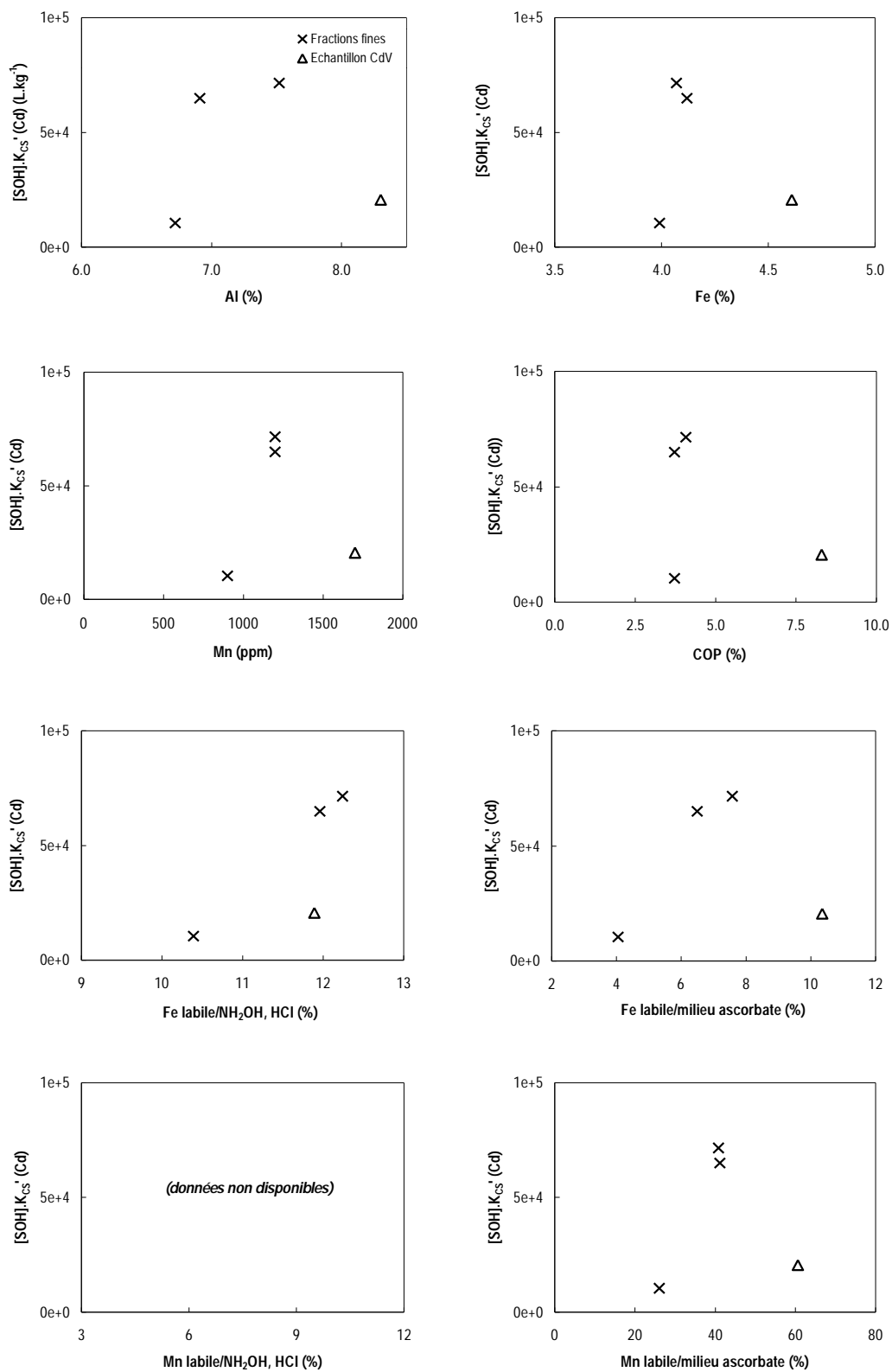


Tableau VII.22. Comparaison des $\log K_{CS}$ (int) et des $\log K_{CS}'$ (int) moyens obtenus dans le cadre de cette étude avec les grandeurs observées pour différentes surfaces minérales et organiques ainsi que des matériels sédimentaires issus des milieux naturels

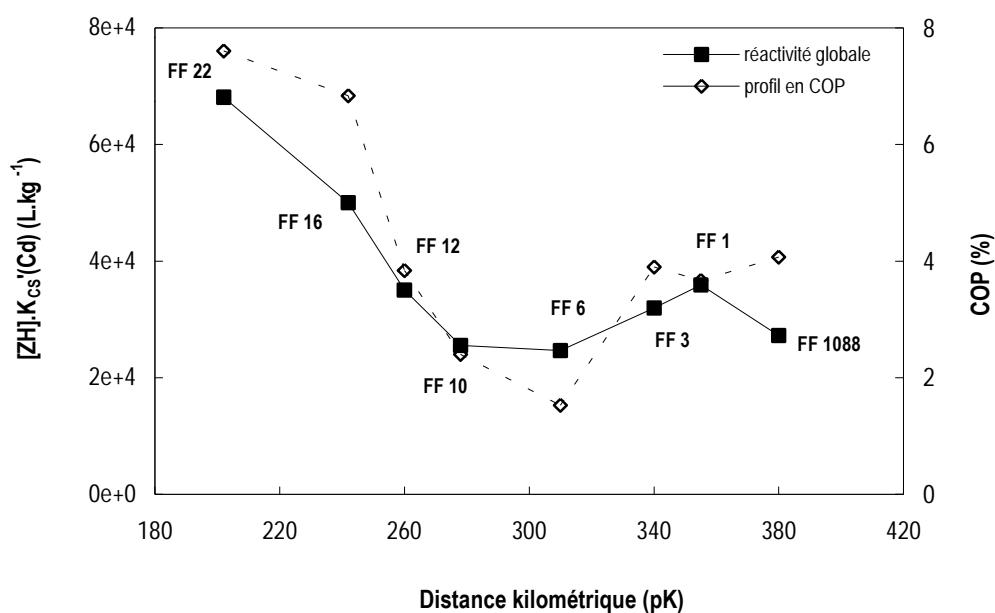
	PARTICULES NATURELLES				MONOPHASES MINÉRALES ET ORGANIQUES			
	Origine	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	Références	Nature	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	Références
Estuaires	Loire	-1.51	5.24	cette étude	Ferrihydrite (FeOH)	0.47		Dzombak et Morel, 1990
	Gironde	-1.21	5.62	"	Alumine (AlOH)	-1.38		Benyahya (1996)
	Seine	0.48	5.24	"	Silice (SiOH)	-5.57		"
	Rhône	1.78	5.83	"	Kaolinite (AlOH)	-2.30		"
					(SiOH)	-3.04		"
					Calcite		4.8	Davis et al., 1987
	Rhône		5.19	Sioud (1994)	Résidu végétal (COOH)	-0.79	2.58	Dumont-Ravat, 1998
	Escaut		5.55	"	(PhOH)	-2.14	6.20	"
Autres milieux aquifères	Lena		5.54	"	AH/tourbe (COOH)	0.10 à 2.26		[1]
	Changjiang		4.71	"	(PhOH)	2.03 à 5.83		"
	Sédiment carbonaté/Ontario		4.8	Fuller et Davis, 1987	AF/sol	5.0* (6.8, 0.01)		Guy et Chakrabarti, 1976
					SH/eaux douces	4.6* (8.0, 0.02)		Mantoura et al., 1978
	Sédiments/fleuves chinois	-3.73 à -5.47		Wang et al., 1997a	SH/milieu marin	4.7* (8.0, 0.02)		"

*valeurs logarithmiques renvoyant à des constantes apparentes déterminées pour des conditions expérimentales indiquées entre parenthèses : $\log K_{CS}$ (pH, force ionique).

Les autres constantes figurant dans le tableau sont des grandeurs intrinsèques.

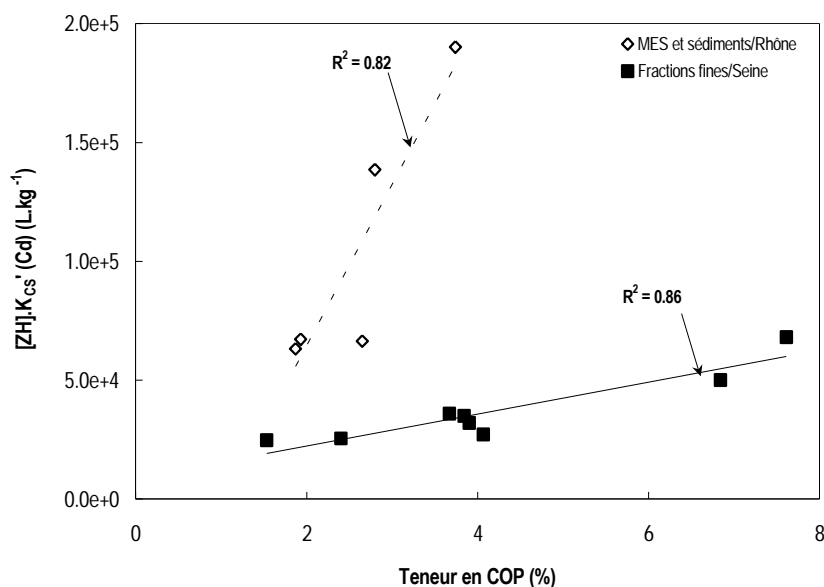
[1] Benedetti et al., (1995) ; Kinniburgh et al., (1996)

Figure VII.32. Relation entre la réactivité globale intrinsèque des particules prélevées le long de l'estuaire de la Seine vis-à-vis de Cd et leur teneur en COP



avec elles l'affinité des matériels particulaires pour Cd. Les échantillons FF 6, FF 3 et FF 1 prélevés dans la zone de l'estuaire central mais aussi l'échantillon FF 1088 prélevé au large de l'embouchure présentent ainsi des valeurs pour laquelle les effets des apports fluviaux en COP se font moins sentir et non soumise à l'influence saline. Comme pour les particules de Seine, la réactivité globale intrinsèque des échantillons rhodaniens covarie linéairement avec la proportion de phase organique (figure VII.33). Les relations avec les autres éléments entrant dans la composition géochimique des particules montrent par ailleurs une assez bonne corrélation entre la réactivité globale intrinsèque et les teneurs en Fe, Mn et les quantités de fer labile mesurées en milieu ascorbate dans le cas des particules de Seine (figure VII.34). A l'exception du manganèse, les mêmes tendances se dégagent de la figure VII.35 relative aux échantillons rhodaniens. Cela indique que les *coatings* d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse présents à la surface n'ont pas un rôle totalement négligeable dans les propriétés de surface des particules des estuaires de la Seine et du Rhône, même si globalement, ce sont les caractéristiques acido-basiques de la matière organique qui dominant.

Figure VII.33. Co-variation de la réactivité globale intrinsèque des particules des estuaires de la Seine et du Rhône avec la teneur en COP



Indépendamment des phases géochimiques qui contrôlent leurs paramètres physico-chimiques de surface et des capacités de sorption vis-à-vis de Cd qui en découlent, la

Figure VII.34. Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire de la Seine vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques

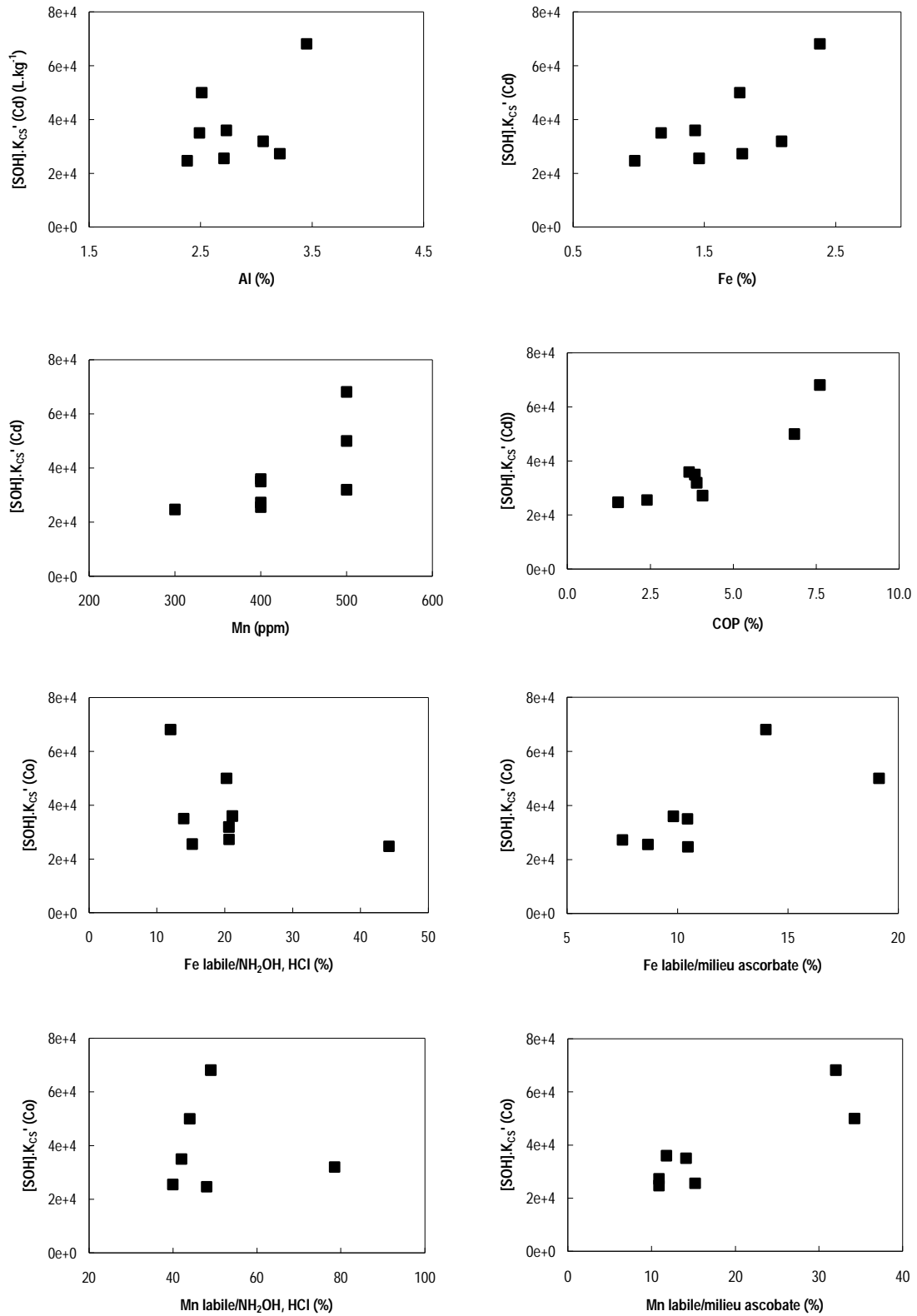
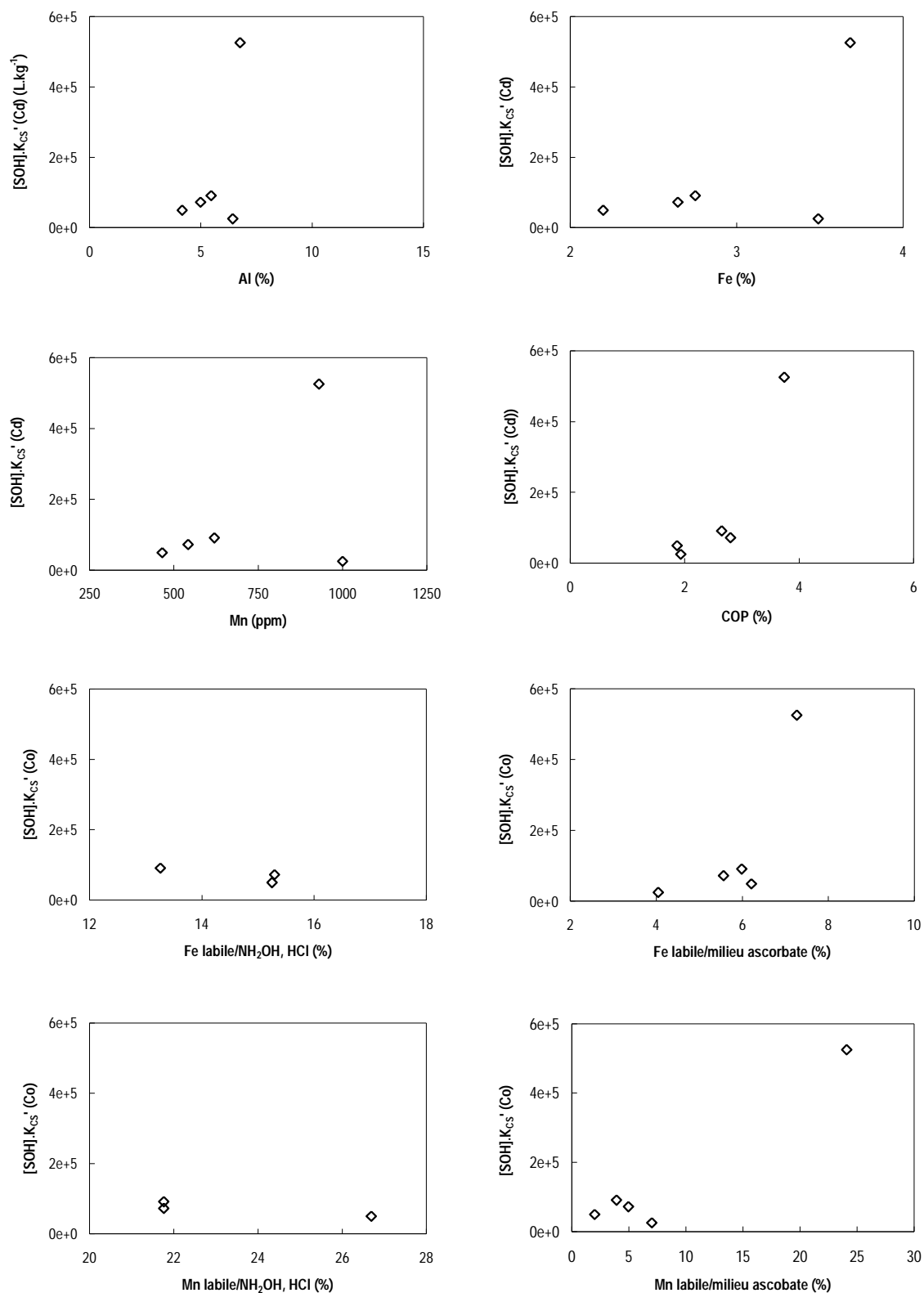


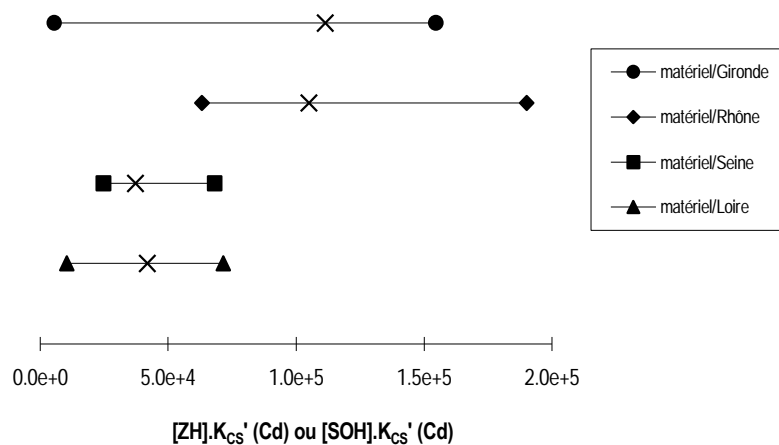
Figure VII.35. Relations entre la réactivité globale intrinsèque de surface des particules de l'estuaire du Rhône vis-à-vis de Cd et leurs caractéristiques géochimiques



réactivité globale des particules apparaît à peu près identique d'un estuaire à l'autre (figure VII.36). Seul un facteur 3 sépare la réactivité globale des particules des estuaires de la Seine et de la Loire de celle des estuaires de la Gironde et du Rhône. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les données d'adsorption obtenues à partir des expériences de marquage qui faisaient apparaître une réactivité assez similaire des échantillons issus des différents estuaires dans des conditions de pH et de force ionique identiques (figure VII.37). Ceci montre que le modèle choisi pour décrire la partition de Cd est capable de reproduire fidèlement les données d'adsorption du cadmium en fonction du gradient de salinité. Il reste encore à vérifier l'applicabilité des processus modélisés et la capacité du modèle à reproduire le comportement de Cd dans des conditions vraies de terrain où les concentrations en MES dans la colonne d'eau varient fortement. Cette phase de validation du modèle est exposée au chapitre X.

Les grandeurs déterminées en laboratoire rejoignent les valeurs obtenues par Sioud (1994) par une autre approche de modélisation, également basée sur l'utilisation des données d'adsorption obtenues après marquage dans des conditions *quasi in situ* d'échantillons (eau + MES) prélevés le long du gradient salin de différents estuaires européens (voir tableau VII.23). Ces résultats confortent la validité du mode d'évaluation des propriétés de sorption des particules adopté au cours de ce travail : ceci apporte une

Figure VII.36. Réactivités globales intrinsèques moyennes (x), minimales et maximales des matériels particulaires des estuaires majeurs français vis-à-vis de Cd



crédibilité supplémentaire à notre démarche qui a consisté à recourir en partie à des matériels "grossiers" pour appréhender la réactivité des matières en suspension dans la colonne d'eau estuarienne et à considérer comme négligeable le rôle des carbonates dans le comportement acido-basique de surface de ces matériels et leur capacité à complexer Cd.

Figure VII.37. Données d'adsorption du ^{109}Cd en fonction du gradient de salinité mises en évidence par le biais du marquage radioactif de suspensions préparées à partir d'échantillons issus des différents estuaires étudiés

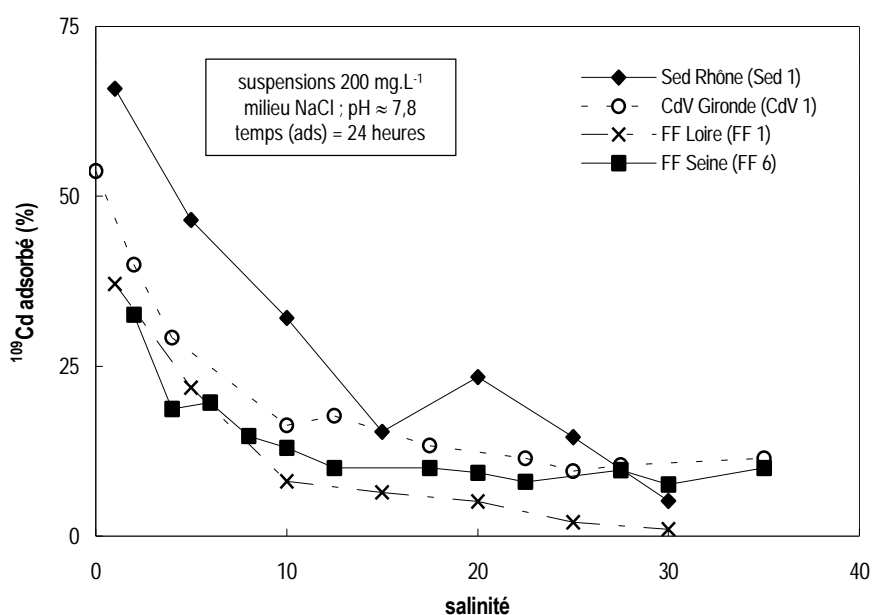


Tableau VII.23. Comparaison entre la réactivité globale des particules estuariennes étudiées dans ce travail vis-à-vis de Cd et celles déterminées par Sioud (1994)

PARTICULES ESTUARIENNES			
Estuaire	Type de matériel	Réactivité globale	Auteurs
Seine	Fractions fines/sédiments	3.73e+4	cette étude
Loire	Fr. fines et MES/crème de vase	4.19e+4	"
Rhône	MES et sédiments	1.05e+5	"
Gironde	MES/crème de vase	1.11e+5	"

Changjiang	MES	1.8e+4	Sioud (1994)
Rhône	"	1.3e+5	"
Escaut	"	1.3e+5	"
Lena	"	1.5e+5	"

VII.3.4.3. Cas du cobalt

Dans ce travail, trois types de processus d'adsorption/désorption sont envisagés pour modéliser le comportement du cobalt en milieu estuarien :

- ☑ le seul effet compétiteur des anions Cl^- , OH^- et SO_4^{2-} sur l'adsorption de Co sur les sites de complexation $\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$ des particules en suspension (même phénomène que pour le cadmium) ;
- ☑ la complexation compétitive de Co avec les cations majeurs de l'eau de mer (Ca, Mg) pour ces mêmes sites échangeurs de protons en plus de la complexation compétitive par les ligands inorganiques dissous ;
- ☑ la sorption compétitive des ions Co^{2+} et $(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$ sur les particules *via* les sites échangeurs de cations $\equiv\text{N}$.

La modélisation de ces différents processus à l'aide du modèle MOCO est décrite au chapitre VIII. Celle-ci nécessite la connaissance des constantes de complexation de Co et des ions alcalino-terreux par les sites actifs de surface des particules des différents estuaires considérés ainsi que la connaissance des constantes rendant compte de l'affinité des sites échangeurs de cations pour le cobalt.

L'ajustement des constantes de complexation de Co par les particules des différents estuaires est réalisé à partir des données d'adsorption obtenues suite au marquage en laboratoire de suspensions préparées en milieu NaCl. Dans ce cas, les constantes sont déterminées à l'aide du modèle MOCO en envisageant la présence de complexes monodentates à l'interface entre ^{57}Co et les sites actifs de surface comme pour le cadmium. Dans le même temps, l'effet compétiteur des ligands Cl^- et OH^- et l'effet du pH sur la sorption du cobalt sont pris en compte. L'optimisation des écarts entre les pourcentages de ^{57}Co adsorbé mesurés et les pourcentages calculés par le modèle MOCO conduit à la détermination des constantes de stabilité intrinsèques $K_{CS}(\text{Co})$ (figure VII.38).

L'estimation des constantes de complexation des ions alcalino-terreux est réalisée à partir des distributions dissous/particulaire du ^{57}Co mesurées au cours des campagnes

Figure VII.38. Procédure d'ajustement des constantes d'affinité du cadmium et du cobalt vis-à-vis des sites de complexation $\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$ des particules estuariennes

EXPERIENCES EN LABORAOIRE

➤ **CONDITIONS OPERATOIRES :**

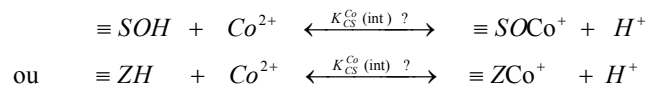
- Préparation de suspensions : matériels estuariens "grossiers"/milieu NaCl
- Caractéristiques physico-chimiques : pH \approx 8 ; [MES] = 200 mg.L⁻¹ ; salinité variant de 0.5 à 35
- Ajout de ⁵⁷Co ou de ¹⁰⁹Cd ; agitation pendant 24 heures, filtration

➤ **DONNEES EXPERIMENTALES A AJUSTER :**

% (⁵⁷Co adsorbé) ou (% (¹⁰⁹Co adsorbé) = f (pH, salinité, [MES], [Cl⁻], [OH⁻])

➤ **PROBLEME A RESOUDRE :**

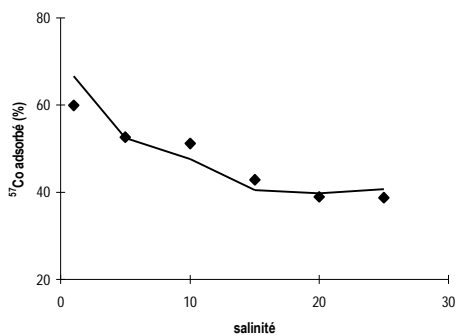
déterminer la constante K_{CS} (Co) ou K_{CS} (Cd) se rapportant aux équilibres de sorption ci-dessous tout en tenant compte des équilibres de complexation en solution de Co ou de Cd avec les ligands Cl⁻ et OH⁻ :



➤ **PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE :**

fixés	à ajuster
- surface spécifique - concentration en sites de complexation - constante(s) d'acidité intrinsèque(s)	constante de complexation intrinsèque K_{CS} (Co) ou K_{CS} (Cd)

➤ **RESULTATS FOURNIS PAR LE MODELE :**



⇒ K_{CS} (Co) intrinsèque

ou K_{CS} (Cd) intrinsèque

MARINA 8 et MECAGIR après 24 heures d'adsorption, ainsi que celles observées consécutivement au marquage de suspensions préparées à partir d'échantillons de crème de vase prélevés préalablement dans l'estuaire de Gironde (CdV 1 et 6) et d'échantillons d'eau filtrée collectés le long du gradient salin lors de la campagne MECAGIR. Ces données expérimentales sont traitées par un modèle de complexation de surface bi-compétitive impliquant les sites échangeurs de protons des particules, en supposant une égale affinité des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour les sites de complexation (figure VII.39). Les constantes de complexation intrinsèques K_{CS} (Co) déterminées en laboratoire selon la procédure décrite précédemment constituent les paramètres d'entrée du système avec la surface spécifique, la concentration en sites de sorption $\equiv\text{SOH}$ ou $\equiv\text{ZH}$ et leurs constantes d'acidité intrinsèques respectives.

La comparaison des profils ^{57}Co adsorbé (%) = f (salinité) obtenus pour les échantillons CdV 1 et CdV 6 dans des conditions quasi *in situ* et en laboratoire montrent clairement que le seul effet des ligands inorganiques dissous ne suffit pas à expliquer la distribution dissous/particulaire du radiocobalt mesurée dans l'estuaire de la Gironde en fonction du gradient de salinité (figure VII.40). En revanche, ce processus permet d'expliquer la partition du ^{109}Cd qui ne présente pas de profil significativement différent dans des conditions *in situ* et en laboratoire. Les faibles écarts constatés pour Cd au-delà de la salinité 15 sont imputables aux sulfates dont l'effet ne se fait sentir qu'aux salinités élevées et qui reste très mineur par rapport aux chlorures. Pour les échantillons CdV 1 et CdV 6 considérés, la modélisation des profils *in situ* de ^{57}Co en tenant compte de la complexation en solution des ions Cl^- , OH^- et SO_4^{2-} n'est pas satisfaisante. Les écarts de pH entre les deux types de suspensions préparées (milieu NaCl/eaux estuariennes filtrées) ne peuvent pas expliquer les différences de pourcentages dissous de ^{57}Co observées. Un éventuel rôle des colloïdes ne peut pas être raisonnablement avancé pour expliquer les différences de distribution du radiocobalt sachant que l'on a pu montrer que leur contribution était tout à fait négligeable lors de la campagne MECAGIR (voir paragraphe VIII.1.3). De surcroît, des écarts significatifs sont observés tout le long de la gamme de salinité et pas seulement dans la zone des premières salinités où les processus de floculation/défloculation sont les plus susceptibles d'intervenir. Ces informations montrent la nécessité d'introduire un processus compétitif supplémentaire, celui de la compétition

Figure VII.39. Procédure d'ajustement des constantes d'affinité des espèces Ca et Mg pour les sites de complexation ≡SOH ou ≡ZH relatives aux particules des estuaires de la Seine et de la Gironde

EXPERIENCES IN SITU LORS DES CAMPAGNES DE TERRAIN

➤ **CONDITIONS OPERATOIRES :**

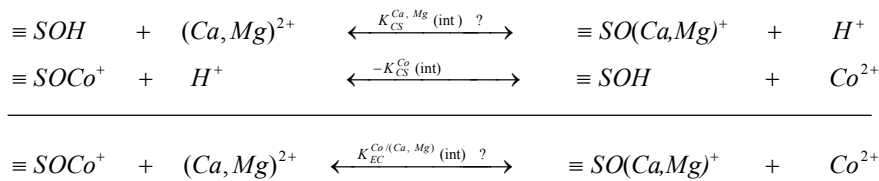
- Prélèvements d'échantillons d'eau le long de l'estuaire : MES/eaux saumâtres
- Caractéristiques physico-chimiques : pH variable ; [MES] variable ; salinité variable
- Ajout de ⁵⁷Co ; agitation pendant 24 heures, filtration

➤ **DONNEES EXPERIMENTALES A AJUSTER :**

% ⁵⁷Co adsorbé = f (pH, salinité, [MES], [Cl⁻], [OH⁻], [SO₄²⁻], [Ca²⁺], [Mg²⁺])

➤ **PROBLEME A RESOUDRE :**

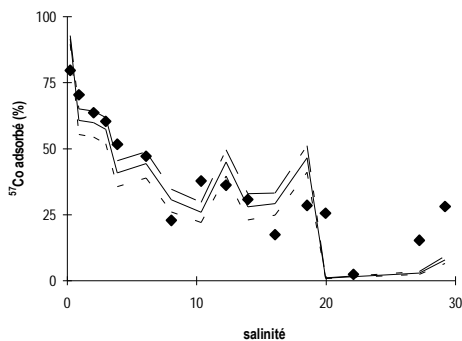
déterminer la constante K_{CS} (Ca, Mg) se rapportant aux équilibres de sorption ci-dessous tout en tenant compte des équilibres de complexation en solution de Co avec les ligands Cl⁻, OH⁻ et SO₄²⁻ :



➤ **PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE :**

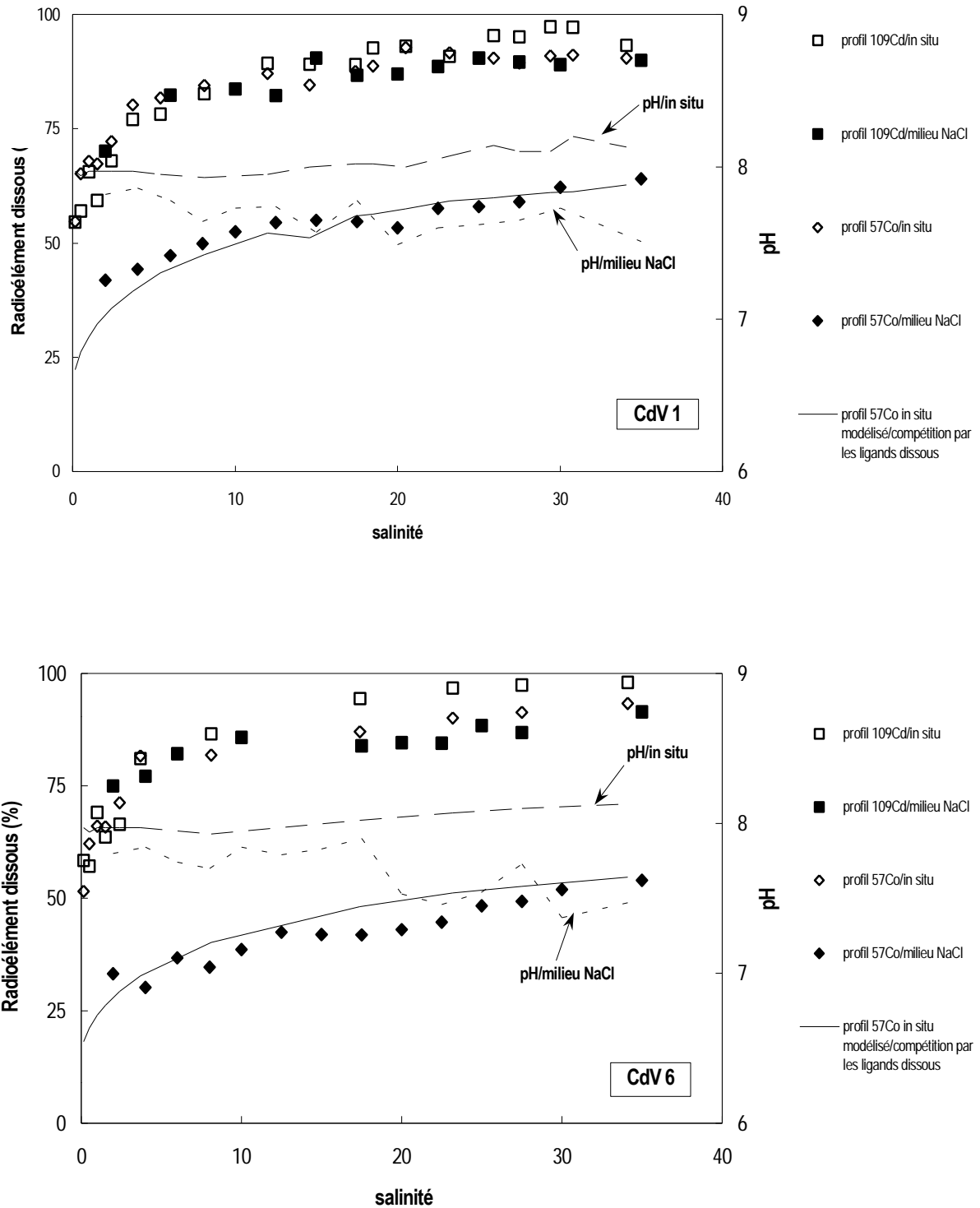
fixés	à ajuster
- surface spécifique - concentration en sites de complexation SOH (ou ZH) - constante K _{CS} (Co) issue des expériences de laboratoire	constante de complexation intrinsèque moyenne K _{CS} (Ca, Mg)

➤ **RESULTATS FOURNIS PAR LE MODELE :**



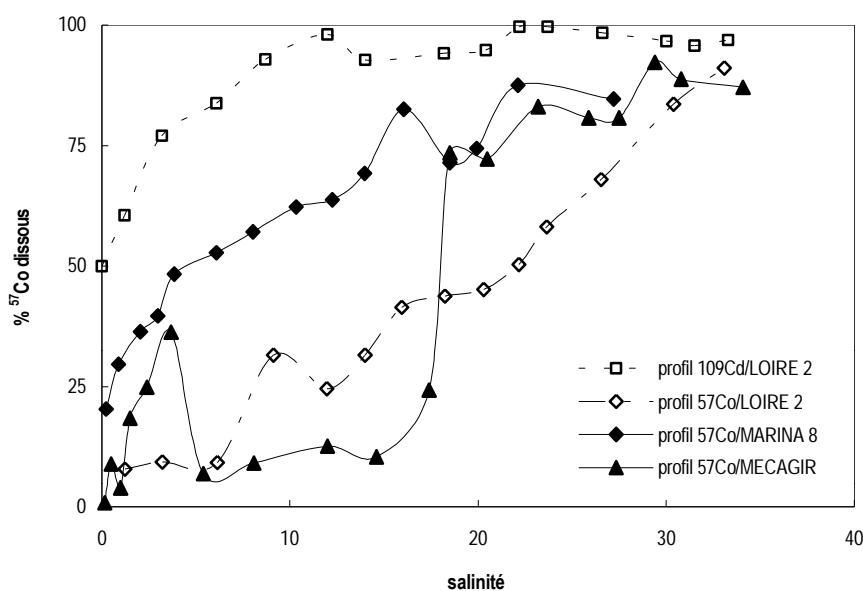
⇒ K_{CS} (Ca, Mg) intrinsèque

Figure VII.40. Comparaison des profils d'adsorption en ^{57}Co et ^{109}Cd sur les échantillons CdV 1 et CdV 6 obtenus en laboratoire et dans les conditions quasi in situ rencontrées lors de la campagne MECAGIR menée dans l'estuaire de la Gironde. Mise en évidence de la nécessité d'introduire un processus compétiteur supplémentaire autre que le seul effet des anions majeurs de l'eau de mer sur l'adsorption via les sites de complexation pour expliquer la différence de partition de Cd et de Co en fonction du gradient salin



des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} pour les sites de complexation. Ainsi au même titre que les données d'adsorption relatives aux échantillons CdV 1 et CdV 6, les données d'adsorption en ^{57}Co mesurées au cours des campagnes *MECAGIR* et *MARINA 8* après marquage des échantillons (eau + MES) collectés le long du gradient estuarien ont été utilisées pour évaluer la constante de complexation K_{CS} (Ca, Mg) des particules de Seine et de Gironde, en admettant que les profils observés étaient en partie dus à l'effet compétiteur des ions alcalino-terreux. Dans ce cas, nous avons utilisé des concentrations en sites de complexation et des surfaces spécifiques égales aux grandeurs moyennes déterminées pour les échantillons de crème de vase girondine et les fractions fines sédimentaires de Seine. De même, les valeurs moyennes des constantes d'acidité et des constantes de complexation K_{CS} (Co) déterminées en laboratoire ont été introduites dans le modèle. Contrairement aux profils obtenus dans des conditions de charge particulaire constante (échantillons CdV 1 et CdV 6), les profils observés *in situ* ne reflètent pas le seul effet de la salinité mais aussi celui des MES. En effet, après une nette augmentation des activités dissoutes entre 0 et 5 de salinité, on peut noter que les pourcentages dissous en ^{57}Co mesurés lors de la campagne *MECAGIR* diminuent fortement dans les salinités intermédiaires 5 – 17 pour lesquelles les turbidités maximales sont mesurées (figure VII.41). Dans cette zone de

Figure VII.41. Profils d'adsorption du ^{57}Co mesurés lors des campagnes de terrain. Non mise en évidence de l'effet de la salinité et du phénomène compétiteur par les ions alcalino-terreux sur l'adsorption du ^{57}Co durant la campagne LOIRE 2



l'estuaire, l'effet de la charge en particules des échantillons masque l'effet de la salinité et celui de la compétition des cations en solution sur l'adsorption du métal, ce qui n'est pas propice à la mise en évidence du rôle des ions alcalino-terreux sur la partition de Co et donc à une bonne estimation de la constante de complexation K_{CS} (Ca, Mg). Ceci justifie que les points expérimentaux correspondant à ces concentrations en MES maximales n'ont pas été utilisés pour l'ajustement de la constante de complexation K_{CS} (Ca, Mg) des MES girondines.

Les données en radiocobalt observées lors de la campagne *LOIRE 2* ne font pas apparaître un effet visible de la salinité sur l'adsorption du cobalt comme celui mis en évidence lors des campagnes *MECAGIR* et *MARINA 8* ou celui que montre le profil du ^{109}Cd mesuré au cours de la même campagne (figure VII.40). Pour cette raison, aucune détermination des constantes de complexation K_{CS} (Ca, Mg) n'a été effectuée relativement aux MES de Loire. En effet, il est difficilement concevable d'ajuster une constante associée à un processus, en l'occurrence la compétition des espèces Ca et Mg avec Co pour les sites de complexation, à partir de données expérimentales qui ne font pas clairement apparaître ce phénomène que l'on cherche précisément à quantifier. Cette différence de comportement pourrait tenir à une réactivité beaucoup plus forte des matières en suspension des particules de Loire vis-à-vis de Co comparée à celles des particules des estuaires de la Seine et de la Gironde. L'analyse des constantes de complexation K_{CS} (Co) associées à ces deux estuaires devrait nous permettre d'apporter des précisions sur ce point.

La dernière hypothèse envisagée pour décrire la décroissance des % ^{57}Co adsorbé avec la salinité observée lors des campagnes est celle d'un comportement du métal régi par un échange compétitif de cet élément avec les espèces Ca et Mg pour les sites d'échange. Les nettes corrélations des pourcentages de radiocobalt adsorbés mesurés à salinité 2 pour les échantillons marqués en laboratoire avec leurs teneurs en Al de même qu'avec leurs capacités d'échange cationique, nous amènent à considérer cette hypothèse comme plausible (figures VII.42 et VII.43). Rappelons par ailleurs que ce type de processus est avancé par différents auteurs pour expliquer la désorption du cobalt en milieu estuarien. Comme précédemment, les mesures utilisées pour réaliser l'ajustement des constantes relatives à Co correspondent aux partitions de ^{57}Co observées après 24 heures lors des campagnes *MECAGIR* et *MARINA 8*. Les profils expérimentaux % ^{57}Co adsorbé = f

Figure VII.42. Relations entre les pourcentages adsorbés en ^{57}Co à salinité 2 et les constituants chimiques majeurs des échantillons particulaires marqués

(a) substrats des estuaires de la Seine et du Rhône

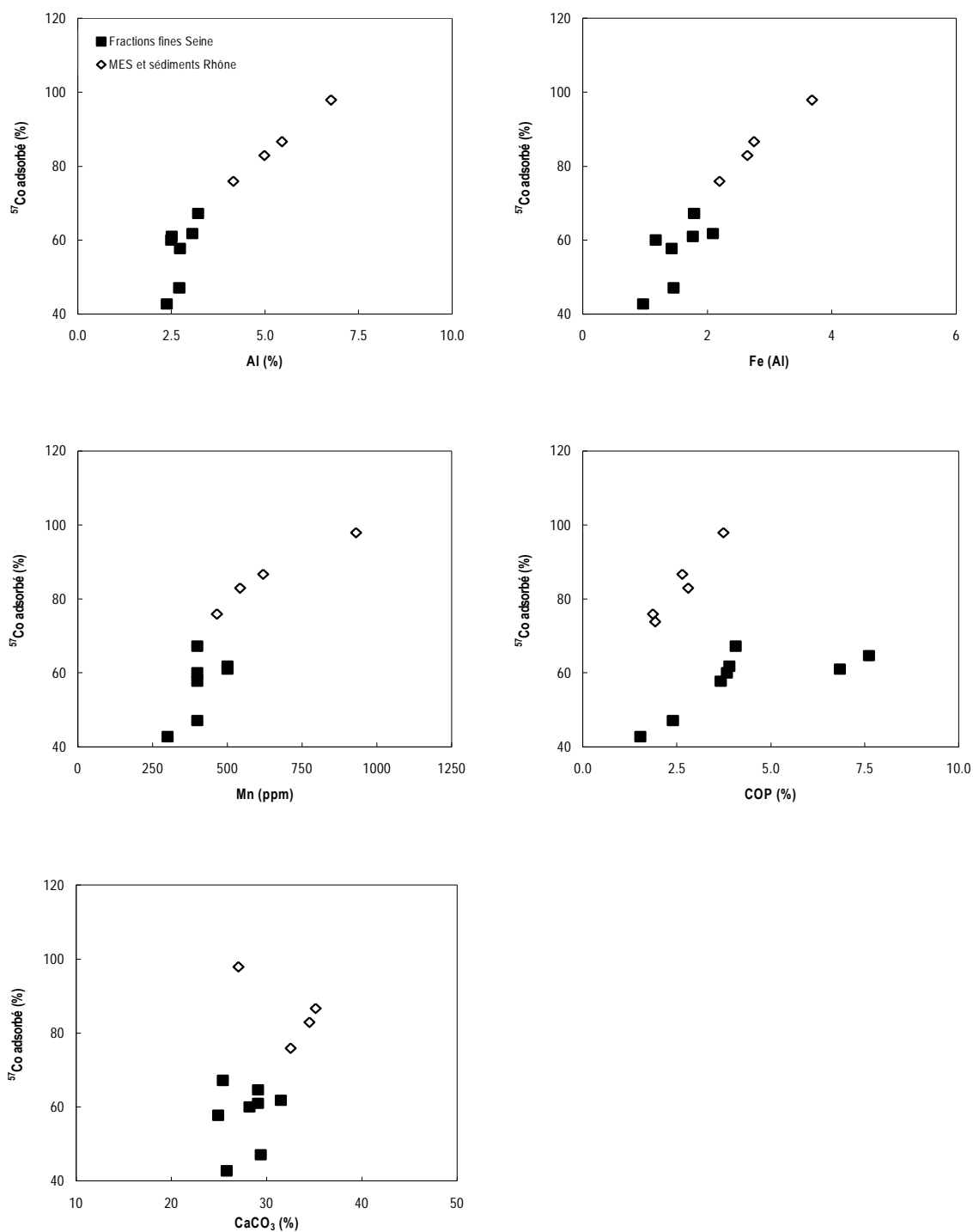


Figure VII.42. (Suite)

(b) substrats des estuaires de Loire et de Gironde

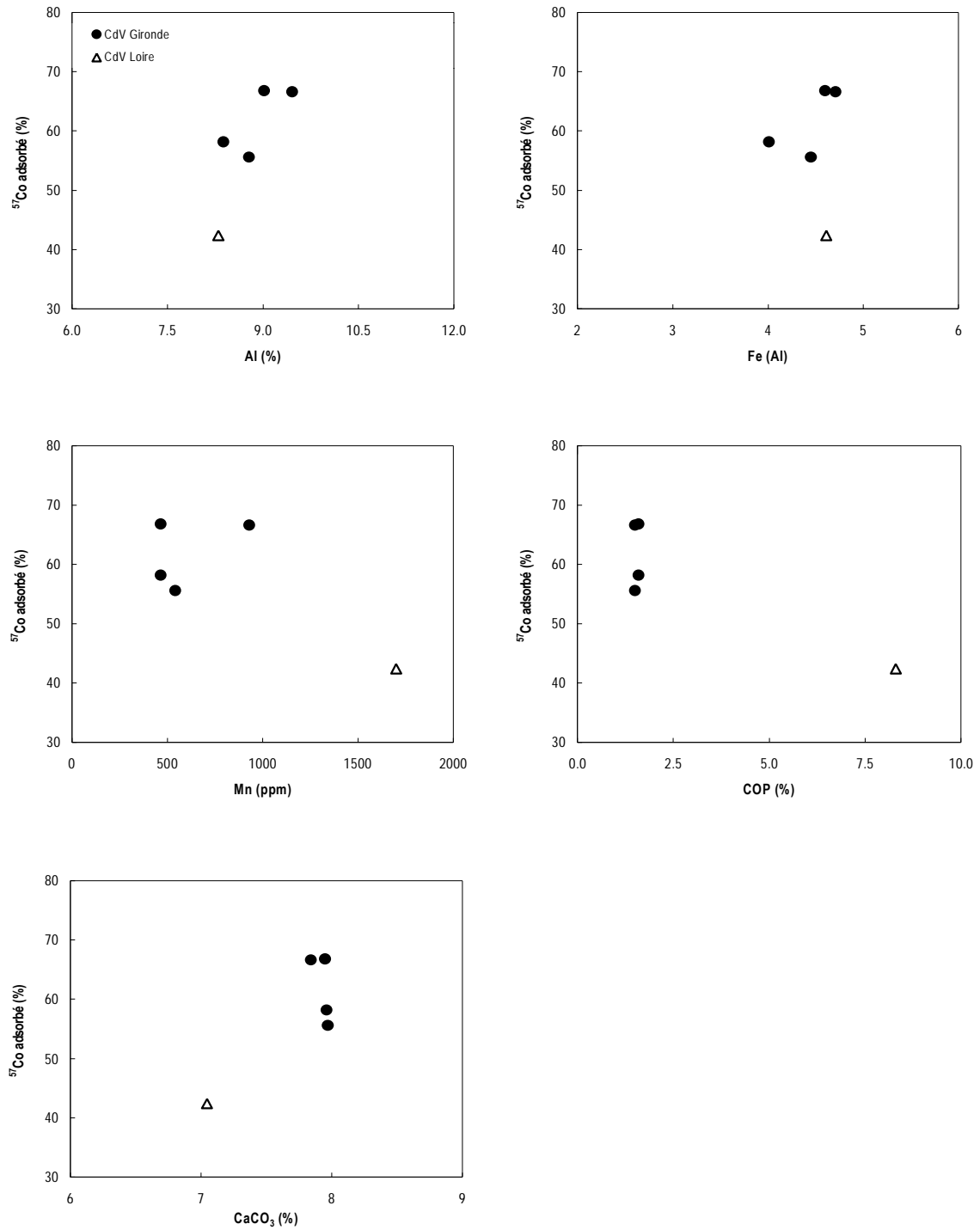
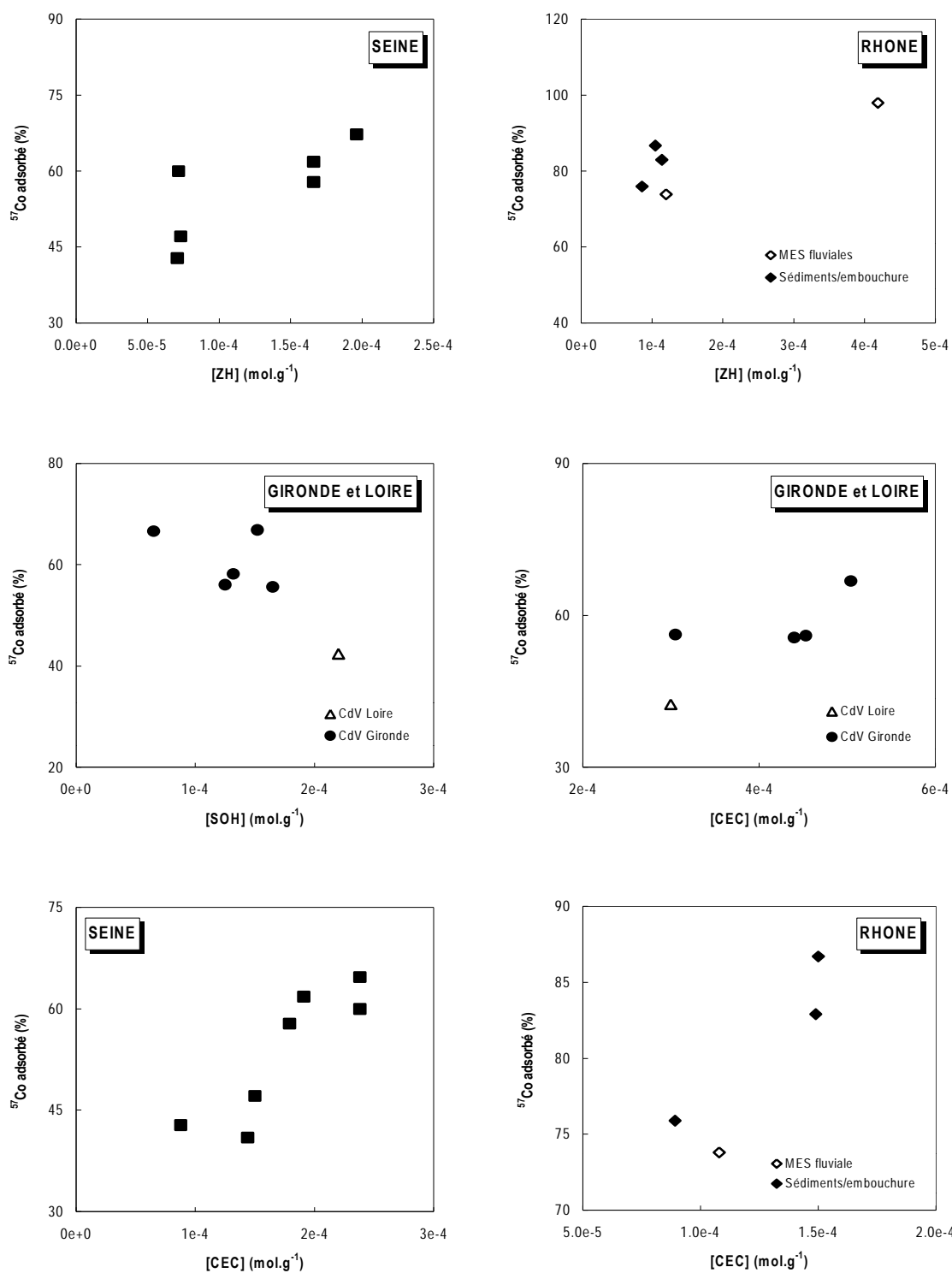


Figure VII.43. Relations entre les pourcentages adsorbés en ^{57}Co à salinité 2 et les concentrations en sites de complexation et d'échange de surface des échantillons particulaires marqués



(variables physico-chimiques) sont ajustés en traitant la désorption du cobalt observée en fonction de la salinité comme une réaction d'échange ionique $\text{Co}^{2+}/(\text{Ca}, \text{Mg}^{2+})$ impliquant les sites $\equiv N^-$ qui contribuent à la capacité d'échange cationique globale des particules, c'est-à-dire principalement ceux liés à la matière organique et à la phase argileuse (figure VII.44). Les constantes intrinsèques globales d'échange de surface $K_{EC}(\text{Co})$ constituent les inconnues du problème. Les constantes d'échange de Ca et Mg sont fixées à la valeur établie par Sioud (1994) pour des MES de différents estuaires pour lesquels nous avons montré la similitude de réactivité vis-à-vis de Cd avec nos propres matériels d'étude et pour lesquels on est donc en droit d'attendre une réactivité vis-à-vis de Co analogue à celles mesurée par Sioud (1994). Les concentrations en sites échangeurs de cations sont prises égales aux CEC moyennes déterminées pour les échantillons de chaque estuaire (cf. tableau VII.9). Les ions alcalino-terreux appartiennent à la catégorie des cations dits acides de Lewis (Benyahya, 1996). Ils ont la configuration électronique d'un gaz rare et sont caractérisés par une grande symétrie sphérique et une faible polarisabilité. De ce fait, ils forment essentiellement des complexes de sphère externe en solution où les liaisons sont de type ionique. On peut donc s'attendre à des constantes de complexation $K_{CS}'(\text{Ca}, \text{Mg})$ beaucoup plus faibles que les constantes d'échange $K_{EC}(\text{Ca}, \text{Mg})$ pour des particules naturelles présentant à la fois des sites de complexation protonés et des sites d'échange négatifs dans les conditions de pH et de force ionique rencontrées en estuaire. Les constantes de complexation $K_{CS}'(\text{Ca}, \text{Mg})$ déterminées dans le cadre de cette étude sont inférieures de 2 à 3 unités logarithmiques par rapport à la constante de complexation $K_S(\text{Ca})$ déterminée par Sioud (1994) dans l'estuaire de la Léna (tableau VII.25). On constate par ailleurs un écart similaire entre les constantes $K_{CS}'(\text{Co})$ de cette étude et les constantes $K_S(\text{Co})$ indiquées par Sioud (1994) (cf. tableau VII.23). Ces différences importantes entre nos grandeurs associées à Co et à (Ca, Mg) et celles de Sioud (1994) apparaissent plutôt inattendues compte tenu de la similitude des constantes $K_{CS}'(\text{Cd})$ déterminées dans ce travail et les constantes $K_S(\text{Cd})$ de ce même auteur. Ceci est d'autant plus vrai que nous établissons plus loin une nette corrélation entre les $\log K_{CS}'$ intrinsèques des deux métaux. Ces différents éléments nous amènent à penser que les réactivités globales $K_S.N_S$ des particules estuariennes établies par Sioud (1994) à l'égard de Co et (Ca, Mg) rendent compte principalement de processus d'échange de ces éléments. Ceci explique l'utilisation de la constante moyenne d'échange $K_{EC}(\text{Ca}, \text{Mg})$ prise égale à la

Figure VII.44. Procédure d'ajustement des constantes d'échange de Co vis-à-vis des sites $\equiv N^-$ des particules des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. Une procédure analogue a mise en œuvre pour déterminer les constantes d'échange K_{EC} (Cs) du césium. Dans ce cas, l'équilibre de sorption implique non plus les ions alcalino-terreux mais les ions potassium

EXPERIENCES IN SITU MISES EN ŒUVRE LORS DES CAMPAGNES DE TERRAIN

➤ **CONDITIONS OPERATOIRES :**

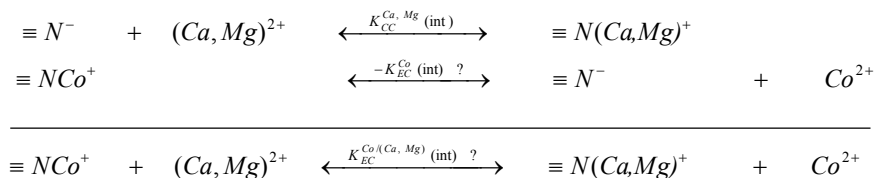
- Prélèvements d'échantillons d'eau le long de l'estuaire : MES/eaux saumâtres
- Caractéristiques physico-chimiques : pH variable ; [MES] variable ; salinité variable
- Ajout de ^{57}Co ; agitation pendant 24 heures, filtration

➤ **DONNEES EXPERIMENTALES A AJUSTER :**

$$\% \text{ } ^{57}Co \text{ adsorbé} = f(\text{pH, salinité, [MES], [Cl}^-], [\text{OH}^-], [\text{SO}_4^{2-}], [\text{Ca}^{2+}], [\text{Mg}^{2+}])$$

➤ **PROBLEME A RESOUDRE :**

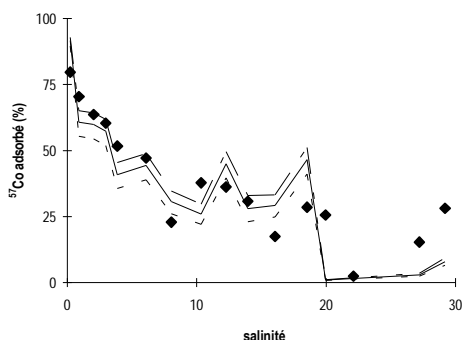
déterminer la constante K_{EC} (Co) se rapportant à l'équilibre de sorption décrit ci-dessous tout en tenant compte des équilibres de complexation en solution de Co avec les ligands Cl^- , OH^- et SO_4^{2-} :



➤ **PARAMETRES D'ENTREE DU MODELE :**

fixés	à ajuster
- capacité d'échange cationique moyenne - constante d'échange intrinsèque moyenne K_{EC} (Ca, Mg) issue de Sioud (1994)	constante d'échange intrinsèque moyenne K_{EC} (Co)

➤ **RESULTATS FOURNIS PAR LE MODELE :**



⇒ K_{EC} (Co) intrinsèque

valeur K_S (Ca) = 10^5 L.mol⁻¹ évaluée par Sioud (1994) dans la dernière approche de modélisation que nous avons envisagée pour reproduire le comportement de Co dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. D'ailleurs, Sioud (1994) établit l'existence d'une corrélation positive entre les réactivités globales $K_S.N_S$ (Co) et $K_S.N_S$ (Cs) des particules dans l'estuaire de l'Ebre, ce qui renforce encore notre argumentaire.

L'ajustement de K_{EC} (Co) est réalisé en posant l'hypothèse que les MES estuariennes présentent des sites d'échange d'égale affinité vis-à-vis de Co ou de (Ca, Mg) tout le long de l'estuaire, ce qui est acceptable dans la mesure où les variations de leur composition chimique demeurent modérées d'un point à l'autre de la zone estuarienne soumise à l'intrusion saline. Ceci suppose donc que la réactivité globale $CEC.K_{EC}$ (Co) des matériels le long du gradient salin est liée à la variation des sites de sorption impliqués dans les processus d'échange, autrement dit à la variation de leur capacité d'échange cationique.

Un exemple des trois types d'ajustement réalisés est donné aux figures VII.45, VII.46 et VII.47. Les graphes présentés montrent que dans tous les cas, les différents types de processus considérés permettent de reproduire avec une précision satisfaisante les résultats expérimentaux d'adsorption obtenus dans des conditions physico-chimiques estuariennes observées *in situ* ou simulées en laboratoire. Pour l'ensemble des échantillons des quatre estuaires, les tests de sensibilité du modèle aux constantes de complexation montrent que l'utilisation des grandeurs K_{CS} (Co) \pm 20 % permet de simuler correctement les profils d'adsorption. De même à \pm 20 % près, les constantes d'échange K_{EC} (Co) et les constantes de complexation K_{CS} (Ca, Mg) déterminées pour les particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire simulent de manière satisfaisante les distributions dissous/particulaire mesurées. L'ensemble des constantes de stabilité évaluées est reporté dans les tableaux VII.24, VII.25 et VII.26. Aucune campagne de mesures n'a été réalisée dans l'estuaire du Rhône. L'affinité du cobalt pour les sites d'échange des particules rhodaniennes, de même que l'affinité des ions Ca et Mg pour les sites de complexation, n'ont donc pas pu être déterminées dans le cadre de ce travail. C'est la valeur K_{EC} (Co) = K_S (Co) évaluée par Sioud (1994) relativement aux MES rhodaniennes qui sera utilisée pour simuler les distributions des radiocobalts dans le panache des eaux

Figure VII.45. Exemples d'ajustement des constantes de complexation intrinsèques de surface K_{CS} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire, de la Seine et du Rhône vis-à-vis de Co à partir des expériences de marquage réalisées en laboratoire

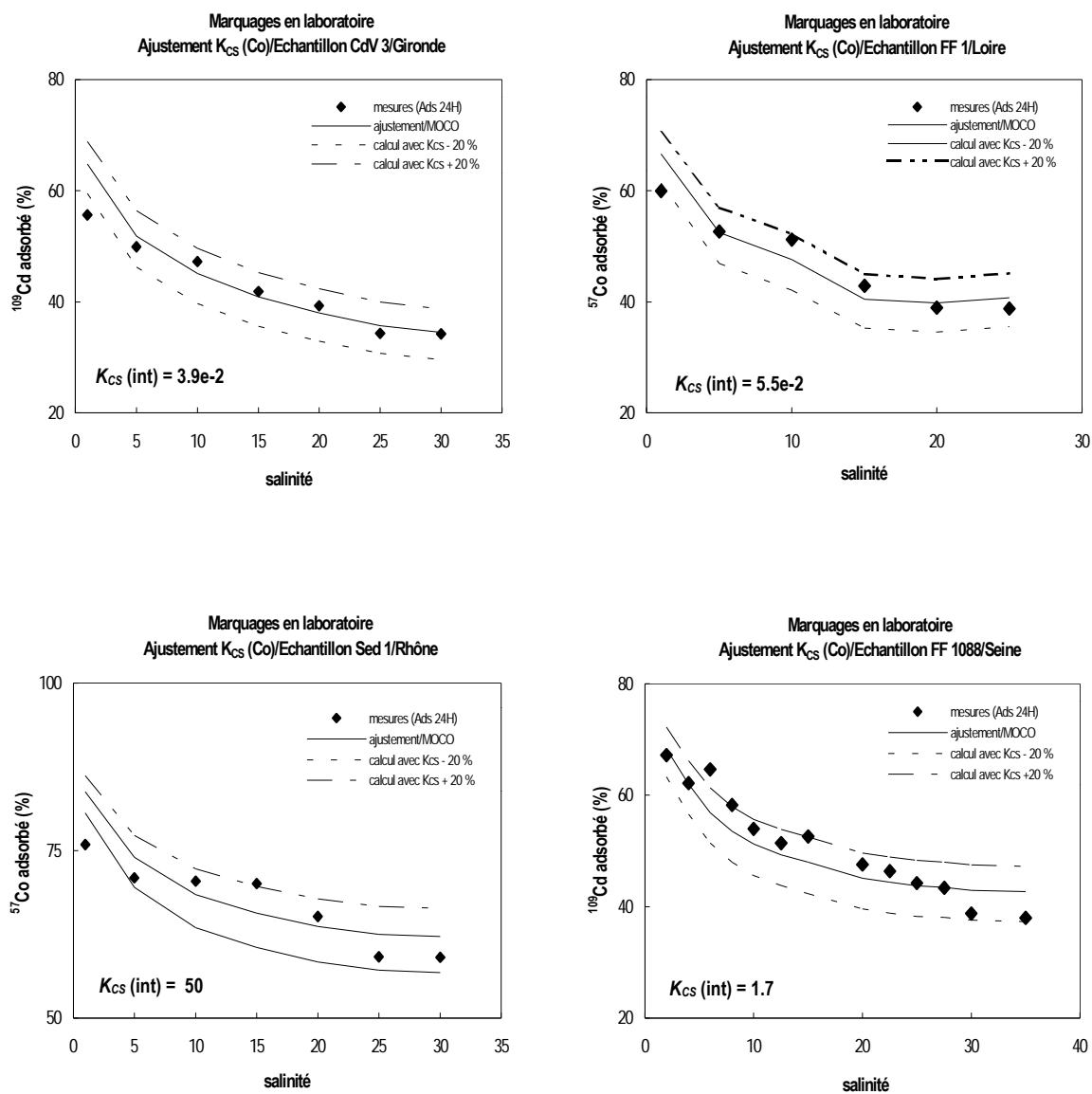


Figure VII.46. Ajustement des constantes de complexation intrinsèques de surface K_{CS} (int) des particules des estuaires de la Seine et de la Gironde vis-à-vis de Ca et Mg en considérant un mécanisme de sorption impliquant une bi-compétition Co/(Ca, Mg) pour les sites de complexation

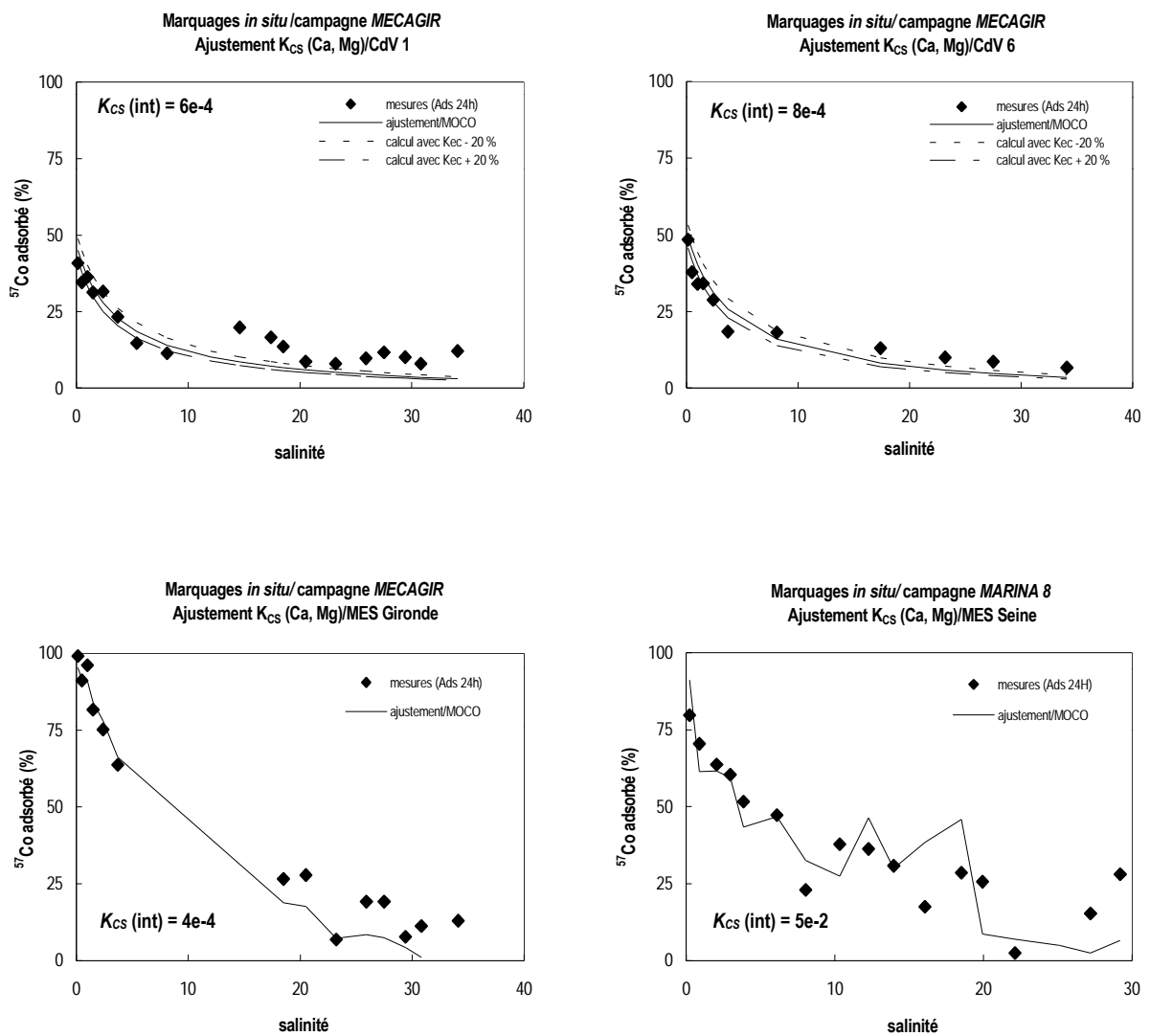


Figure VII.47. Ajustement des constantes d'échange de surface intrinsèques K_{EC} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire et de la Seine vis-à-vis de Co en considérant un mécanisme de sorption impliquant une bi-compétition Co/(Ca, Mg) pour les sites échangeurs de cations

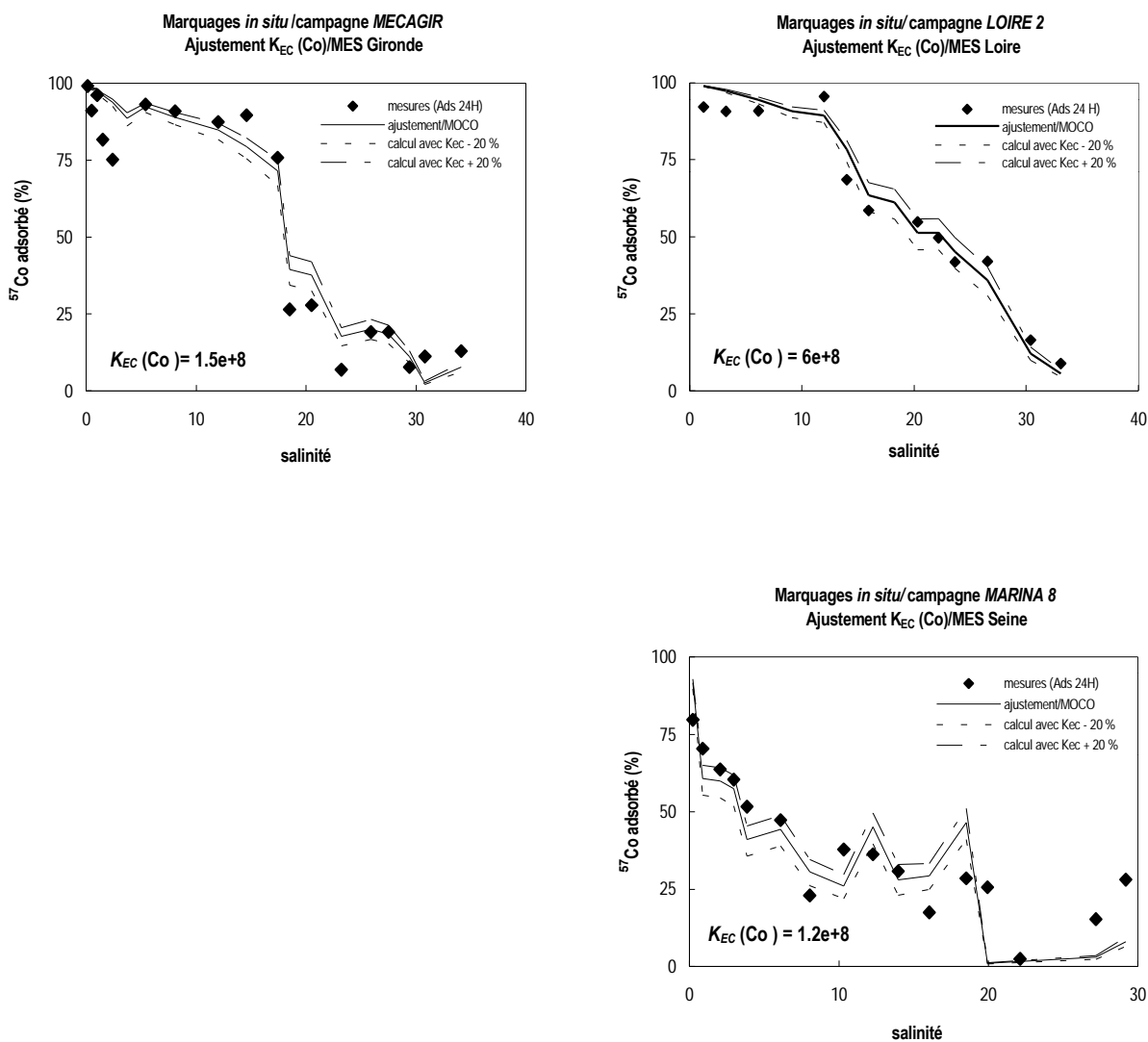


Tableau VII.24. Constantes de complexation intrinsèques de surface des particules des estuaires étudiés vis-à-vis de Co évaluées à partir des expériences de marquage réalisées en laboratoire

	Seine		Rhône		Gironde		Loire				
	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$			
FF 22	-0.16	4.33									
FF 16	0.21	4.51	Sed 1	1.71	5.76	CdV 1	-1.02	4.43	FF 5	-2.25	5.18
FF 10	1.30	5.69	Sed 4	2.16	5.94	CdV 2	-1.09	6.31	FF 4	-0.87	5.32
FF 6	0.67	5.54	Sed 9	2.70	5.80	CdV 3	-1.41	5.91	FF 1	-1.26	5.18
FF 3	0.21	4.98	Mes 4a	0.74	6.10	CdV 6	-0.90	5.84			
FF 1	0.17	5.12	Mes 4b	-1.59	5.32	CdV 20	-0.58	6.38	CdV	-2.67	4.28
FF 1088	0.22	5.17									
Moy	0.38	5.05	Moy	1.83*	5.90	Moy	-1.00	5.77	Moy	-1.76	4.99
Min	-0.16	4.33	Min	0.74*	5.76	Min	-1.41	4.43	Min	-2.67	4.28
Max	1.30	5.69	Max	2.70*	6.10	Max	-0.58	6.38	Max	-0.87	5.32
n	7	7	n	4*	4	n	5	5	n	4	4

*grandeurs calculées sans tenir compte de l'échantillon 4b

Tableau VII.25. Constantes de complexation intrinsèques de surface des particules des estuaires de la Seine et de la Gironde vis-à-vis des ions Ca et Mg évaluées à partir des expériences des expériences de marquage réalisées à l'occasion des campagnes MARINA 8 et MECAGIR. R représente le rapport de sélectivité Co/(Ca, Mg)

		Ca, Mg		Co		R	
		$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$	$\log K_{CS}$	$\log K_{CS}'$		
SEINE	Echantillons d'eau in situ	param moy	-2.70	2.10	0.35	5.15	1119
		param min	-3.40	2.32	-0.16	4.56	1730
		param max	-1.30	2.50	1.30	5.10	399
GIRONDE	Echantillons d'eau in situ	param moy	-4.40	2.02	-1.00	5.42	2500
		param min	-5.40	2.18	-1.41	6.17	9726
		param max	-3.40	2.70	-0.58	5.52	658
	Suspensions préparées [MES] = 200 mg.L ⁻¹	CdV 1	-3.22	3.05	-1.02	5.25	159
		CdV 6	-3.10	3.09	-0.90	5.29	157

Tableau VII.26. Constantes d'échange moyennes de surface des particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire vis-à-vis de Co déterminées à partir des données d'adsorption en ⁵⁷Co obtenues lors des campagnes MARINA 8, MECAGIR et LOIRE 2

	CEC moyenne (mol.g ⁻¹)	K _{EC} (Co) moyenne (L.mol ⁻¹)	log K _{EC} (Co) moyen	CEC.K _{EC} (Co) moyenne (L.kg ⁻¹)
Seine	1.64e-4	1.2e+8	8.08	1.97e+7
Gironde	3.41e-4	1.5e+8	8.18	5.12e+7
Loire	3.00e-4	6.0e+8	8.78	1.80e+8

rhodaniennes (chapitre X). Pour les mêmes raisons, les valeurs moyennes, minimales et maximales intrinsèques K_{CS} (Ca, Mg) traduisant la capacité des particules rhodaniennes à complexer les espèces Ca et Mg n'ont pas pu être évaluées. Lors des simulations, celles-ci seront prises égales aux grandeurs moyennes, minimales et maximales déterminées pour les particules de l'estuaire de la Seine qui présentent un comportement acido-basique analogue aux particules rhodaniennes et la réactivité globale vis-à-vis de Co la plus proche (tableau VII.24).

En ce qui concerne les constantes de stabilité des complexes monodentates de Co, les valeurs relatives aux particules de Loire et de Gironde sont très proches et traduisent une affinité intermédiaire à celle des oxy-hydroxydes métalliques et de la kaolinite (tableaux VII.27), ce qui laisse supposer une réactivité globale de ces substrats majoritairement imprimée par les phases minérales. Celles mesurées pour les matériels de Seine et du Rhône sont largement supérieures, les échantillons rhodaniens présentant en moyenne une affinité 20 fois plus importante que les particules de Seine. Les $\log K_{CS}$ (Co) rhodaniens apparaissent proches des valeurs rapportées pour les substances humiques. Quant aux $\log K_{CS}$ (Co) mesurés dans l'estuaire de la Seine, ils se situent entre les valeurs attribuées aux monophases minérales et aux substances organiques, ce qui montre une contribution moins exclusive de la matière organique dans l'adsorption globale de Co sur les particules de ce site.

Globalement, les échantillons estuariens étudiés ne montrent pas d'affinité significativement différente vis-à-vis de Cd ou de Co (figure VII.48). Par conséquent, les pourcentages adsorbés systématiquement plus importants du ^{57}Co par rapport à ceux du ^{109}Cd observés pour tout le gradient salin ne doivent être interprétés en terme d'affinité des métaux pour les particules estuariennes (figure VII.49). Ces résultats sont avant tout à relier au rôle négligeable des chlorures sur la partition du radiocobalt alors qu'ils jouent un rôle important dans l'adsorption de Cd. De même, il semble qu'on ne puisse donc pas avancer une différence de réactivité entre le cobalt et le cadmium pour expliquer les différences de distribution du ^{109}Cd et du ^{57}Co observées le long du gradient salin durant les campagnes *MECAGIR* et *LOIRE 2*, particulièrement marquées aux fortes turbidités. Il faut donc envisager l'hypothèse de l'existence d'autres phénomènes que les seuls

processus de complexation de surface tels que des processus de précipitation par exemple pour expliquer la partition du ^{57}Co .

Les ions alcalino-terreux présentent une affinité plus faible vis-à-vis des sites de complexation que celles présentées par les ions cobalt et cadmium en accord avec le caractère hydrolysable plus prononcé de ces deux éléments de transition. Ainsi, si l'on excepte les rapports de sélectivité R obtenus dans l'estuaire de la Gironde et de la Seine en utilisant les paramètres de sorption moyens et minimaux déterminés à partir des échantillons de crème de vase et des fractions fines dont nous disposons, les constantes K_{CS} (Co) apparaissent en moyenne 325 à 750 fois plus élevées que les constantes K_{CS} (Ca, Mg), ce qui correspond à des $\log K_{Ca, Mg}^{Co}$ égaux respectivement à 2,51 et 2,87 selon l'estuaire. Ces rapports de sélectivité sont assez proches des $\log K_{Ca, Mg}^{Co}$ variant de 0,94 à 2,05 observés pour les substances humiques issues de sols ou des milieux lacustres (Schnitzer et Hansen, 1970 ; Mantoura *et al.*, 1978). Les $\log K_{Ca, Mg}^{Co}$ déterminés dans cette étude sont plus élevés de 2 unités que le $\log K_{Ca}^{Co}$ obtenu pour la calcite pure par

Figure VII.48. Corrélation entre les $\log K_{CS}$ (int) de Co et de Cd déterminées pour les différents matériels estuariens étudiés

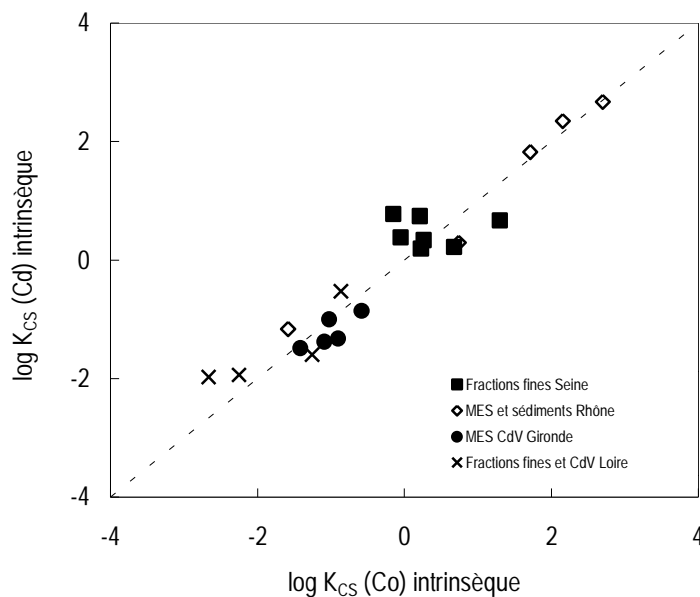
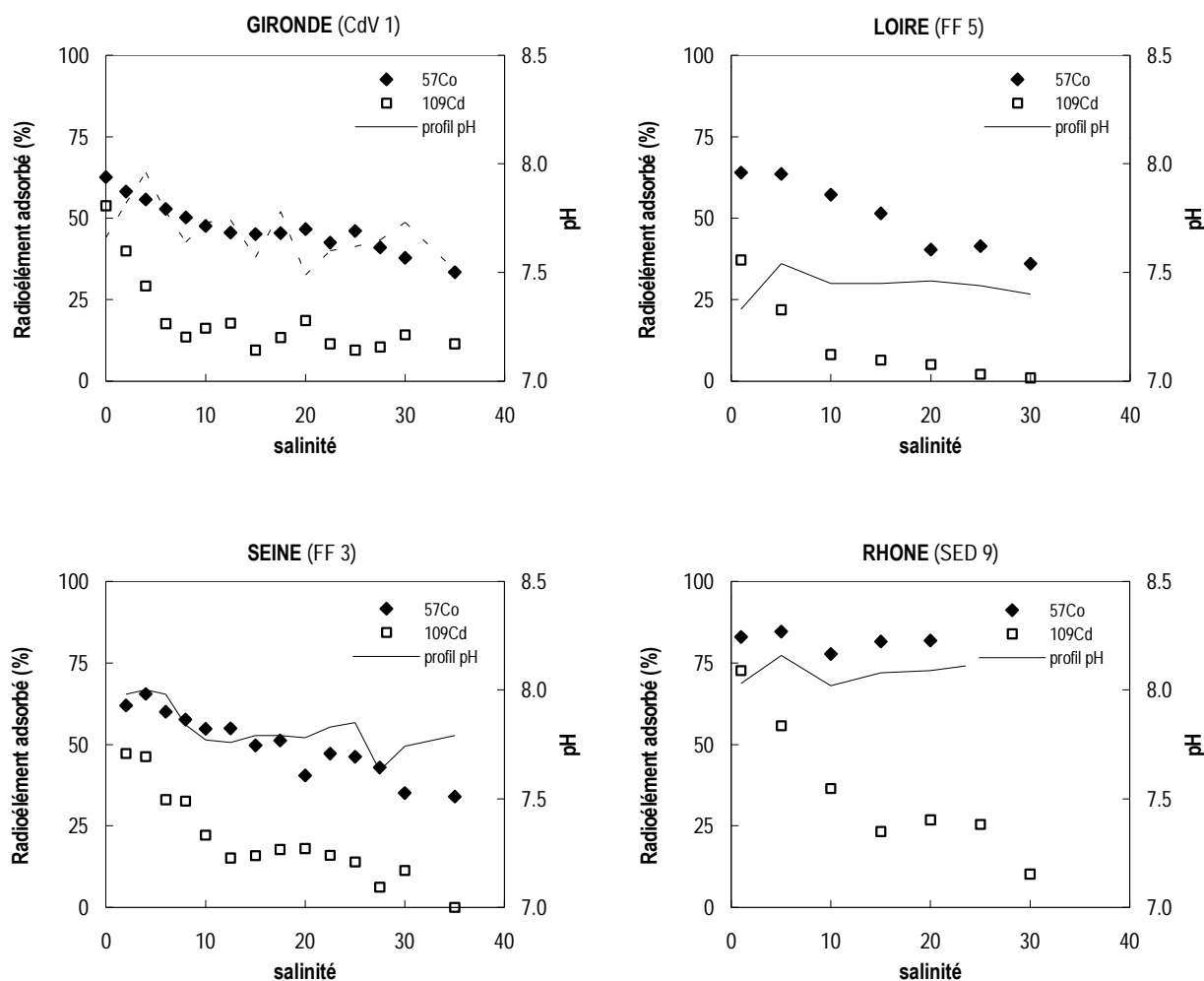


Figure VII.49. Comparaison des données d'adsorption du ^{57}Co et du ^{109}Cd observées en fonction du gradient de salinité pour des suspensions préparées à partir d'échantillons issus des différents estuaires étudiés (suspensions 200 mg.L^{-1} ; milieu NaCl ; adsorption pendant 24 heures)



Zachara *et al.* (1991), ce qui confirme le rôle important des autres phases géochimiques des particules dans l'adsorption du Co comparé à celui de la phase carbonatée. Les rapports R particulièrement élevés associés aux paramètres de sorption minimaux traduisent le fait qu'il n'est pas nécessaire d'introduire de processus de compétition par les ions Ca, Mg pour reproduire les données d'adsorption du ^{57}Co lorsque les paramètres minimaux de sorption de Co sont utilisés par la phase particulaire. Ceci se retrouve lors de la simulation

des profils de cobalt dans l'estuaire de la Seine. Les partitions dissous/particulaire de Co mesurées dans l'estuaire sont plutôt bien reproduites lorsque le modèle de complexation de surface "simple" est utilisé dans cette configuration (cf. chapitre X).

Tableaux VII.27. Comparaison des constantes de complexation de Co et Ca, Mg déterminées dans le cadre de cette étude avec les constantes issues de la littérature

	PARTICULES NATURELLES				MONOPHASES MINÉRALES ET ORGANIQUES			
	Origine	log K_{CS} (Co)	log K_{CS}^* (Co)	Références	Nature	log K_{CS} (Co)	log K_{CS}^* (Co)	Références
Estuaires	Loire	-2.25	5.18	cette étude	Ferrihydrite (FeOH)	-0.46		Dzombak et Morel, 1990
	Gironde	-1.02	5.77	"	Alumine (AlOH)	-1.96		Benyahya (1996)
	Seine	0.35	5.08	"	Silice (SiOH)	-6.31		"
	Rhône	1.71	5.9	"	Kaolinite (AlOH)	-1.86		"
					(SiOH)	-3.2		"
	Lena		7.17*	Sioud (1994)	AF/sol	6.6** (6.0, 1.0)		Malcolm et al., 1970
SH/milieu lacustre					4.8** (8.0, 0.02)		Mantoura et al., 1978	

	PARTICULES NATURELLES				MONOPHASES MINÉRALES ET ORGANIQUES			
	Origine	log K_{CS} (Ca, Mg)	log K_{CS}^* (Ca, Mg)	Références	Nature	log K_{CS} (Ca)	log K_{CS} (Mg)	Références
Estuaires	Loire			cette étude	Ferrihydrite (FeOH)	4.96		Dzombak et Morel, 1990
	Gironde	-3.40 à -5.40	2.02 à 2.70	"	Alumine (AlOH)			
	Seine	-1.30 à -3.40	2.10 à 2.50	"	Silice (SiOH)			
	Rhône			"	Kaolinite (AlOH)			
					(SiOH)			
	Lena		5.00*	Sioud (1994)	AF/tourbe (COOH)	1.97 à 3.39		Tipping et Hurley, 1992
(PhOH)					6.03 à 8.76		"	
AF/sol					3.35** (5.0, 0.01)	2.15** (5.0, 0.01)	Schnitzer et Hansen, 1970	
SH/milieu lacustre					3.83** (8.0, 0.02)	3.67** (5.0, 0.02)	Mantoura et al., 1978	
SH/milieu marin	3.86** (8.0, 0.02)	3.73** (5.0, 0.02)	"					

* en supposant que la constante déterminée par Sioud rend réellement compte des phénomènes de complexation par les sites de complexation SOH, XH et/ou YH des MES

**valeurs logarithmiques renvoyant à des constantes apparentes ; les conditions physico-chimiques de détermination à ces grandeurs sont données entre parenthèses :

log K_{CS} (pH, force ionique)

En ce qui concerne les constantes d'échange K_{EC} (Co) intrinsèques déterminées, elles sont voisines à celles évaluées par Sioud (1994). En effet, elles conduisent à une réactivité globale moyenne des matières estuariennes proche des réactivités globales vis-à-vis de Co mesurées par Sioud dans l'estuaire du Changjiang (10^7 L.kg⁻¹), de l'Ebre (10^6 à 10^8 L.kg⁻¹) ou encore du Rhône (de 10^6 à 10^7 L.kg⁻¹) en fonction des conditions saisonnières

rencontrées et du lieu de prélèvement des échantillons dans l'estuaire. Selon les estuaires, celles-ci sont en moyenne de 1200 à 6000 fois plus élevées que la constante moyenne K_{EC} (Ca, Mg) régissant la sorption des ions alcalino-terreux *via* les sites d'échange, ce qui tend à indiquer dans l'hypothèse où le modèle d'échange d'ion puisse réellement s'appliquer à la description du comportement du cobalt en estuaire, que les sites d'échange des particules estuariennes montrent une sélectivité plus importante pour Co^{2+} que pour Ca^{2+} et Mg^{2+} . Par ailleurs, on peut noter que les constantes $K_{CS'}$ (Ca, Mg) évaluées dans les estuaires de la Seine et de la Gironde sont 100 à 1000 fois inférieures à la constante moyenne K_{EC} (Ca, Mg). Ceci confirme la plus grande affinité des ions alcalino-terreux pour les sites d'échange des particules que pour les sites de complexation. On retrouve ici la préférence de ces espèces cationiques à former des liaisons de nature ionique plutôt qu'à donner des complexes de sphère interne.

VII.3.4.4. Cas du césium

Le chapitre II nous a permis d'établir que la matière organique et les argiles constituent les phases géochimiques majoritairement impliquées dans la sorption du césium sur les particules naturelles. Parmi les phases argileuses qui entrent dans la composition des matériels des estuaires étudiés, les smectites apparaissent comme la phase la plus réactive en terme de capacité d'échange offerte aux espèces cationiques en solution (tableau VII.28). Cela dit, en terme de réactivité spécifique vis-à-vis du césium, l'illite constitue une fraction argileuse particulièrement propice à favoriser la sorption de cet élément en raison de la présence des cations interfoliaires K^+ . C'est cette phase qui est la plus souvent avancée pour être responsable de la fixation irréversible d'une partie du césium à la surface des particules naturelles (cf. chapitre II). Evans *et al.* (1983) ont étudié la faculté de différentes espèces cationiques monovalentes et divalentes à extraire le ^{137}Cs à partir des sédiments naturels. Ces derniers ont établi une séquence analogue à celle décrite pour l'illite dans laquelle les ions apparaissent les espèces les plus favorables à déplacer le césium. césium : $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Cs}^+ = \text{K}^+ \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ = \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$. Selon Evans *et al.* (1983), une des raisons permettant d'expliquer la forte capacité des ions K^+ et NH_4^+ à déplacer les ions Cs^+ tiendrait à la similitude des rayons hydratés de ces trois espèces (tableau VII.29). Dans leurs travaux concernant la modélisation de la sorption du césium

Tableau VII.28. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) des principaux minéraux argileux entrant dans la composition des particules naturelles

Argile	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)			CEC (mEq.100g ⁻¹)	Vitesse d'échange	Références
	interne	externe	totale			
kaolinite			10 - 100	15	instantanée	Mahler, 1985 Morel, 1996
	0	10 - 30	10 - 30	5 - 15		
illites			100 - 200	10 - 50	faible	Mahler, 1985 Morel, 1996
	20 - 50	80 - 120	100 - 175	10 - 40		
smectites	600 - 700	80	700 - 800	80 - 150		Morel, 1996
montmorillonite			600 - 800	70 - 150	moyenne	Mahler, 1985
chlorites		100 - 175	100 - 175	10 - 40		Morel, 1996
vermiculite	700	40 - 70	760	100 - 150		Morel, 1996

sur une illite naturelle, Poinssot *et al.* (1999) ont déterminé une valeur $\log K_{Na}^K = 2,25$ montrant une affinité des ions potassium pour les sites d'échange pratiquement 200 fois plus grande que celle des ions sodium. Brower *et al.* (1983) proposaient une valeur à peu près identique ($\log K_{Na}^K = 1,9$) établissant déjà une réactivité plus importante des sites d'échange de cette argile en faveur des ions K⁺.

Sur la base de ces différentes conclusions, nous avons entrepris de simuler le comportement du césium en milieu estuarien selon une approche similaire à celle décrite par Sioud (1994), c'est-à-dire une réaction d'échange ionique du césium fixé à la surface des particules avec les ions de l'eau de mer K⁺ (voir paragraphe IX.3) Les sites actifs de surface considérés correspondent aux quantités de sites globaux d'échange $\equiv N$ déterminées pour les particules de chaque estuaire. On peut noter que les capacités d'échange cationique mesurées pour les échantillons traités dans ce travail s'inscrivent dans la gamme de sites habituellement rapportée pour les illites naturelles (cf. tableaux VII.9 et VII.28). Nous avons montré toutefois que les CEC mesurées

Tableau VII.29. Comparaison des rayons ioniques hydratés de différents cations monovalents et divalents (d'après Evans et al., 1983)

	Rayon ionique hydraté (angströms)
Cs⁺	2.35
NH₄⁺	2.45
K⁺	2.5
Na⁺	3.6
Ca²⁺	6.1
Mg²⁺	6.86

expérimentalement ne reflètent pas uniquement les sites liés aux aluminosilicates, mais qu'elles incluent également les sites carboxyliques associés à la phase organique qui se trouvent à l'état déprotoné dans les conditions de force ionique et de pH rencontrées en zone d'estuaire. Il est donc vraisemblable que les sites $\equiv\text{COO}^-$ participent également aux échanges Cs^+/K^+ au cours du transit estuarien. Ceci est particulièrement valable pour les échanges se déroulant dans les estuaires de la Seine et du Rhône dont les particules en suspension présentent une concentration abondante de sites carboxyliques à leur surface.

La détermination des constantes K_{EC} (Cs) rendant compte de l'affinité du césium pour les sites d'échange des particules naturelles a été réalisée à partir des profils d'adsorption $^{134}\text{Cs} = f(\text{salinité})$ obtenus à partir des marquages *quasi in situ* effectués au cours des campagnes menées dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. Aucune campagne n'a été réalisée dans l'estuaire du Rhône. Par conséquent, l'affinité de Cs à l'égard des particules rhodaniennes n'a pas pu être évaluée. Dans la suite de ce travail, celle-ci est considérée égale à l'affinité du césium pour les particules de Seine dans la mesure où celles-ci présentent des CEC du même ordre que les premières.

L'ajustement de ces données à l'aide du modèle MOCO utilisé en mode d'échange d'ions simple a conduit aux grandeurs moyennes rassemblées au tableau VII.30. Les sites d'échange des matières en suspension sont pris égaux aux capacités d'échange moyennes déterminées en laboratoire (cf. tableau VII.9). Quant à la constante d'échange K_{EC} (K), elle

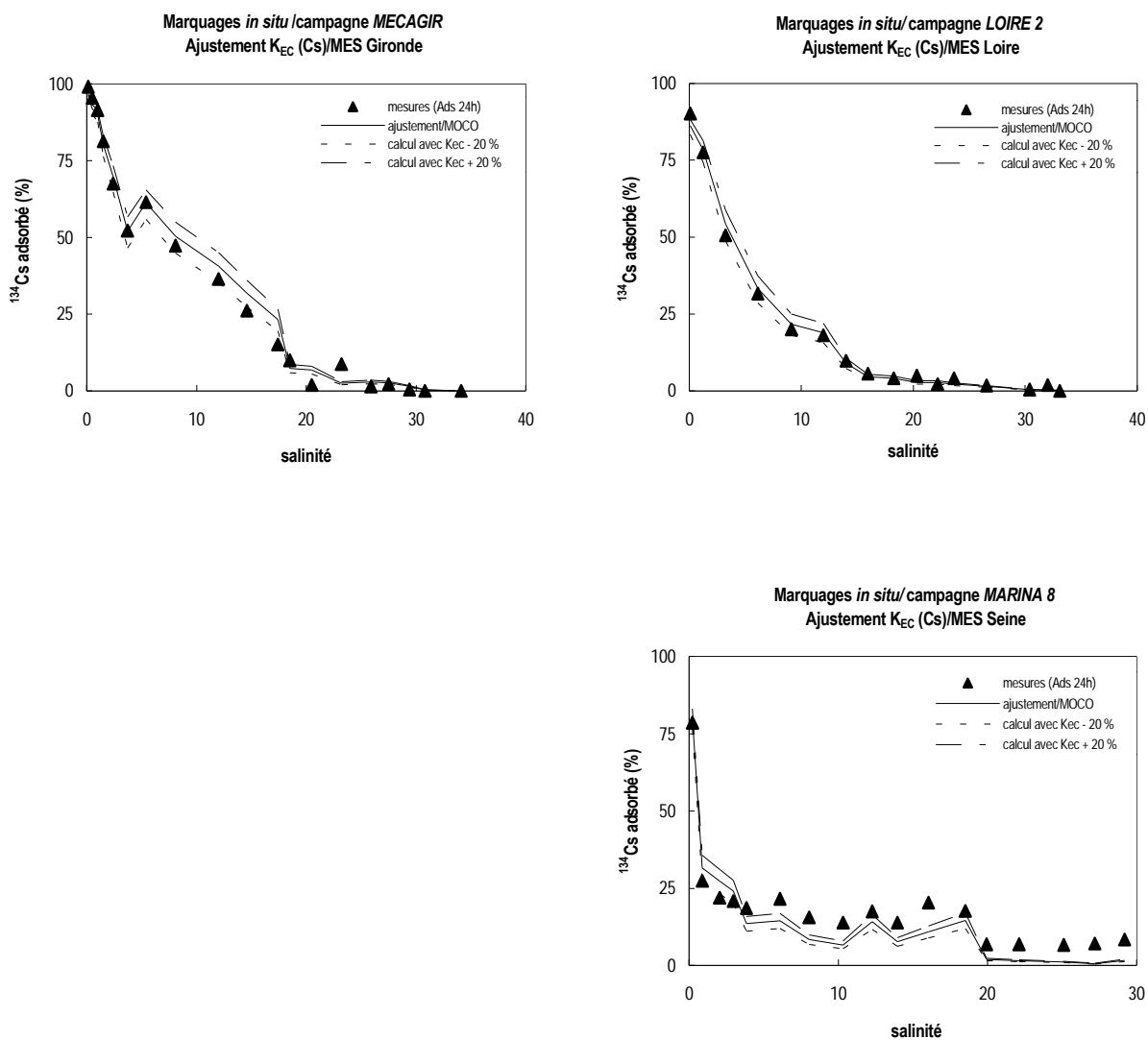
est fixée égale à la valeur de 10^4 L.mol^{-1} calculée à partir de la moyenne des grandeurs évaluées par Sioud (1994) dans les estuaires du Rhône, de l'Ebre, de la Lena et du Changjiang. Dans une telle approche de modélisation, les matières de suspension sont supposées présenter des constantes d'affinité K_{EC} (K) et K_{EC} (Cs) constantes tout le long de la zone de mélange des eaux douces et des eaux marines. Le long temps de résidence des particules au sein des estuaires macrotidaux, de même que les processus de sédimentation/remise en suspension perpétuels du stock particulaire dans ces zones favorise l'homogénéisation des particules dans l'espace et dans le temps. Et par là même de leurs propriétés de surface et de leur réactivité. Cette hypothèse peut donc être postulée pour les MES des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde. Rappelons à ce propos que nous avons effectivement pu établir l'homogénéité de la réactivité globale des fractions fines sédimentaires prélevées le long des estuaires de la Seine et de Loire vis-à-vis de Cd et de Co.

Tableau VII.30. Constantes d'échange moyennes de surface des particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire vis-à-vis de Cs déterminées à partir des données d'adsorption du ^{134}Cs obtenues lors des campagnes MARINA 8, MECAGIR et LOIRE 2

	CEC moyenne (mol.g^{-1})	K_{EC} (Cs) moyenne (L.mol^{-1})	log K_{EC} (Cs) moyen	CEC. K_{EC} (Cs) moyenne (L.kg^{-1})
Seine	1.64e-4	4.00e+5	5.60	6.56e+4
Gironde	3.41e-4	3.00e+5	5.48	1.02e+5
Loire	3.00e-4	2.75e+5	5.44	8.25e+4

Les résultats indiqués à la figure VII.50 attestent de la qualité des ajustements réalisés. Les valeurs K_{EC} (Cs) évaluées permettent de reproduire à $\pm 20\%$ près les pourcentages particuliers de ^{134}Cs pour toute la gamme de salinité. Les constantes K_{EC} (Cs) mesurées pour les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde apparaissent de 28 à 40 fois supérieures à la constante moyenne K_{EC} (K). Ces grandeurs conduisent à un coefficient de sélectivité R à peu près constant d'un estuaire à l'autre, égal à 1,5. Par son approche, Sioud (1994) obtient des rapports de sélectivité plus forts variant entre 2,5

Figure VII.50. Ajustement des constantes d'échange intrinsèques de surface K_{EC} (int) des particules des estuaires de la Gironde, de la Loire et de la Seine vis-à-vis de Cs en traitant la décroissance des pourcentages de ^{134}Cs adsorbés le long du gradient salin comme étant due à un échange compétitif Cs/K via les sites échangeurs de cations



(cas de l'estuaire de l'Ebre) et 9,3 (cas de l'estuaire du Changjiang). Il apparente cette dernière valeur aux coefficients de sélectivité rapportés pour une montmorillonite et qui varient de 10,8 à 18,3. Le rapport de sélectivité associé aux particules des estuaires macrotidaux majeurs français est très faible en comparaison de celui rapporté par Poinssot *et al.* (1999) relativement à l'illite étudié par ces derniers ($\log K_K^{Cs} = 4,7$), ce qui atteste d'une moindre affinité très nette du Cs pour une illite en présence d'autres phases argileuses et d'autres phases minérales et organiques que pour une illite pure.

Par ailleurs, les valeurs des constantes K_{EC} (Cs) déterminées dans ce travail indiquent que les particules estuariennes étudiées présentent une affinité plus importante à l'égard du Cs que pour les ions alcalino-terreux Ca et Mg, ce qui semble en accord avec la taille des rayons ioniques hydratés de ces éléments. En revanche, il est plus surprenant de constater une capacité plus grande des particules à fixer le Co par réaction d'échange qu'à sorber Cs si l'on s'en tient à la taille des rayons ioniques hydratées. Là encore, les travaux de Evans *et al.* (1983) permettent d'avancer un élément de réponse si l'on considère, non plus l'illite, mais la kaolinite comme étant la phase argileuse majoritairement responsable des échanges Co/Ca, Mg. Ces auteurs en effet rapportent une séquence qui montre que les ions alcalino-terreux déplacent beaucoup plus facilement le césium 137 fixé sur la kaolinite que les ions Cs^+ eux-mêmes. Cela revient à dire que les espèces Ca et Mg s'adsorbent beaucoup plus aisément à la surface de la kaolinite que sur une illite et qu'ils présentent une affinité beaucoup plus élevée pour cette argile que les ions Cs^+ . Compte tenu de la similitude des rayons hydratés des ions Co^{2+} et des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , on peut envisager une affinité analogue du cobalt pour les sites d'échange de la kaolinite et donc postuler indirectement une plus grande affinité du cobalt pour la kaolinite que pour l'illite.

VII.4. Conclusion

Les particules naturelles constituent des solides complexes dont il n'est pas aisé de déterminer les propriétés de surface et notamment les capacités à sorber les métaux traces et les radionucléides. Cependant nous avons montré au cours de ce chapitre qu'il est possible de procéder à une juste estimation de leurs caractéristiques acido-basiques et de

sorption "globales" en mettant en œuvre un certain nombre d'approches expérimentales, le plus souvent utilisées pour caractériser des systèmes solides beaucoup plus simples comme des monophasés minéraux (oxydes métalliques, kaolinite, ...) ou organiques (acides humiques et fulviques, ...).

Ainsi, la surface spécifique et la capacité d'échange cationique des particules des différents estuaires ont été respectivement déterminées selon la méthode d'adsorption BET/N₂ largement décrite dans la littérature et un échange sodium/ammonium réalisé à pH fixe, technique couramment employée dans l'étude des sols. Par ailleurs, nous avons montré que la réalisation de titrages potentiométriques à partir de suspensions préalablement décarbonatées et préparées dans un milieu de force ionique donnée ainsi que le recours au code de calcul FITEQL permet de modéliser le comportement acido-basique global des particules naturelles étudiées en considérant un type moyen de sites tantôt amphotères (cas des estuaires de la Gironde et de la Loire), tantôt non amphotères à leur surface (cas des estuaires de la Seine et du Rhône). L'ajustement des données expérimentales des titrages potentiométriques a permis d'évaluer la concentration moyenne en sites de surface et les constantes d'acidité "globales" intrinsèques de surface associées. Celles-ci ont été exploitées selon le modèle de la couche diffuse. Enfin, la réalisation d'expériences d'incubation en laboratoire et/ou dans des conditions quasi *in situ* lors des campagnes de terrain basées sur l'utilisation des analogues radioactifs des éléments étudiés (¹⁰⁹Cd, ⁵⁷Co, ¹³⁴Cs) nous a permis de déterminer les constantes intrinsèques de complexation ou d'échange régissant l'affinité des particules vis-à-vis de Cd, Co et Cs selon les différents processus de sorption dans lesquels ils sont impliqués en milieu estuarien.

Les différences et les similitudes des propriétés de surface qui ont pu ainsi être caractérisées sont à rapprocher de la composition géochimique des substrats des quatre estuaires. Ainsi, nous avons montré le rôle prépondérant de la matière organique au niveau des particules des estuaires de la Seine et du Rhône. Grâce aux mesures potentiométriques effectuées sur des suspensions ayant préalablement subi des extractions de certaines phases géochimiques majeures (oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, matière organique), nous avons pu établir que c'est avant tout la nature très argileuse des particules de la Gironde et de la Loire qui différencient leurs propriétés acido-basiques de surface de celles observées

pour l'estuaire de la Seine. Bien que nous n'ayons pas pu le démontrer en éliminant de manière sélective la phase argileuse, il apparaît au vu des résultats expérimentaux et à l'observation des caractéristiques géochimiques moyennes des divers substrats que la différence de composition de la phase argileuse des particules du Rhône permet d'expliquer leur similitude de comportement avec les particules de la Seine, bien que les particules du Rhône soient moins riches en MOP que ces dernières. Elle permet également d'expliquer leur différence de comportement avec les particules de la Loire, bien que celles-ci présentent approximativement les mêmes teneurs en MOP et en argiles.

L'ensemble des paramètres de surface évalués au cours de ce chapitre sera utilisé pour effectuer les simulations des distributions dissous/particulaire de Cd, Co et Cs mesurées lors des différentes campagnes de terrain réalisées dans les estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône. Compte tenu de la précision des méthodes de détermination des différents paramètres de sorption, de la façon dont ils ont été déterminés (approche globale), mais aussi d'une certaine variabilité des grandeurs de surface qui a été observée pour les particules d'un même estuaire, les simulations seront réalisées en utilisant un jeu de valeurs moyennes, minimales et maximales afin de tenir de cette variabilité naturelle des particules le long du gradient salin et d'examiner la sensibilité du modèle MOCO à ces différents paramètres.

- CHAPITRE VIII -

**CARACTERISTIQUES DES PROCESSUS DE
SORPTION DES ELEMENTS ETUDIES**

Dans les milieux estuariens, la distribution des métaux traces et des radionucléides est intimement liée aux processus d'échange dissous/particulaire qui interviennent dans la colonne d'eau. Elle dépend également des caractéristiques de la phase dissoute qui contrôlent ces processus et de la réactivité des particules en suspension vis-à-vis des éléments traces. Au cours du chapitre précédent, nous avons évalué les propriétés de surface permettant de rendre compte de la réactivité des substrats des estuaires majeurs français vis-à-vis du cadmium, du cobalt et du césium et montré l'importance des principales phases géochimiques sur cette réactivité. Les expériences de marquage réalisées en laboratoire nous ont permis de déterminer les capacités de rétention des particules naturelles vis-à-vis de ces éléments (cf. chapitre VII.3.4). Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences réalisées *in situ* lors des campagnes de terrain dans le but d'étudier les processus d'adsorption/désorption qui contrôlent le devenir de Cd, Co et Cs en estuaire. Ces expériences visaient plus particulièrement à :

- ☑ préciser les aspects cinétiques et le caractère de réversibilité des processus de sorption des trois éléments ;
- ☑ examiner le rôle du gradient salin dans les distributions des radioéléments entre la phase dissoute et particulaire et leurs relations avec les variables du milieu, ce qui a déjà été en partie discuté au chapitre VII (cf. paragraphe VII.3.4) ;

- ☑ estimer l'importance de certains processus dans la partition des éléments tels que la présence des colloïdes.

Les protocoles expérimentaux et les procédures mises en œuvre pour mener à bien ces études ont été détaillés au chapitre VI. Les divers enseignements et les conclusions déduits de ces expériences permettront de bâtir et/ou de valider les hypothèses de modélisation adoptées dans ce travail. Ils seront mis à profit pour simuler les données de terrain obtenues lors des campagnes menées dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde dans diverses conditions hydrologiques et les quelques données relatives à l'estuaire du Rhône disponibles dans la littérature.

Le comportement du cadmium, du cobalt et du césium au cours du transit estuarien a été simulé au travers d'expériences de sorption/désorption basées sur l'introduction de ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs sous forme dissoute à des échantillons d'eau prélevés le long du gradient de salinité. Les expérimentations réalisées ont consisté dans un premier temps à suivre la cinétique de sorption des radioéléments sur les particules estuariennes après marquage des échantillons. Parallèlement, les principales caractéristiques physico-chimiques des échantillons ont été mesurées de façon à préciser le rôle des différentes variables environnementales sur la partition de chaque radioélément. Dans le type d'étude que nous menons, il ne convient pas seulement de connaître les aspects cinétiques de l'étape de sorption et les aspects liés au gradient des variables physico-chimiques du milieu pouvant être impliquées dans ces processus (salinité, force ionique, [MES], [ligands dissous], [cations majeurs]). Il est tout aussi primordial de pouvoir quantifier la réversibilité des processus de sorption propres à chaque élément et de caractériser la rapidité avec laquelle s'effectue cette étape. En effet, on sait que Cd, Co et Cs sont essentiellement déversés dans les eaux estuariennes sous forme particulaire. Par conséquent de l'étendue de la réversibilité de l'étape de sorption et de la vitesse à laquelle se déroulent les processus de désorption par rapport aux temps de résidence des eaux et des particules dans l'estuaire, dépend la quantité d'éléments pouvant être relargués dans la phase dissoute au cours du transit estuarien.

VIII.1. Résultats des expériences de sorption

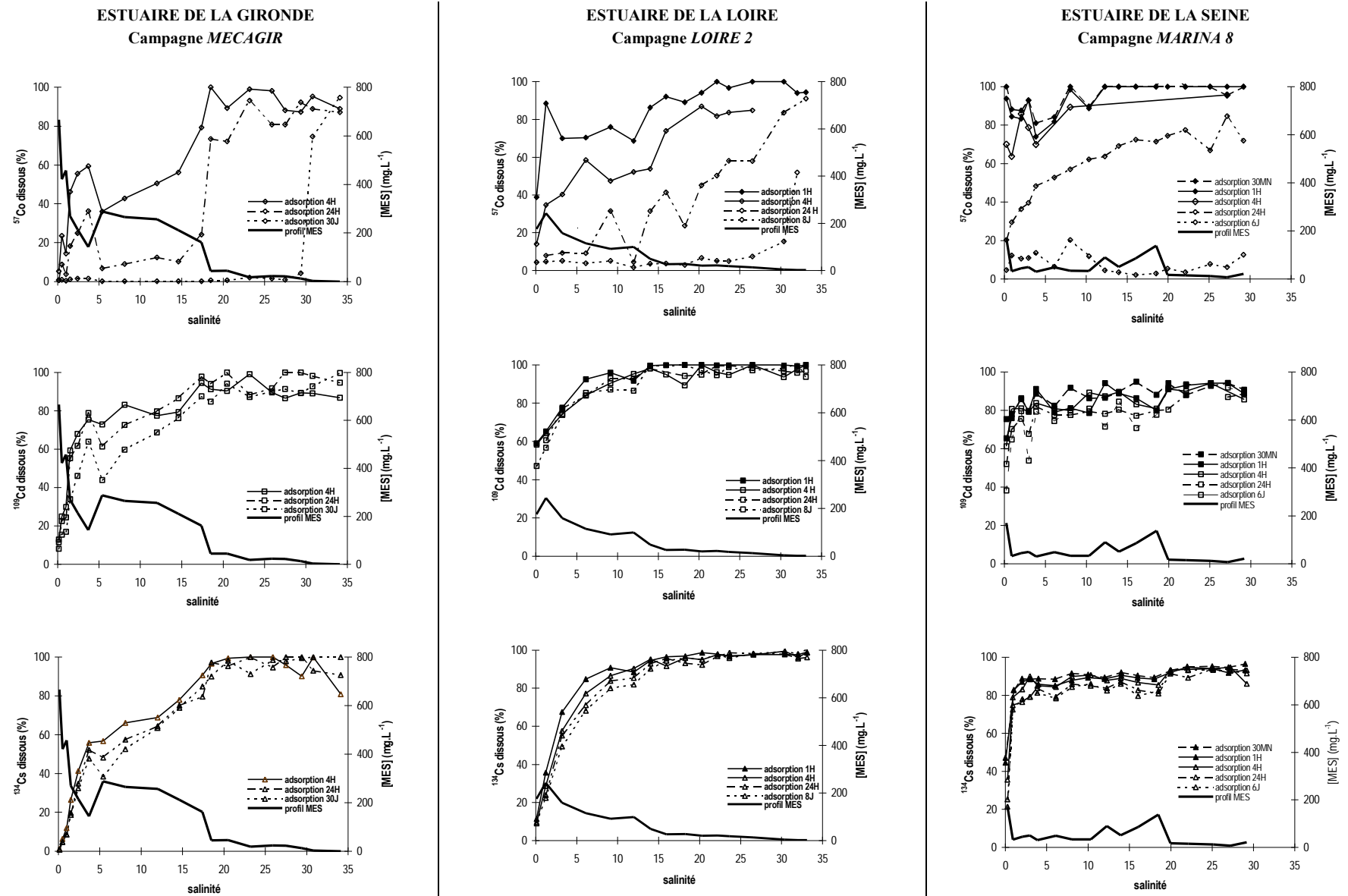
Les processus de sorption de Cd, Co et Cs ont été examinés à l'occasion des campagnes *MARINA 8* (estuaire de la Seine), *MECAGIR* (estuaire de la Gironde) et *LOIRE 2* (estuaire de la Loire). Les résultats obtenus lors de ces campagnes sont indiqués à la figure VIII.1. Les graphes présentés montrent l'évolution des pourcentages de ^{109}Cd , ^{57}Co et ^{134}Cs dissous pour différents temps de contact radionucléides/particules (de 30 minutes à 30 jours selon les campagnes) en fonction de la salinité et de la concentration variable en matières en suspension des différentes stations échantillonnées.

VIII.1.1. Rôle des variables du milieu

Pour l'ensemble des campagnes, les profils d'adsorption de ^{109}Cd et de ^{134}Cs montrent un comportement analogue (figure VIII.1). On note une augmentation des pourcentages dissous des deux radioéléments en fonction de la salinité, soulignant l'importance de ce paramètre dans la partition de Cd et Cs. Comme nous l'avons mentionné au cours du chapitre VII, dans le cas du césium, c'est l'effet compétiteur des ions majeurs K^+ pour les sites d'échange des particules qui semble majoritairement responsable. Pour Cd, hormis l'éventuelle compétition par les cations majeurs pour l'échange cationique, nous avons vu que ce phénomène était principalement à relier à la formation de chlorocomplexes cadmiés très stables en solution. L'étendue du domaine de salinité pour lequel les pourcentages dissous des deux radioéléments évoluent est variable d'un estuaire à l'autre : 0 – 5 pour la campagne *MARINA 8* ; 0 - 12 pour la campagne *LOIRE 2* ; 0 - 17 pour la campagne *MECAGIR*. Cela s'explique par la différence de concentrations en matières en suspension des échantillons collectés dans les différents estuaires à des salinités équivalentes. En effet, à salinité égale, c'est-à-dire à concentration en chlorures et en ions potassium, l'ampleur de la sorption est d'autant importante que la concentration des MES est forte. La teneur en MES des échantillons de la campagne *MARINA 8* diminue de 170 à 50 mg.L^{-1} entre 0 et 5 de salinité. Pour les campagnes *LOIRE 2* et *MECAGIR*, ce n'est qu'à partir des salinités 14 et 18,5 que les concentrations en MES présentent des valeurs analogues de 59 et 44 mg.L^{-1} .

Les profils dissous du radiocobalt montrent aussi un effet de la salinité sur la distribution de cet élément. Pour les campagnes *MECAGIR* et *LOIRE 2*, on constate une

Figure VIII.1. Marquage des échantillons prélevés lors des campagnes : évolution des pourcentages des radionucléides dissous déterminés à différents pas de temps aux différents points de salinité

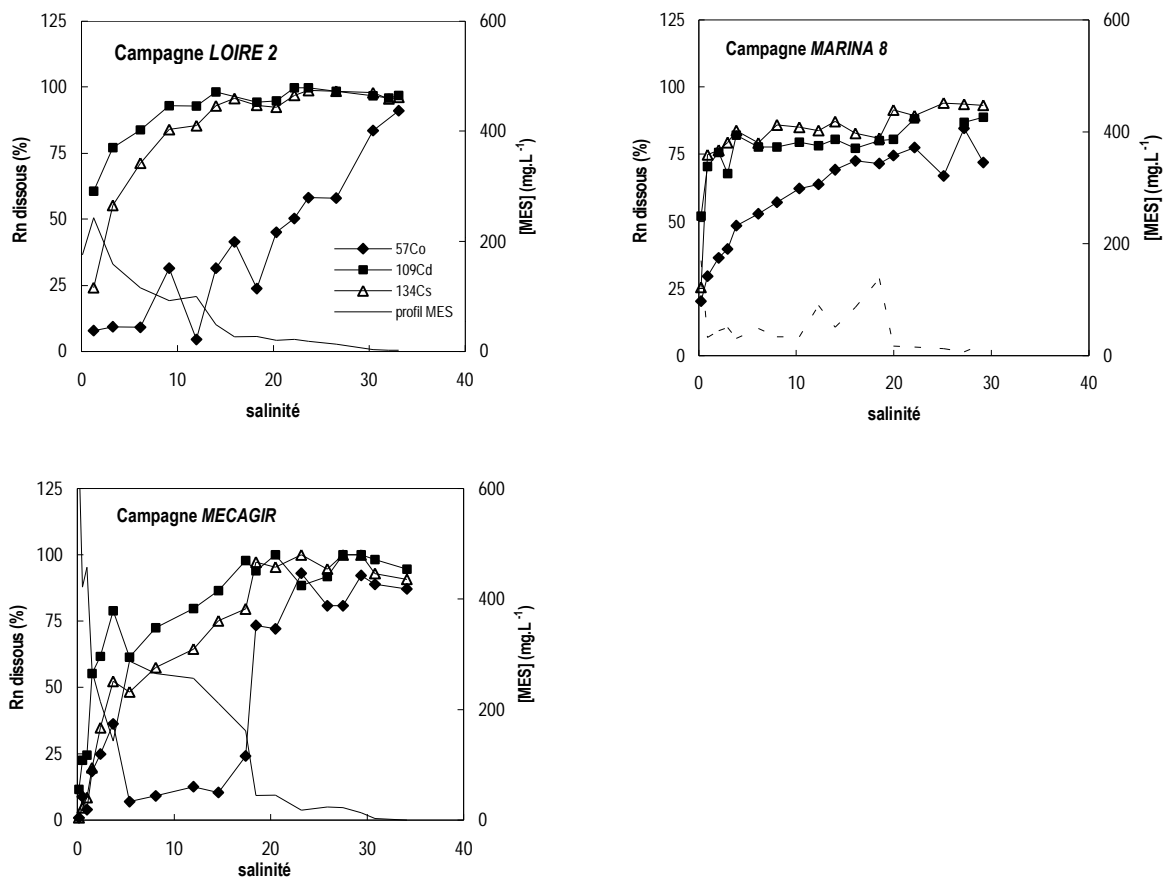


augmentation des pourcentages dissous mesurés après 4 heures de temps de contact dans les zones de salinité 0 – 5 et 0 – 10 respectivement. Une augmentation similaire est mise en évidence sur le profil dissous mesuré à 24 heures au cours de la campagne *MARINA 8*. Cette sensibilité du cobalt à la salinité est généralement attribuée non seulement à la complexation de Co par les ligands inorganiques dissous, essentiellement les sulfates, mais aussi à la compétition des cations majeurs Ca et Mg pour les sites de complexation de surface qu'à la complexation de Co par les ligands organiques dissous (Sioud, 1994). Les résultats expérimentaux qui ont été commentés en dernière partie du chapitre précédent vont dans ce sens (cf. paragraphe VII.3.4.3). Nous avons montré en effet que la seule considération de la compétition des ligands dissous ne permettait pas expliquer la partition du ^{57}Co dans un gradient de salinité naturel, ce qui s'explique essentiellement par sa beaucoup moins grande sensibilité aux chlorures que le cadmium.

Contrairement à Cd et à Cs pour lesquels la salinité constitue le facteur dominant dans la distribution dissous/particulaire, le cobalt semble fortement sensible à la charge en particules dans la colonne d'eau. Ceci apparaît clairement lorsque l'on compare sur un même graphe les profils dissous des trois radioéléments de chaque campagne mesurés à 24 heures. Le profil ^{57}Co (%) = f (salinité) observé lors de la campagne *MECAGIR* marquée par de très fortes turbidités est particulièrement intéressant (figure VIII.2). On observe une importante diminution des pourcentages dissous du radiocobalt dans la zone des salinités 5 – 18 qui correspond à la zone où les turbidités maximales sont mesurées. L'influence de ces fortes concentrations en MES se fait sentir dès 4 heures d'adsorption alors qu'elle n'apparaît de manière sensible sur le profil de ^{109}Cd qu'au terme de 30 jours d'adsorption et qu'elle passe quasiment inaperçue sur les profils de ^{134}Cs . Ce point a déjà été évoqué au cours du chapitre précédent. Nous avons montré que dans l'hypothèse d'un comportement du cobalt régi par des processus d'adsorption analogues à ceux du cadmium (complexation de surface), cette différence de comportement entre Co et Cd ne peut pas être expliquée *a priori* par une affinité plus forte du cobalt pour les particules estuariennes. On peut y voir l'absence de l'effet des chlorocomplexes qui ne défavoriserait donc pas la fixation du cobalt alors que leur formation concurrence fortement l'adsorption de Cd. On peut aussi interpréter cette différence comme la mise en évidence de l'intervention d'autres phénomènes que les seules réactions de complexation de surface dans la fixation du cobalt,

voire des processus qui concerneraient les deux éléments mais dont la cinétique serait plus lente dans le cas du cadmium (coprécipitation de surface, migration du Co sur des sites de plus grande affinité, assimilation biologique, ...). Cette dernière hypothèse est discutée plus en détail au paragraphe VIII.1.2 suivant à l'appui des résultats concernant la cinétique de sorption du cobalt et des données disponibles dans la littérature.

Figure VIII.2. Comparaison des profils d'adsorption de ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs mesurés à 24 heures au cours des campagnes LOIRE 2, MARINA 8 et MECAGIR



VIII.1.2. Cinétique de sorption

Outre les effets de la salinité et de la concentration en MES sur la distribution dissous/particulaire des radioéléments, les graphes de la figure VIII.1 mettent en évidence l'existence d'effets cinétiques plus ou moins importants sur leur sorption. Ceux-ci sont

particulièrement visibles dans le cas du cobalt. Les figures VIII.3, VIII.4 et VIII.5 présentent la cinétique de sorption des radioéléments sur les particules des estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire pour certaines des stations échantillonnées dans la zone de mélange caractérisées par une concentration en MES analogue. Les résultats montrent que la sorption de Cs n'évolue significativement pas après 24 heures, alors qu'on note une légère augmentation de K_d (ads) du cadmium entre 24 heures et une semaine, mais qui reste peu significative en terme de pourcentage d'adsorption (cf. figure VIII.1). Par contre, les cinétiques de sorption de Co sur les particules des estuaires de la Seine et de la Gironde montrent que K_d (ads) augmente significativement entre 24 heures et 7 jours de contact. Dans le cas de la campagne *LOIRE 2*, qui rappelons-le a été menée en période estivale, K_d (ads) diminue systématiquement entre 24 heures et 8 jours. Cette baisse du K_d (ads) est probablement liée à la dégradation de la matière vivante du milieu de sorption à laquelle le cobalt est beaucoup plus sensible que les deux autres éléments dans la mesure où la sorption de Co serait en partie contrôlée par l'activité biologique (Sioud, 1994 ; Pham, 1997 ; Benhyahya et Garnier, 2000). A l'observation des différents graphes, on peut conclure à une sorption des trois éléments s'effectuant en deux étapes : une première étape plus ou moins rapide qui conduit à un état de pseudo-équilibre au bout de 24 heures suivie d'une étape lente qui se poursuit pendant près d'une semaine. On peut estimer en effet que l'adsorption de Co, Cd et Cs est *quasi* complète au bout de 200 heures de contact entre les particules et les radioéléments. Les $\log K_d$ (ads) mesurés à 30 jours pour les échantillons marqués durant la campagne *MECAGIR* sont du même ordre que ceux mesurés à 6 ou 8 jours pour les échantillons des estuaires de la Seine et de la Loire.

Ces résultats sont en accord avec les différentes études réalisées sur le sujet (Nyffeler *et al.*, 1984 ; Mouchel, 1988 ; Loijens et Wollast, 1991 ; Paalman *et al.*, 1994 ; Comber *et al.*, 1995 ; Benhyahya et Garnier, 2000). Dans le cas du cadmium, cette sorption en deux phases résulterait de la réaction du métal avec deux types de sites de surface d'énergie différente, les premiers présentant une forte affinité vis-à-vis de Cd, les seconds étant beaucoup moins réactifs. Ce schéma a été envisagé par Dzombak et Morel (1990) pour décrire les données de sorption de différents métaux avec la ferrihydrite. L'existence de deux types de sites d'accessibilité différente est également évoquée par d'autres auteurs comme Comber *et al.* (1995). La première étape est alors envisagée comme une réaction

Figure VIII.3. Cinétique de sorption de ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs sur les particules de l'estuaire de la Seine à différentes salinités. Résultats obtenus suite au marquage des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne MARINA 8

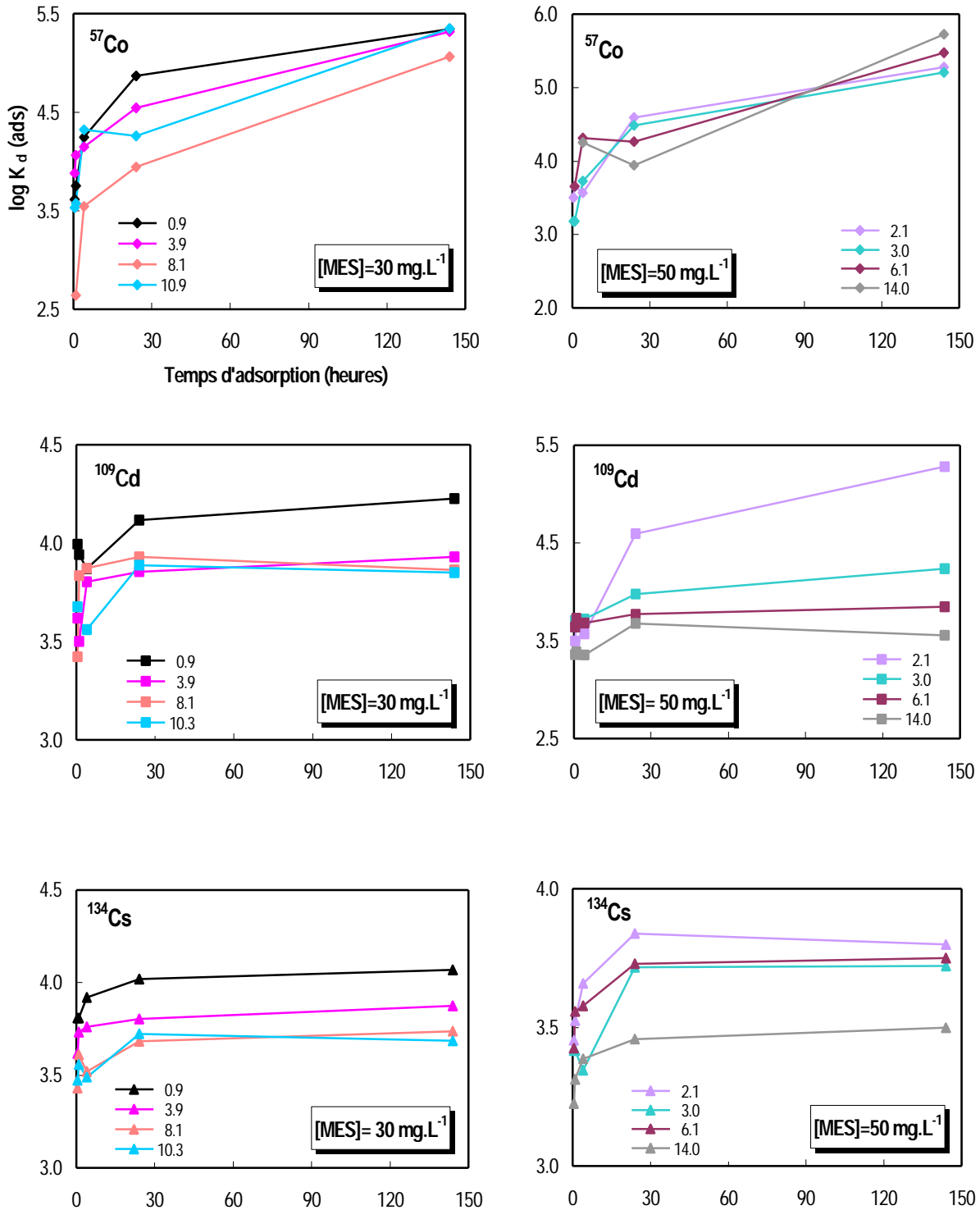


Figure VIII.4. Cinétique de sorption de ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs sur les particules de l'estuaire de la Gironde à différentes salinités. Résultats obtenus suite au marquage des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne MECAGIR

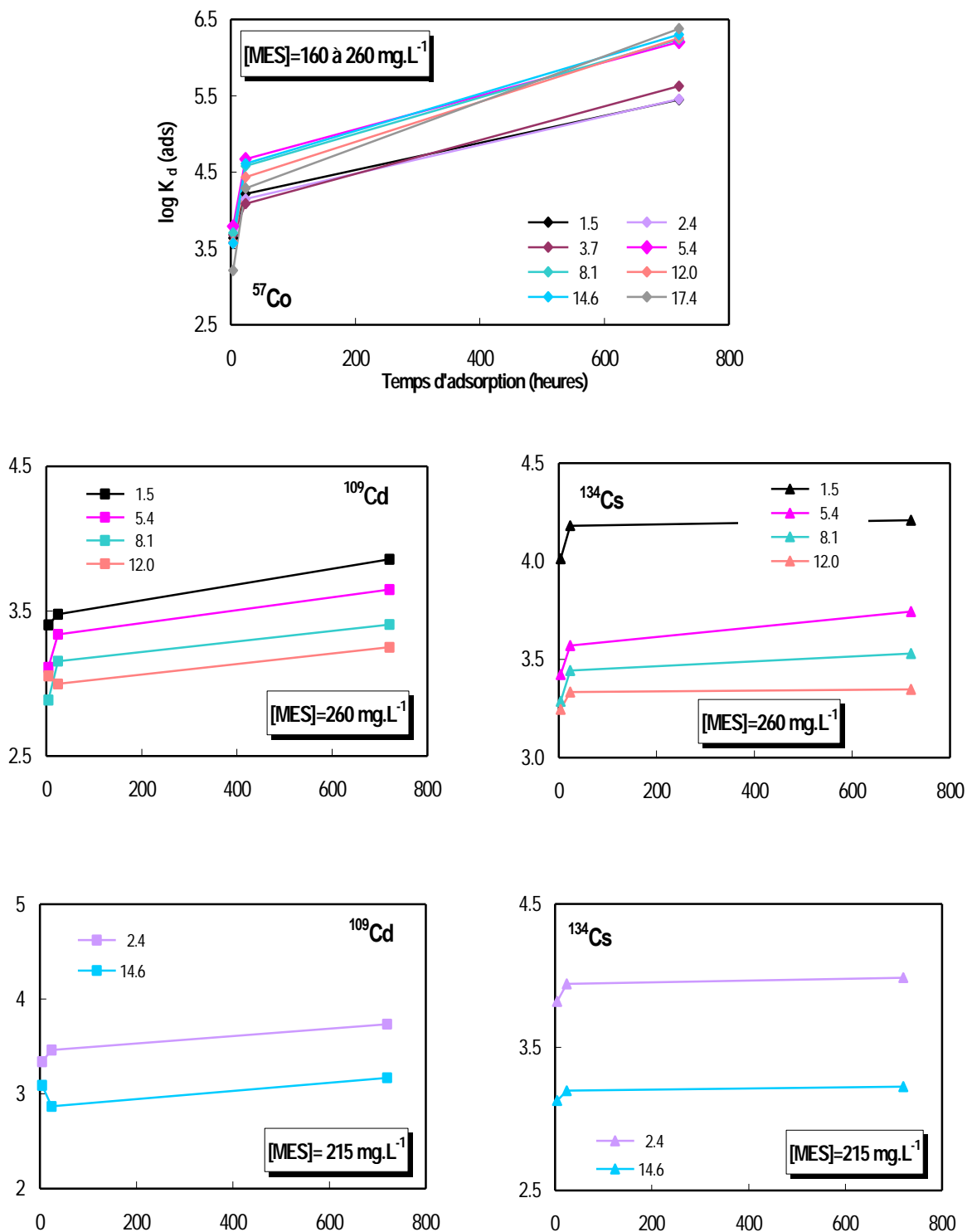
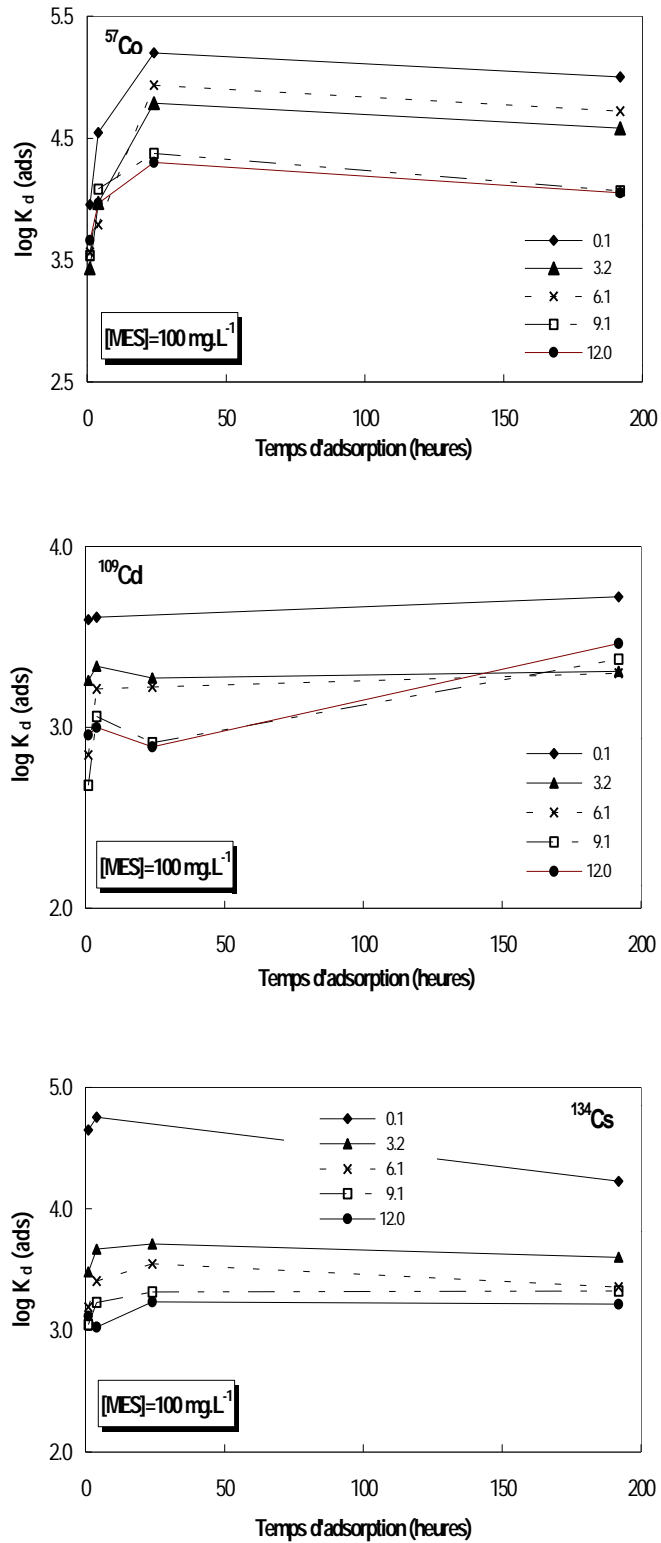


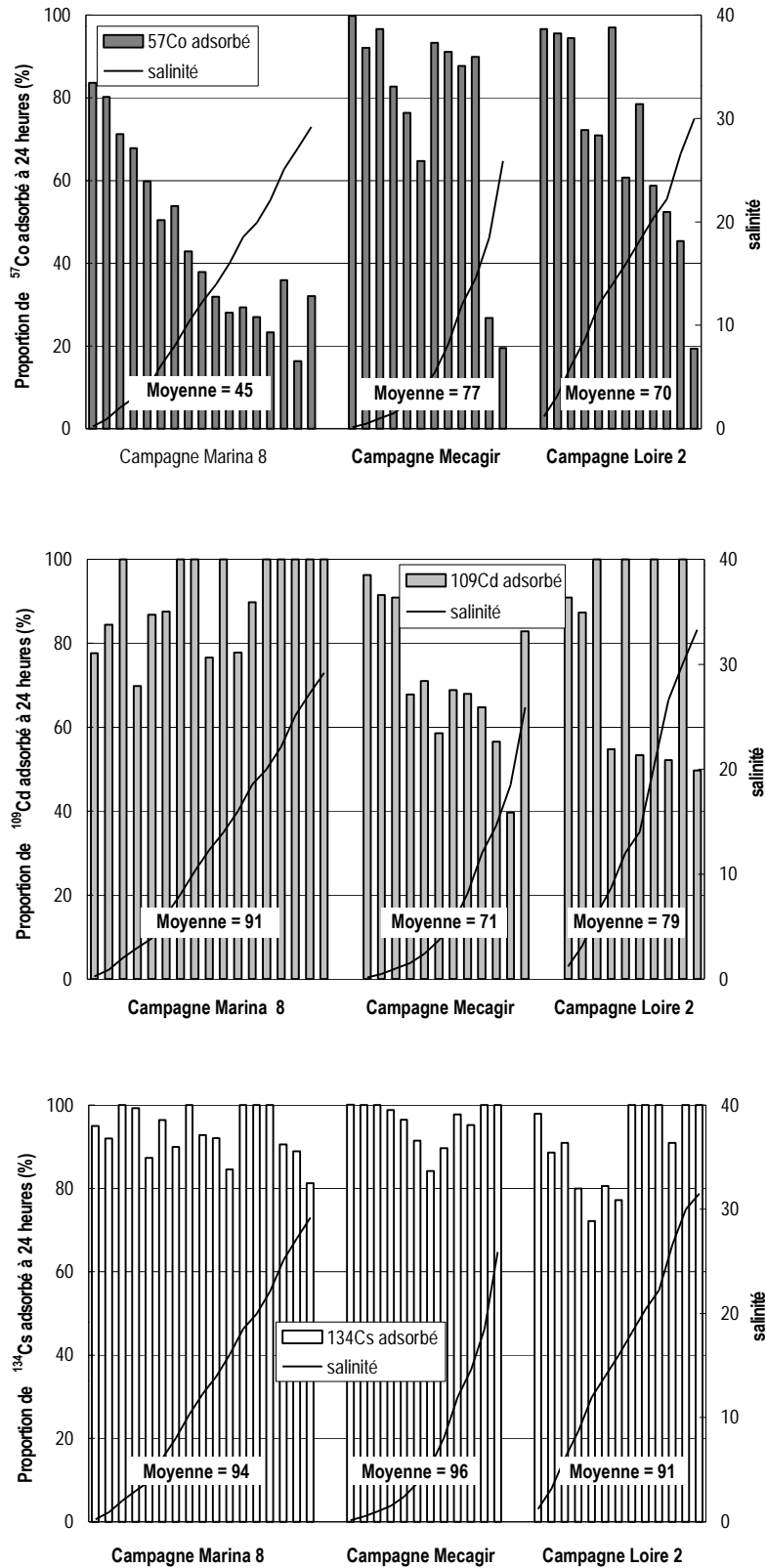
Figure VIII.5. Cinétique de sorption de ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs sur les particules de l'estuaire de la Loire à différentes salinités. Résultats obtenus suite aux marquages des échantillons (eau et MES) prélevés durant la campagne LOIRE 2



du métal avec les sites actifs de surface facilement accessibles tandis que la seconde est attribuée à une migration du métal adsorbé vers les sites plus profonds situés dans les pores des particules et donc moins accessibles (Backes *et al.*, 1995). Les deux étapes peuvent également mettre en évidence deux modes de fixation du métal, par exemple une réaction de complexation de surface avec les sites actifs échangeurs de protons et une incorporation du métal à la matrice particulaire *via* une précipitation avec les oxydes de fer ou de manganèse. Ces deux processus sont souvent avancés pour expliquer la cinétique de sorption du cobalt (Benhyahya et Garnier, 2000). Il arrive également que la seconde phase soit attribuée à une incorporation partielle de Co par la biomasse présente dans les échantillons (Loijens et Wollast, 1991). Dans le cas de Cs, si l'on se base sur les travaux de Poinsot *et al.* (1999), la cinétique observée résulte plutôt de l'existence de deux types de sites d'échange d'inégale affinité présentée par la fraction argileuse. Ces auteurs montrent que le césium se fixe en quelques heures sur les sites négatifs résultant des substitutions isomorphes dans l'édifice argileux et qui sont présents en forte concentration, mais pour lesquels Cs présente une faible affinité. Le métal n'atteint les sites de plus forte affinité situés sur les faces basales des feuillets et présents en quantité beaucoup plus faible qu'au bout de quelques jours. Selon d'autres auteurs comme Torstenfelt *et al.* (1982), l'étape rapide correspond à la sorption de Cs *via* les sites d'échange accessibles sur la surface externe des particules tandis que la seconde reflète une diffusion de Cs sorbé en surface vers les sites d'échange internes localisés dans les microfissures.

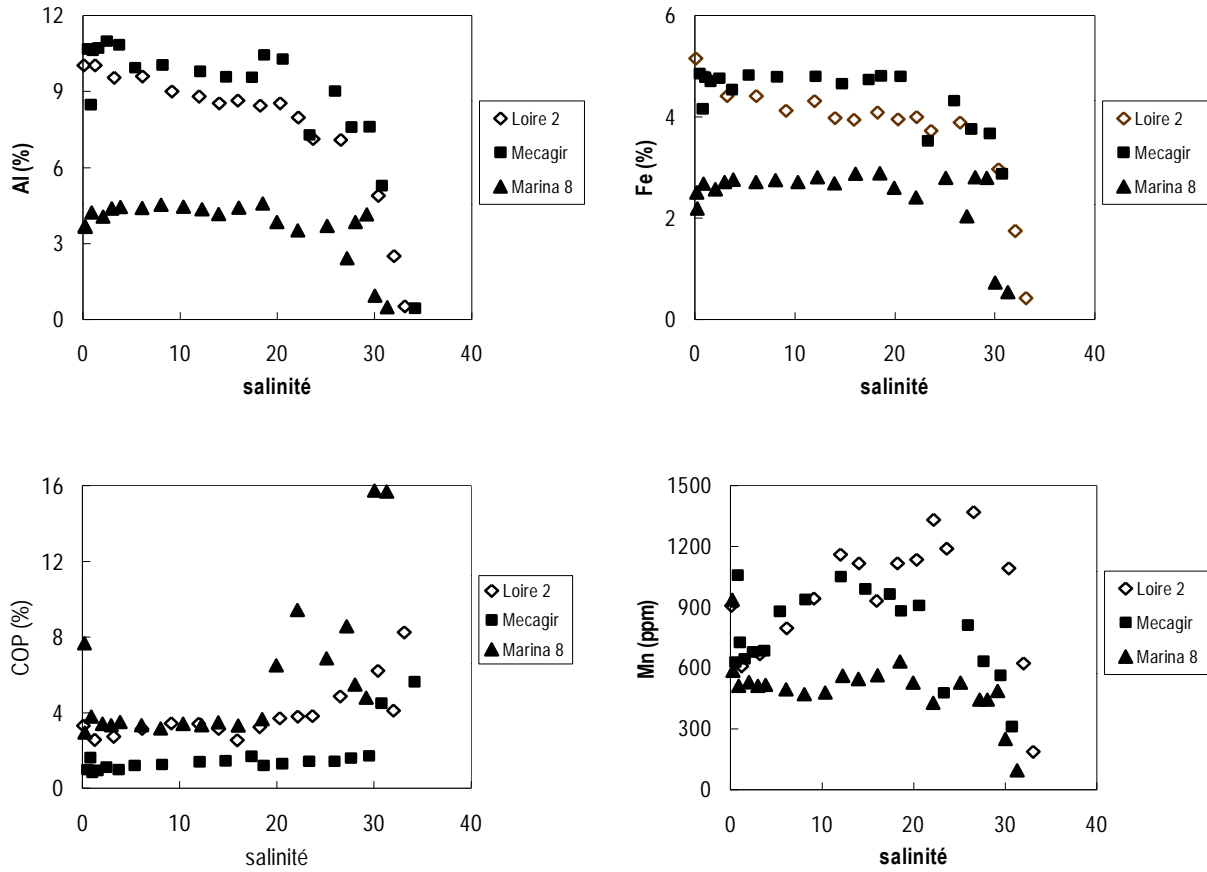
Les diagrammes de la figure VIII.6 montrent que pour le césium, la première étape de sorption est plus importante que pour les deux autres éléments. Ainsi, pour l'ensemble des échantillons des trois estuaires, les quantités de césium adsorbées au bout de 24 heures représentent en moyenne au moins 90 % du césium fixé au-delà de 6 jours de contact ^{134}Cs /particules. Les quantités de ^{57}Co et ^{109}Cd impliquées dans cette première étape de sorption sont différentes d'un estuaire à l'autre. Les quantités adsorbées en 24 heures apparaissent également assez variables d'un échantillon à l'autre d'un même estuaire et globalement moins conséquentes que dans le cas du radiocésium. Elles demeurent néanmoins relativement élevées. A l'exception de la campagne *MARINA 8* où moins de 50 % en moyenne sont sorbés au cours de la première étape, de 70 à 90 % des radioéléments sont sorbés en 24 heures. Pour cette même campagne *MARINA 8*, Co se

Figure VIII.6. Proportion des radioéléments adsorbés après 24 heures de contact pour l'ensemble des échantillons marqués durant les campagnes de terrain par rapport aux pourcentages totaux adsorbés au bout de 6 jours (campagne MARINA 8), 8 jours (campagne LOIRE 2) et 30 jours (campagne MECAGIR)



distingue par une décroissance régulière du taux de ^{57}Co adsorbé en 24 heures le long du gradient salin. Cette fixation moindre du Co au cours de la première étape de sorption est vraisemblablement liée à la nature géochimique différente des MES de l'estuaire de la Seine par rapport à celles de Loire et de Gironde, beaucoup plus argileuses (figure VIII.7). Contrairement aux matériels des deux autres sites, nous avons montré que les propriétés de surface des particules de Seine sont dominées par la présence des sites carboxyliques négatifs $\equiv\text{COO}^-$ et des sites phénoliques $\phi\text{-OH}$ neutres associées à la matière organique (cf. paragraphe VII.3.3.2). La présence de ces sites actifs à la surface des MES dans l'estuaire de la Seine pourrait être à l'origine de la mise en jeu de processus de sorption différents de ceux impliqués dans la fixation du cobalt sur les MES de Loire ou de Gironde (tableau VIII.1). On pourrait envisager une fixation rapide du Co sur les sites $\equiv\text{COO}^-$ présents en quantité moindre puis une complexation du Co par les sites phénoliques $\phi\text{-OH}$ plus nombreux et pour lesquels le cobalt aurait une plus grande affinité (*hypothèse ①*). Dans le cas des particules de Loire et de Gironde, la première phase de sorption de Co pourrait être plutôt gouvernée par la complexation du métal par les sites de complexation associés aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et à la phase argileuse (kaolinite), la seconde étape pouvant correspondre à une migration du Co fixé à l'intérieur des particules. Dans l'hypothèse où l'on postule l'existence de processus analogues pour l'ensemble des estuaires, il faudrait alors envisager une première étape de sorption impliquant un type de sites présent en quantité moins importante dans le cas des MES de Seine si l'on veut expliquer les pourcentages moindres adsorbés lors de la campagne *MARINA 8*, ceux de la phase argileuse par exemple. Dans ce cas, on peut envisager l'hypothèse de la fixation du Co sur les sites négatifs présents en bordure des feuillets argileux des particules pour lequel Co a peu d'affinité, suivie de la fixation irréversible de Co sur les sites argileux de plus forte affinité (*hypothèse ②*) ou bien de la complexation spécifique du Co par les sites associés liés à la matière organique ou aux phases minérales (*hypothèse ③*). La décroissance régulière des taux de ^{57}Co adsorbés en fonction de la salinité durant la campagne *MARINA 8*, qui semble aussi se dessiner sur les profils des campagnes *MECAGIR* et *LOIRE 2*, mais de manière beaucoup moins nette (figure VIII.6), pourrait être un indice plaidant en faveur de la première hypothèse postulée. Elle pourrait en effet être interprétée comme une compétition des ions alcalino-terreux avec les ions Co^{2+} pour les sites $\equiv\text{COO}^-$ (estuaire de la Seine) ou les sites $\equiv\text{SOH}$ des phases minérales

Figure VIII.7. Caractéristiques chimiques des matières en suspension des échantillons prélevés le long du gradient de salinité au cours des campagnes LOIRE 2, MECAGIR et MARINA 8



(estuaires de la Loire et de la Gironde), hypothèse qui irait dans le sens des observations faites au cours du chapitre précédent (cf. figure VII.40). Les ions alcalino-terreux présentant moins d'affinité pour les sites de complexation des oxydes de fer ou des argiles que pour ceux de la matière organique, Ca et Mg aurait un effet plus important sur la fixation du cobalt sur les particules de la Seine, entraînant des pourcentages adsorbés moindres du radiocobalt au cours de la première étape (cas de la campagne *MARINA 8*).

Tableau VIII.1. Hypothèses concernant les équilibres potentiellement mis en jeu dans la sorption du cobalt permettant d'expliquer les différences des taux d'adsorption du ^{57}Co au cours de la première étape de sorption (24 heures de contact avec les particules) au sein des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde

HYPOTHESE ① : mise en jeu de processus de sorption différents en liaison avec la réactivité de surface de MES de Seine dominée par les sites de surface organiques	
<p>MES Seine :</p> $\equiv \text{COO}^- + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{COOCO}^+$ $\equiv \text{PhOH} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{PhOCO}^+ + \text{H}^+$	<p>MES Loire/Gironde :</p> $\equiv \text{SOH}_{\text{surface}} + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{SOCo}^+_{\text{surface}} + \text{H}^+$ $\equiv \text{SOCo}^+_{\text{surface}} \rightleftharpoons \equiv \text{SOCo}^+_{\text{profond}}$
HYPOTHESE ② : mise en jeu de processus de sorption analogues au sein des trois estuaires impliquant les sites associés à la phase argileuse au cours des deux étapes	
$\equiv \text{N}_{\text{faible}}^- (\text{argiles}) + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ (\text{argiles})$ $\equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{fort}} \text{Co}^+ (\text{argiles})$	
HYPOTHESE ③ : mise en jeu de processus analogues au sein des trois estuaires impliquant les sites de faible affinité de la phase argileuse au cours de la première étape et les sites de complexation au cours de la seconde étape	
<p>MES Seine :</p> $\equiv \text{N}_{\text{faible}}^- (\text{argiles}) + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ (\text{argiles})$ $\equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ + \equiv \text{ZH} \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{faible}} + \equiv \text{ZCo}^+ + \text{H}^+$	<p>MES Loire/Gironde :</p> $\equiv \text{N}_{\text{faible}}^- (\text{argiles}) + \text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ (\text{argiles})$ $\equiv \text{N}_{\text{faible}} \text{Co}^+ + \equiv \text{SOH} \rightleftharpoons \equiv \text{N}_{\text{faible}} + \equiv \text{SOCo}^+ + \text{H}^+$

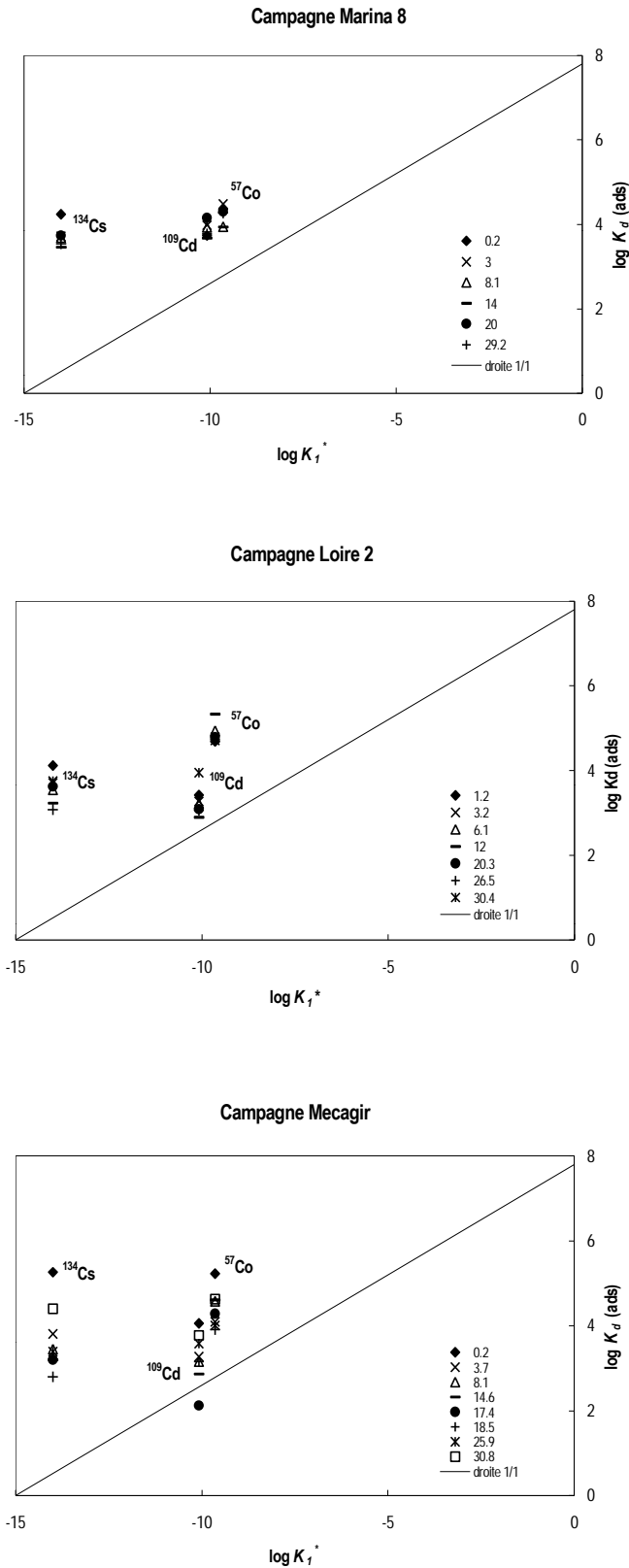
Les différents éléments qui viennent d'être commentés confirment que la sorption des éléments traces sur les particules est un mécanisme complexe dans la mesure où différents types de processus marqués par des cinétiques différentes peuvent intervenir. Ceux-ci sont très variables d'un élément à l'autre. Pour un élément donné, ils dépendent fortement de la nature géochimique des particules ainsi que des conditions saisonnières. Dans le cas de Cd, nous avons postulé une sorption essentiellement régie par la formation de complexes de sphère interne avec les sites échangeurs de protons des particules. Compte tenu des propriétés chimiques des ions cobalt et de la nature plus ou moins argileuse des MES des

estuaires étudiés, nous avons envisagé deux types de réactions possibles à l'interface solution/solide pour Co : la complexation de surface ou l'échange cationique (cf. chapitre VII). Quant à la sorption de Cs, celle-ci est considérée comme étant due à la formation de liaisons électrostatiques entre les sites négatifs présents à la surface des particules et/ou à l'échange cationique avec les ions potassium vis-à-vis des argiles. Afin de tenter de compléter ces éléments, nous avons porté les coefficients de distribution ($\log K_d$ (ads)) mesurés pour les radioéléments au terme de la première étape de sorption et la première constante d'hydrolyse des cations étudiés ($\log K_I^*$) (figure VIII.8). Dans l'hypothèse où les éléments s'adsorbent sur les particules en formant des complexes avec les sites "O-donneurs" de surface, on doit s'attendre à trouver une corrélation linéaire entre ces deux types de paramètres (Nyffeler *et al.*, 1984 ; Wang *et al.*, 1997b ; Pham, 1997). Les résultats de la figure VIII.8 montrent qu'il existe une relation entre les deux coefficients relatifs à Cd quelque la salinité. Pour les 3 campagnes, les points associés à cet élément avoisinent en effet la droite 1/1 indiquée. Cette relation a déjà été observée pour Cd à partir de sédiments fluviaux (Wang *et al.*, 1997b ; Pham, 1997). Ceci va dans le sens d'une adsorption du cadmium majoritairement par le biais de complexes avec les sites de surface. Les écarts les plus importants à la droite 1/1 sont observés pour la campagne *MARINA 8*. En ce qui concerne le cobalt, les données sont plus proches de la droite 1/1 que ceux associés à Cs qui est essentiellement engagé dans des liaisons de nature électrostatique. Les points les plus proches de la droite théorique sont observés pour la campagne *MARINA 8*. Ceci tendrait à montrer que Co s'adsorbe davantage *via* les sites de complexation dans le cas des particules de Seine et qu'il se trouve fixé dans une plus grande mesure par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques ou par échange cationique dans le cas des MES de Loire et de Gironde plus argileuses. L'hypothèse d'une complexation de Co par les sites de complexation de surface comme celle d'un échange cationique apparaît donc valide, le cobalt s'y adsorbant en réalité probablement par ces deux modes de fixation.

VIII.1.3. Rôle des colloïdes dans la distribution de Cd et de Co

Des trois fractions définies arbitrairement selon une distinction de taille par les géochimistes (dissous vrai, fraction colloïdale et fraction particulaire), les substances colloïdales constituent le compartiment le plus mal connu. Celui-ci se compose à la fois de

Figure VIII.8. Relation entre les coefficients de distribution K_d (ads) des radioéléments mesurés après 24 heures de contact pour les différents échantillons prélevés au cours des campagnes et les premières constantes d'hydrolyse des métaux K_1^*



macromolécules organiques et de microparticules inorganiques (oxydes de fer, aluminosilicates) dont il est très difficile d'appréhender la concentration et de caractériser les propriétés physico-chimiques. Comme les matières en suspension, les colloïdes possèdent des sites de complexation qui leur permettent de fixer les espèces cationiques. Compte tenu de leur mobilité et de leurs capacités complexantes, on leur attribue une grande réactivité vis-à-vis des métaux traces et on pense qu'ils jouent un rôle important dans la géochimie des éléments traces dans les milieux aquatiques. Depuis quelques années, le développement de la technique de l'ultrafiltration tangentielle et la mise au point de membranes de filtration adaptées a permis d'isoler et de mieux caractériser la structure et la composition des fractions colloïdales présentes dans les environnements naturels (Dai *et al.*, 1995 ; Benner *et al.*, 1997 ; Liu *et al.*, 1998 ; Guo *et al.*, 2000). Les études *in situ* portant sur le rôle des colloïdes dans la spéciation et le devenir des métaux traces au sein des milieux estuariens se sont également multipliées (Yan *et al.*, 1992 ; Dai *et al.*, 1995 ; Moran *et al.*, 1996 ; Muller, 1996 ; Wen *et al.*, 1997a ; Chiffoleau *et al.*, 1998 ; Wen *et al.*, 1999). Même si ces travaux confirment une contribution relativement importante des colloïdes dans la distribution de certains éléments comme Fe, Cu, Zn ou Pb, les contributions de la fraction colloïdale dans la spéciation du cadmium et du cobalt demeurent plutôt limitées. Ainsi, Moran *et al.* (1996) ont établi que moins de 20 % du cadmium total est associé aux matières colloïdales dans les eaux de différents estuaires et eaux côtières d'Europe du Nord. Dai *et al.* (1995) ont montré que la fraction colloïdale affecte moins de 10 % de la distribution de Cd dans des échantillons d'eau collectés dans le panache de surface du Rhône. Wen *et al.* (1999) ont étudié l'importance des formes colloïdales dans la distribution de sept métaux Cd, Cu, Co, Fe, Ni, Pb et Zn dans le gradient salin de l'estuaire du Galveston situé dans le golfe du Mexique. Sur les sept métaux considérés, Co et Cd constituent les éléments traces dont les fractions colloïdales représentent la part la moins importante de la fraction dissoute totale ($< 0,4 \mu\text{m}$), avec une moyenne de 19 et 45 % respectivement pour chacun des métaux.

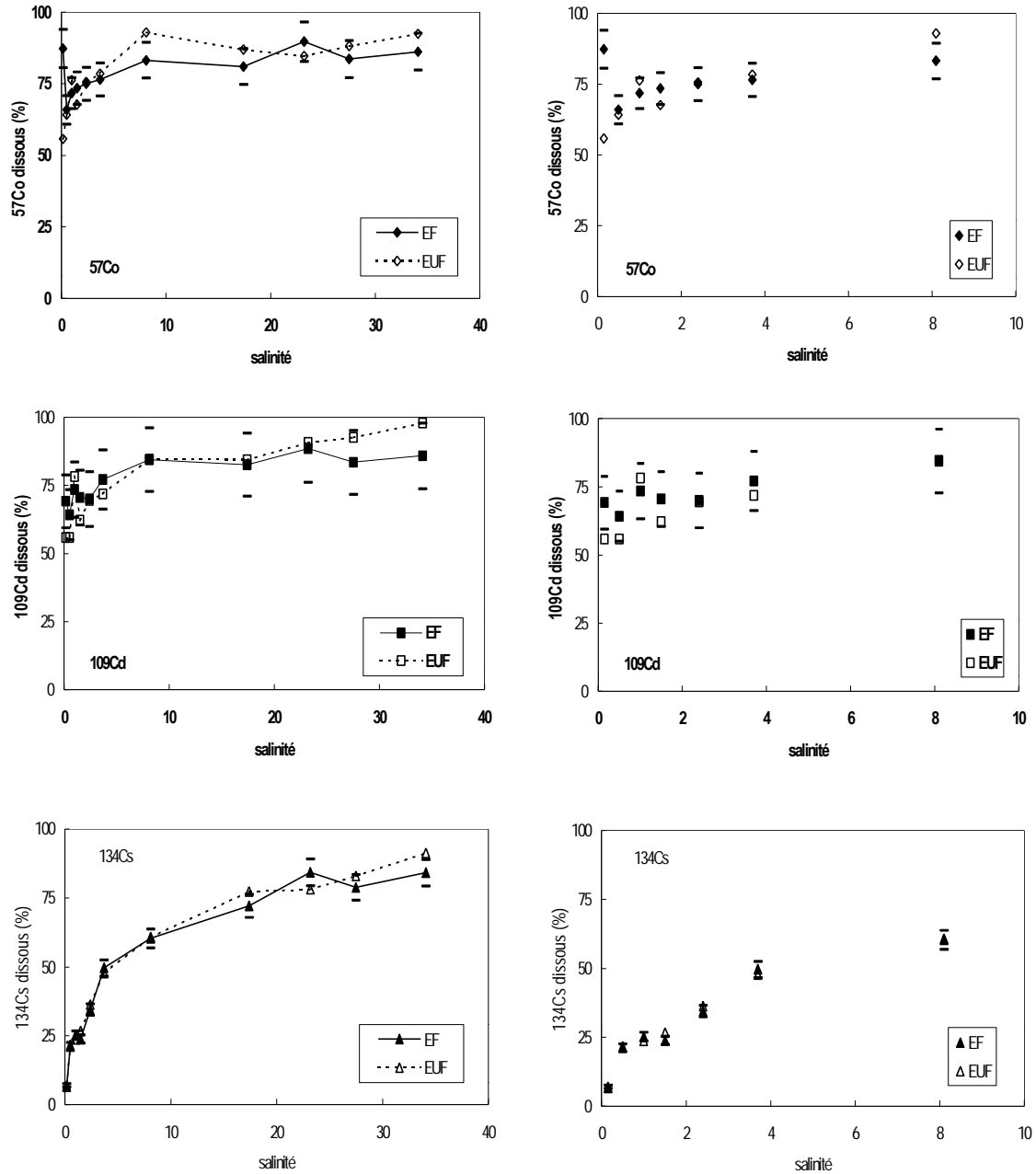
Dans le cadre de ce travail, l'influence de la fraction colloïdale sur la partition dissous/particulaire de Cd, Co et Cs a été étudiée de façon indirecte lors de la campagne *MECAGIR* en suivant le protocole décrit au chapitre VI. Cette étude a porté plus particulièrement sur les stations échantillonnées aux faibles salinités. En effet si l'on se

réfère aux principaux travaux mentionnés précédemment, c'est dès le début du mélange des eaux douces avec les eaux salées que les colloïdes auraient le plus d'influence sur la spéciation des métaux traces. Les changements brutaux de la physico-chimie des eaux dans la zone des faibles salinités affectent la stabilité des agrégats particulaires d'origine fluviale, entraînant l'apparition de substances colloïdales. Une partie des métaux traces qui se trouvaient associés à ces agrégats fluviaux passe alors en phase dissoute. De même, l'augmentation brutale de la force ionique favorise l'apparition d'une phase colloïdale organique néoformée par la coagulation ou la floculation de la matière organique fluviale dissoute, pouvant fixer un certain nombre de métaux dissous.

Les graphes de la figure VIII.9 ne font pas apparaître de différence significative entre les pourcentages des radioéléments adsorbés en fonction de la salinité obtenus pour les suspensions préparées à partir des échantillons d'eau filtrée et d'eau ultrafiltrée. La fraction colloïdale ne semble donc pas avoir de rôle significativement important dans les distributions de Cd, Co et Cs dans l'estuaire de la Gironde. La même méthode de marquage de suspensions préparées à partir d'échantillons d'eau filtrée et ultrafiltrée collectées dans l'estuaire de la Seine par le ^{109}Cd a été mise en œuvre deux ans plus tôt durant la campagne *MARINA 7*. Des résultats analogues ont été obtenus, à savoir aucune différence significative entre les pourcentages de ^{109}Cd adsorbés pour les deux séries d'échantillons (Gonzalez *et al.*, 1998). Des mesures directes effectuées par Kraepiel (1997) et Chiffolleau *et al.* (1998) concernant les concentrations des métaux traces dans la phase colloïdale dans les estuaires de la Gironde et de la Seine ont conduit aux mêmes conclusions en ce qui concerne Cd.

Rappelons qu'au cours du chapitre II, nous avons mis en évidence un épisode d'enlèvement notable du cobalt de la phase dissoute au cours de la campagne *MARINA 6* (septembre 1996), phénomène qui n'apparaît sur aucun des autres profils mesurés dans l'estuaire de la Seine, mais qui est également visible sur le profil mesuré dans l'estuaire de la Loire en juillet 1999. Nous avons alors envisagé une contribution éventuelle de la phase colloïdale pour expliquer ce phénomène. Aucune mesure directe des concentrations colloïdales du cobalt n'a été effectuée au cours de ces deux campagnes. De même, l'évaluation indirecte de l'implication de la phase colloïdale dans la distribution du ^{57}Co n'a malheureusement pas été conduite durant la campagne *LOIRE 2*. Par conséquent,

Figure VIII.9. Evaluation du rôle des colloïdes sur les processus de sorption de Cd, Co et Cs dans l'estuaire de la Gironde durant la campagne MECAGIR (EF : eau filtrée à 0.45 μm ; EUF : eau ultrafiltrée à 10 kDa). Les points figurés par (-) représentent les erreurs absolues sur les pourcentages dissous mesurés pour les suspensions préparées à partir des échantillons d'eau filtrée



même si aucun rôle significatif des colloïdes dans la distribution du cobalt n'a été établie durant la campagne *MECAGIR*, il n'est pas possible de conclure à ce stade quant à la nature du phénomène d'enlèvement du Co aux faibles salinités. En revanche, les simulations des distributions du cobalt à l'aide du modèle MOCO sur la base des différents processus envisagés pour reproduire le comportement de ce métal en milieu estuarien devrait nous apporter un point d'éclaircissement supplémentaire. En effet, une concordance entre les concentrations dissoutes mesurées et celles calculées par le modèle dans la zone des faibles salinités irait dans le sens de l'autre hypothèse postulée pour expliquer les phénomènes d'enlèvement, à savoir l'adsorption du Co sur les MES estuariennes en liaison avec la forte affinité souvent rapportée du cobalt pour les particules. En revanche, une surestimation des concentrations dissoutes par le modèle dans cette zone serait un indice de l'implication effective des colloïdes dans la distribution du cobalt à basse salinité.

VIII.2. Résultats des expériences de désorption

Nous avons souligné en préambule l'importance de connaître le caractère d'irréversibilité de l'association des contaminants avec les matières en suspension. En effet, de la réversibilité des processus de sorption dépend le devenir des éléments au cours de leur transit en estuaire (maintien dans la colonne d'eau ou transfert à la colonne sédimentaire) et leur toxicité vis-à-vis des organismes marins. Afin de tester la réversibilité des équilibres de sorption de Cd, Co et Cs, nous avons suivi l'évolution du pourcentage d'éléments désorbés après remise en solution dans le même milieu des particules recueillies après filtration des échantillons ayant fait l'objet des expériences de sorption. A l'instant t_0 de l'ajout des particules dans l'eau filtrée, nous avons donc une phase particulière sur laquelle sont sorbés les radionucléides en présence d'une phase dissoute dépourvue de radioéléments. Après un certain temps, différents cas peuvent se produire :

- ☑ la totalité des radioéléments reste associée aux particules. Dans ce cas K_d (des) est infini et la désorption est complètement irréversible ;
- ☑ une fraction des radioéléments associés aux particules passe dans la phase dissoute, il y a donc désorption et K_d (des) est fini. Dans ce cas de figure, il y a deux possibilités selon les valeurs de K_d (ads) et de K_d (des) à l'équilibre : soit les K_d (ads) et K_d (des)

mesurés à l'équilibre sont identiques, auquel cas la sorption est complètement réversible ; soit K_d (ads) et K_d (des) sont différents et la sorption n'est alors que partiellement réversible.

VIII.2.1. Réversibilité des processus de sorption de Cd, Co et Cs

Contrairement à certains auteurs qui ont choisi une approche cinétique pour décrire le comportement des éléments traces dans les milieux fluviaux et estuariens (Pham, 1997 ; Benyahya et Garnier, 2000 ; Ciffroy *et al.*, 2001), nous n'avons pas mené une étude approfondie de la cinétique de désorption des radioéléments adsorbés sur les particules estuariennes. Nous nous sommes contentés dans ce travail d'évaluer les fractions de ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs désorbées après 24 heures de remise en solution des particules marquées recueillies à l'issue de l'étape initiale de sorption et d'évaluer l'influence du temps d'adsorption préalable sur les quantités des radioéléments devenues non désorbables pour l'ensemble des échantillons prélevés le long du gradient salin. Cette durée de l'étape de désorption de 24 heures a été choisie dans la mesure où c'est le temps nécessaire à l'établissement d'un état de pseudo-équilibre de sorption pour les trois éléments (cf. précédemment). Par ailleurs, cette durée est représentative non seulement du temps de renouvellement des eaux dans l'estuaire du Rhône, mais elle correspond également à peu près au temps de transit des particules fraîches riches en éléments traces parvenant de l'amont dans la colonne d'eau avant d'être piégées dans la zone du bouchon. C'est durant cette période que les conditions physico-chimiques sont les plus favorables aux relargages intenses des fractions métalliques labiles.

La figure VIII.10 montre qu'à l'échelle de 24 heures, on a K_d (ads) > K_d (des) pour les trois éléments étudiés, ceci quelque soit l'estuaire considéré. En effet, pour chaque point de salinité, les fractions réellement désorbées des trois radionucléides après 24 heures d'incubation sont systématiquement inférieures aux fractions aux fractions dissoutes qui devraient être mesurées dans l'hypothèse d'une réversibilité totale des processus de sorption mis en jeu (figure VIII.11). Les fractions désorbées attendues à l'échelle de 24 heures (*% des attendu*) ont été calculées selon le schéma décrit à la figure VIII.12 en posant que K_d (ads 24h) = K_d (des 24h). La comparaison des deux grandeurs pour un même échantillon renseigne sur le degré de réversibilité de la sorption des trois éléments étudiés.

La figure VIII.11 montre des tendances comparables pour les trois campagnes, à savoir un différentiel plus important entre les fractions désorbées attendues pour le ^{57}Co et les fractions particulières réellement désorbées par rapport aux différentiels observés pour ^{109}Cd et le ^{134}Cs . Ces observations traduisent une réversibilité partielle des équilibres de sorption impliquant le cadmium et le césium et une plus grande irréversibilité encore des réactions de fixation du cobalt, indiquant la mise en jeu de liaisons plus fortes avec les particules des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde.

Les fractions réellement désorbées du ^{57}Co durant la campagne *MARINA 8* sont plus proches des valeurs attendues que celles observées pour les autres campagnes. Ceci est plus facilement visible sur la figure VIII.13 où sont représentées les fractions particulières désorbables des radioéléments le long du gradient salin définies comme la proportion entre les fractions réellement désorbées et les fractions attendues en postulant une réversibilité totale des équilibres de sorption. La valeur moyenne des fractions désorbables de chaque radionucléide déterminées en considérant la totalité des stations échantillonnées au cours des trois campagnes est indiquée dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2. Fractions particulières désorbables moyennes du ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs évaluées au cours des campagnes de terrain en fonction du temps préalable d'adsorption

	Fractions désorbables (%)								
	^{57}Co			^{109}Cd			^{134}Cs		
	4 h	24 h	7 j	4 h	24 h	7 j	4 h	24 h	7 j
MARINA 8	20.5	11.1	17.9	28.5	31.7	31.3	38.4	37.6	36.8
MECAGIR	4.3	7.5	13.9*	43.7	38.7	59.5*	67.4	67.4	72.3
LOIRE 2	2.7	3.2	1.0	21.6	45.2	37.7	19.2	48.4	43.3

* valeur ne tenant compte que des données observées sur la gamme de salinité 0 - 17

Cette plus grande désorption du radiocobalt observée dans l'estuaire de la Seine s'explique vraisemblablement par la nature géochimique différente des particules de Seine par rapport à celles de Loire et de la Gironde et la mise en jeu de sites de sorption de Co différents au cours de la première phase de sorption (cf. tableau VIII.1). Ces observations crédibilisent un peu plus la thèse d'une occupation rapide par Co des groupements $\equiv\text{COO}^-$ des MES de Seine par le biais d'une liaison de faible énergie au caractère totalement réversible dans les premières heures de sorption, suivie d'une seconde étape mettant en jeu des sites plus

Figure VIII.10. Comparaison des $\log K_d$ (ads) et des $\log K_d$ (des) mesurés pour les trois radionucléides pour un temps de sorption et de désorption identiques de 24 heures

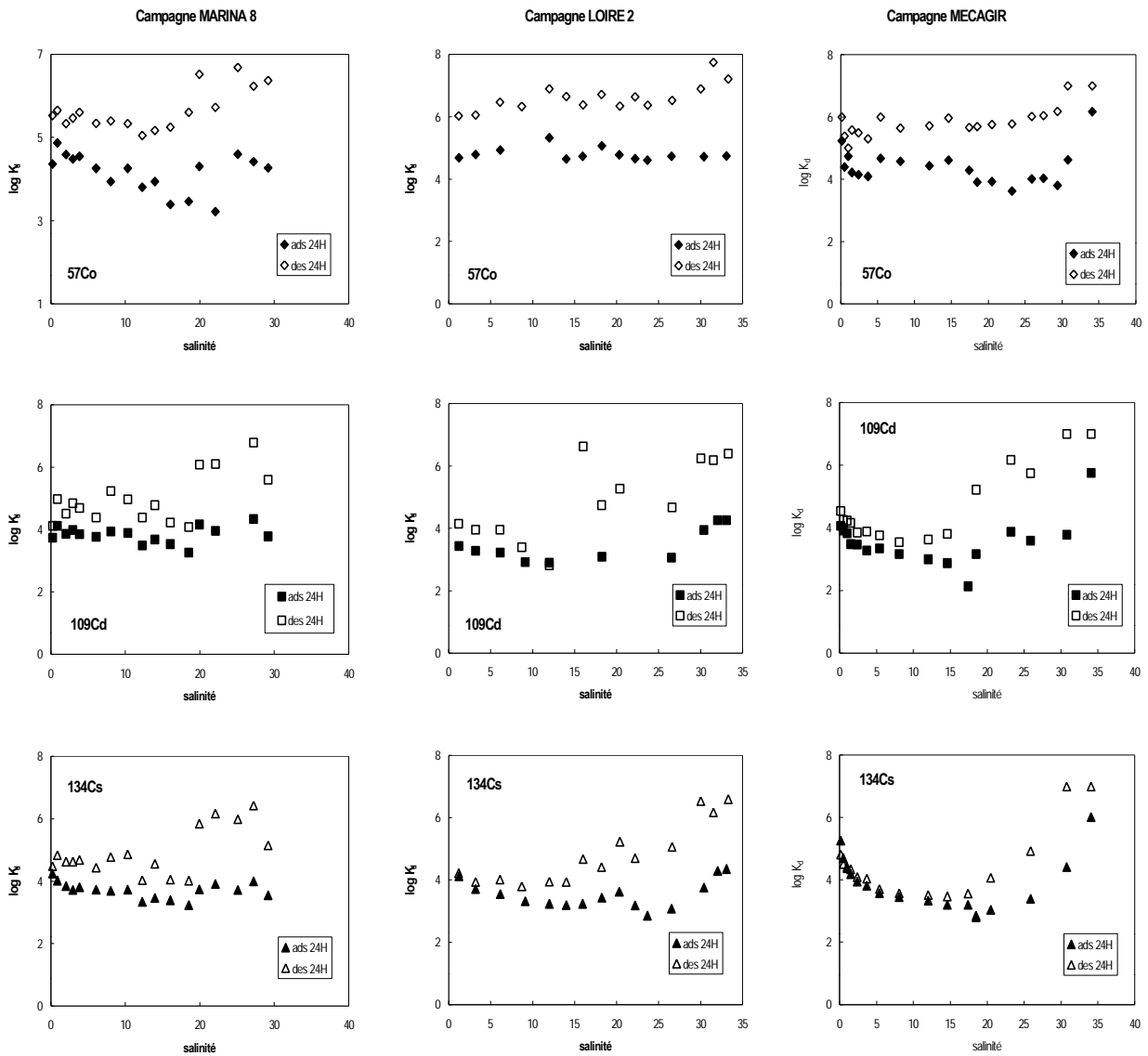


Figure VIII.11. Expériences de désorption : comparaison des fractions des radionucléides réellement désorbées après 24 heures avec les fractions qui devraient être observées si les équilibres de sorption mis en jeu étaient totalement réversibles

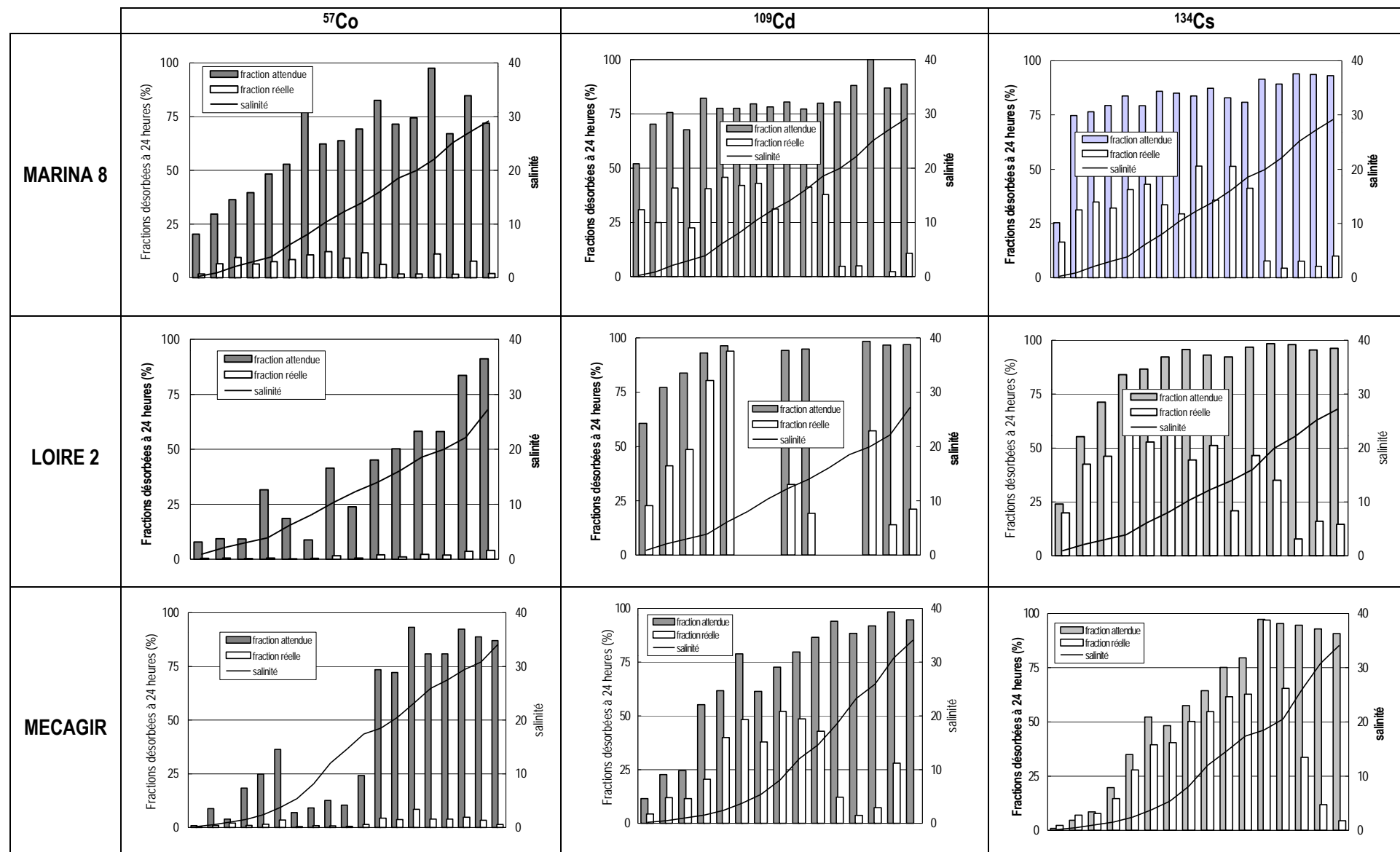
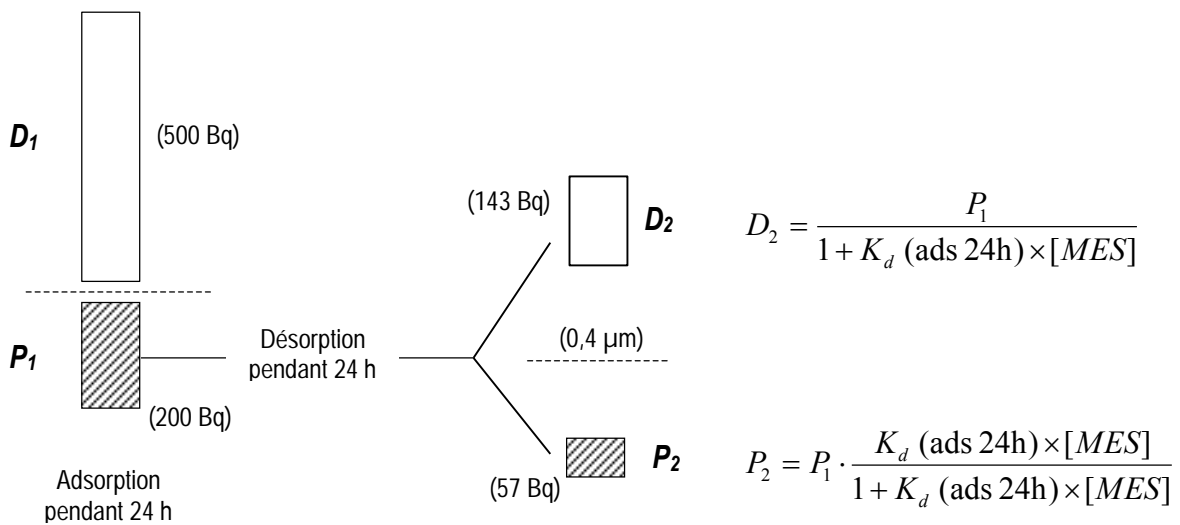


Figure VIII.12. Mode de calcul des fractions désorbées attendues dans l'hypothèse de réactions de sorption totalement réversibles pour un temps d'adsorption et de désorption identiques de 24 heures

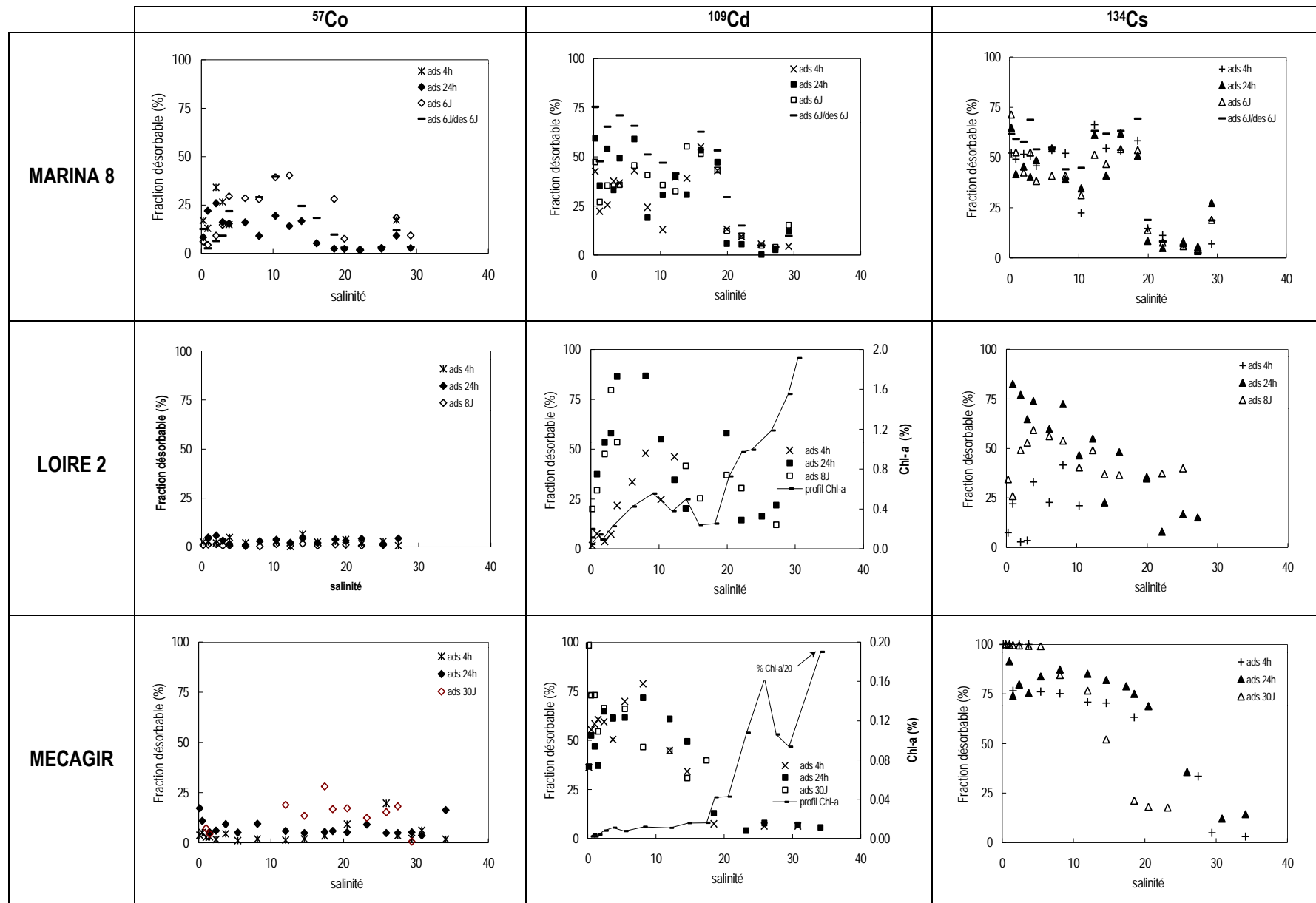
Pour une station donnée, la valeur du K_d (ads) ($L \cdot kg^{-1}$) après un temps d'adsorption de 24 heures est définie comme le rapport entre l'activité particulaire P_1 (Bq) du radionucléide et son activité dissoute D_1 (Bq) mesurée après filtration. Dans l'hypothèse où les équilibres de sorption sont totalement réversibles, on doit s'attendre, après remise en suspension des particules dans l'eau filtrée de la même station pendant 24 heures et séparation des phases dissoute et particulaire, à mesurer les activités particulaire et dissoute P_2 et D_2 définies comme suit :



Dans ces conditions, la fraction désorbée attendue après 24 heures de désorption vaut :

$$\% \text{ des attendue} = \frac{D_2}{P_1} = \frac{1}{1 + K_d (\text{ads } 24h) \cdot [MES]}$$

Figure VIII.13. Fractions désorbables des trois radionucléides mesurées au bout de 24 heures de désorption en fonction du temps de contact préalable avec les particules



énergétiques. Il peut s'agir par exemple d'une réaction de complexation par les sites neutre ϕ -OH conduisant à la formation de liaisons chimiques fortes (complexes de sphère interne) (cf. tableau VIII.1) plus lente à s'installer soit d'un transfert du métal fixé vers les sites de plus forte énergie, les sites phénoliques négatifs en l'occurrence. Cette dernière hypothèse d'un transfert du Co des sites carboxyliques vers les sites phénoliques a été considéré par Ciffroy *et al.* (2001) pour modéliser les cinétiques de sorption et de désorption d'un certain nombre de radionucléides en milieu fluvial. Ces derniers ont montré que ce modèle cinétique à deux étapes successives réversibles était précisément le plus adapté pour reproduire le comportement de ^{58}Co et ^{54}Mn .

Aux vues des graphes de la figure VIII.13, on peut noter que les fractions désorbables des trois éléments en 24 heures ne varient quasiment pas en fonction du temps d'adsorption préalable des radionucléides sur les particules. Ceci signifie donc que la première phase de sorption de Cd, Co et Cs ($t_{ads} \leq 24$ h) fait intervenir des sites de forte énergie desquels les éléments ne pourront plus être plus désorbés, même pour un temps court d'adsorption de 4 heures. Compte tenu de ce qui a été dit plus haut, les fractions désorbables du cobalt correspondraient plutôt aux fractions associées aux MES par l'intermédiaire de liaisons électrostatiques de faible énergie impliquant les sites carboxyliques (cas de l'estuaire de la Seine) ou les sites de faible affinité des argiles (cas des particules de Loire et de Gironde). Elles pourraient aussi concerner les fractions adsorbées *via* les sites de complexation de plus faible énergie. Dans le cas du ^{109}Cd , les fractions désorbables similaires observées pour les différents temps de contact (4 heures, 24 heures et une semaine) peuvent être interprétées comme la complexation dès 4 heures du cadmium par au moins deux types de sites d'affinité différente que l'on pourrait attribuer respectivement aux sites associés à la matière organique et à ceux des phases minérales. Dans le cas du ^{134}Cs , il faut envisager la fixation irréversible d'une partie du métal dès 4 heures de contact avec les particules. Si l'on en croit les travaux de Poinssot *et al.* (1999), il ne peut s'agir des sites de l'illite puisque selon ces auteurs, les sites de forte affinité de cette argile ne sont atteints par Cs qu'au-delà de 24 heures d'adsorption. Les autres phases argileuses jouent donc probablement un rôle notable dans la fixation du césium dès les premières heures. Dans le cas de la kaolinite, très peu de sites cationiques sont concernés par les substitutions ioniques. L'adsorption des cations se fait

exclusivement sur la surface externe des particules suite à la cassure des liaisons coulombiques faibles par les molécules d'eau et par échange avec les protons (Mahler, 1985). Il faudrait donc plutôt envisager une implication des smectites qui se caractérisent par des vitesses d'échange plus rapide que celle de l'illite (cf. tableau VII.28). Les fractions particulières désorbables mesurées pour les MES de l'estuaire de la Seine remises à incuber dans l'eau filtrée de la station correspondante pendant une semaine, après 6 jours de contact préalable avec les radionucléides, sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour un temps d'adsorption et de désorption identique de 24 heures. Ceci indique que la désorption des fractions remobilisables des trois radioéléments s'effectue rapidement et que dans les conditions de salinité et de force ionique rencontrées dans toute la zone estuarienne, un contact prolongé des particules marquées avec la phase dissoute du milieu de sorption initial ne permettrait pas une mobilisation plus importante.

L'autre fait notable est la diminution brutale et systématique des fractions désorbables du ^{109}Cd et du ^{134}Cs à partir de la salinité 20, indiquant une réversibilité nettement moindre de la sorption de ces radioéléments dans cette zone. Ce phénomène tient vraisemblablement à la nature fortement biogénique des particules dans cette partie de l'estuaire, comme l'attestent les fortes teneurs en Chl-*a* mesurées aux salinités correspondantes. Aux fortes salinités, les processus de sorption passifs font probablement place à des processus biologiques conduisant à une incorporation irréversible de Cd. Plusieurs études montrent l'existence des phénomènes d'assimilation de Cd par les cellules algales (Gonzalez *et al.*, 2000 ; Campbell *et al.*, 1997). Une contribution de ces processus actifs dans la sorption de Cs aux fortes salinités apparaît moins évidente car cet élément n'a aucune activité biologique connue. On sait qu'il peut néanmoins être bioaccumulé dans une certaine mesure en tant qu'analogue du potassium.

VIII.2.2. Estimation des fractions particulières échangeables

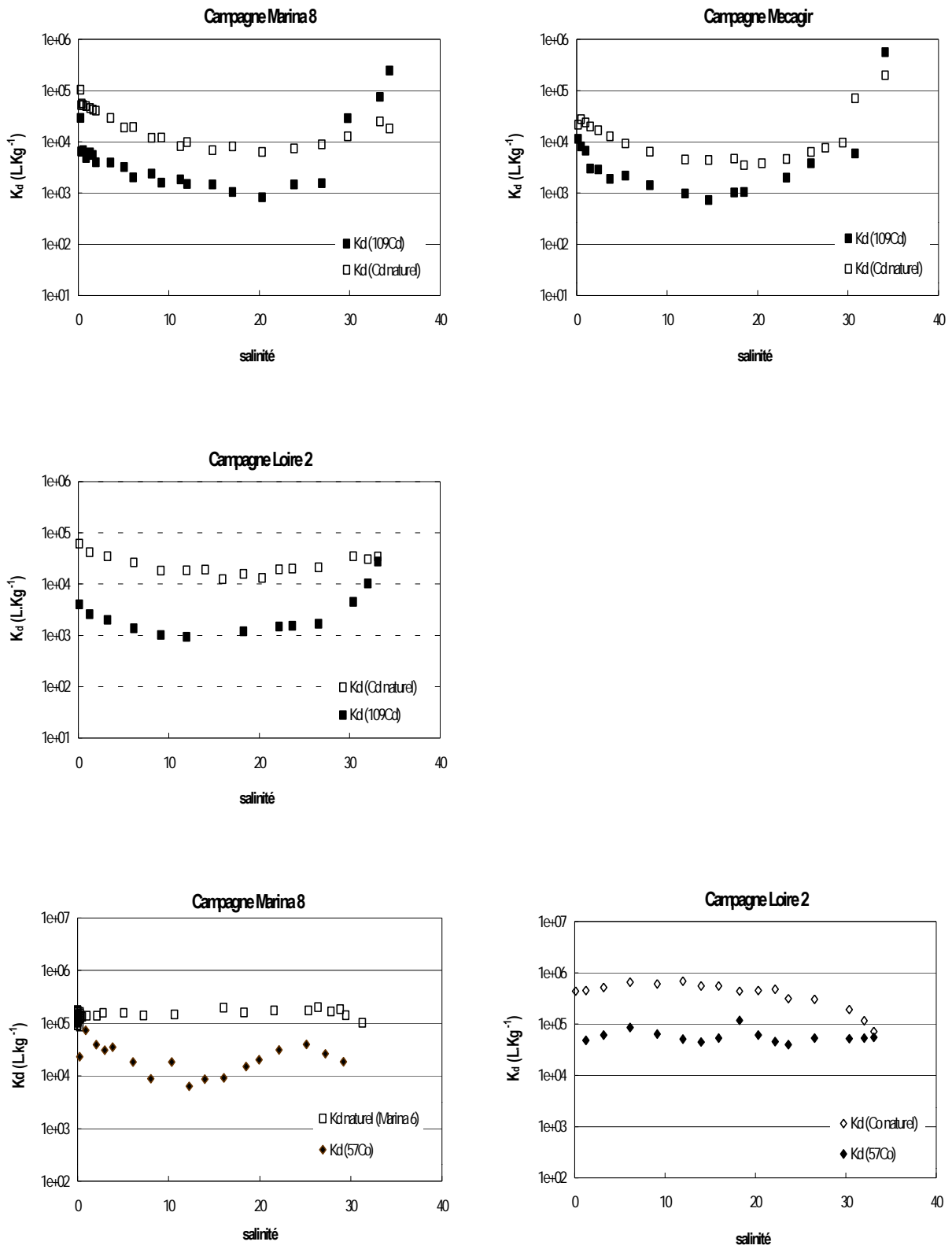
Nous avons montré que l'étendue du caractère d'irréversibilité de la sorption des analogues radioactifs des éléments étudiés pouvait être évaluée en déterminant les fractions particulières désorbables de chaque radionucléide le long du gradient de salinité. Celles-ci ont été calculées en comparant les coefficients K_d (ads) et K_d (des) mesurés à l'issue des expériences de sorption et de désorption menées lors des campagnes dans les estuaires de

la Seine, de la Loire et de la Gironde. Nous avons montré que les processus mis en jeu sont en partie irréversibles dès 4 heures de contact entre les MES et les traceurs introduits dans les flacons d'incubation. Mais qu'en est-il exactement du degré d'irréversibilité de la sorption des isotopes naturels de Cd et Co ainsi que des radiocobalts et des radiocésiums présents dans les milieux naturels ? Quelles fractions particulières de ces éléments traces sont susceptibles d'être remobilisées au terme de leur contact prolongé dans les eaux fluviales et à l'échelle de leur temps de transit en milieu estuarien ?

Il est fondamental de répondre à ces questions et de pouvoir déterminer les fractions particulières non échangeables (fractions réfractaires) pour permettre de simuler de manière satisfaisante le comportement des éléments traces en milieu estuarien. Dans les milieux naturels, les fractions inertes incluent les fractions de l'élément associées par des liaisons fortes aux MES et celles qui sont incorporées dans la matrice particulière. Les équilibres thermodynamiques considérés dans le modèle MOCO pour décrire la spéciation des éléments traces dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux marines ne doivent concerner que les espèces métalliques réactives. Les simulations des distributions des métaux traces et des radionucléides doivent donc être réalisées en ne tenant compte que des seules fractions particulières réactives sous peine de surestimer les concentrations des espèces calculées. Pour ces raisons, nous nous sommes attachés à évaluer les fractions échangeables de Cd et de Co dans les estuaires de la Gironde, de la Seine et/ou de la Loire en fonction des données disponibles selon la méthode décrite par Elbaz-Poulichet *et al.* (1996). Celle-ci consiste à comparer les K_d naturels des deux métaux mesurés lors des campagnes de terrain aux K_d (ads) mesurés pour ^{109}Cd et ^{57}Co à l'état de pseudo-équilibre déterminés à partir des mêmes échantillons.

Les K_d naturels de Cd et Co dans les trois estuaires de la façade atlantique sont significativement supérieurs aux K_d (ads 24h) sur pratiquement toute la gamme de salinité (figure VIII.14). Les écarts observés indiquent la présence de fractions métalliques non échangeables $CdPNEch$ et $CoPNECh$ plus importantes que celles mesurées pour les radioéléments à l'issue des expériences de marquage. Dans la gamme des salinités 25-30, les écarts s'amenuisent puis finissent par s'annuler. Ceci est cohérent avec les résultats présentés à la figure VIII.13 qui ont permis de mettre en évidence des fractions non désorbables du ^{109}Cd et ^{134}Cs plus importantes pour les salinités > 20 du fait de la nature

Figure VIII.14. Comparaison des coefficients de distribution de Cd et de Co naturels et de leurs isotopes radioactifs mesurés au cours des campagnes MARINA 8, MECAGIR et LOIRE 2



essentiellement biogénique du matériel présent dans la colonne d'eau. En ce qui concerne Cd, la tendance s'inverse même à partir de la salinité 30, les coefficients K_d (^{109}Cd) mesurés pour les derniers points devenant supérieurs aux coefficients K_d (Cd naturel) pour les campagnes *MARINA 8* et *MECAGIR*. Ces points sont caractérisés par des teneurs en MES particulièrement faibles ($< 3 \text{ mg.L}^{-1}$), ce qui peut induire une erreur ou des différences sur les concentrations particulières CdP et ^{109}CdP déterminées par filtration d'un volume d'eau connu et par pesée du filtre et se répercuter sur les coefficients de distribution qui en découlent. Les points de salinité pour lesquels on a K_d (naturel) $\approx K_d$ (radioélément) ne sont pas pris en compte pour évaluer les fractions métalliques particulières non échangeables associées aux particules détritiques. De même, les points pour lesquels l'inversion de tendance est observée ne sont pas considérés. Pour chaque point où nous disposons d'une mesure conjointe des coefficients de distribution des éléments naturels et de ^{109}Cd et de ^{57}Co , nous posons donc que K_d (naturel) = K_d (radioélément) ce qui conduit aux équations VIII.1 et VIII.2 décrites ci-dessous :

$$\frac{(\text{CdP} - \text{CdPNEch})}{\text{CdD}} = \frac{(^{109}\text{CdP})}{(^{109}\text{CdD})} \quad (\text{VIII.1})$$

$$\frac{(\text{CoP} - \text{CoPNEch})}{\text{CoD}} = \frac{(^{57}\text{CoP})}{(^{57}\text{CoD})} \quad (\text{VIII.2})$$

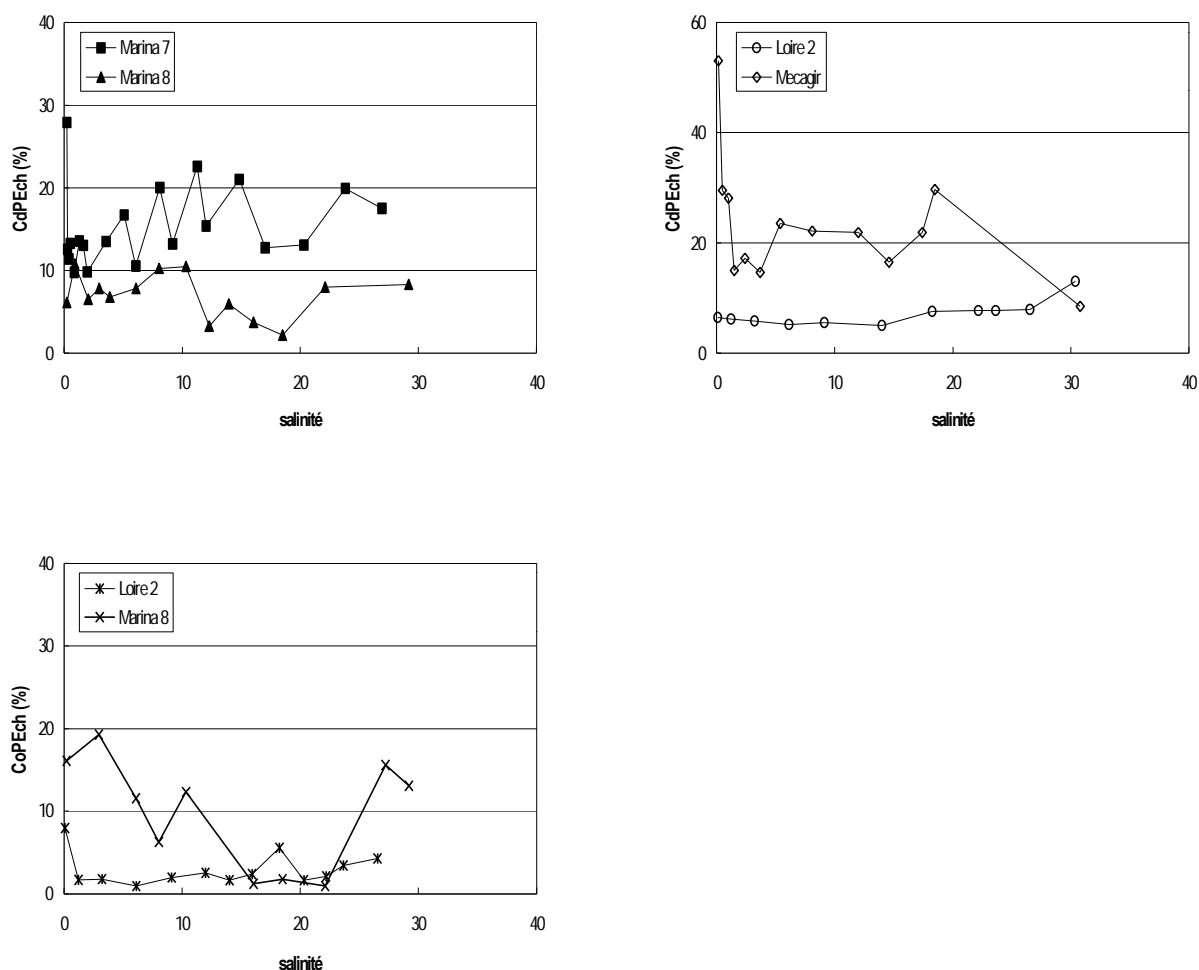
Des équations précédentes, on peut en déduire les expressions littérales selon lesquelles les valeurs des fractions particulières échangeables de Cd et de Co sont calculées :

$$\text{CdPNEch} = \text{CdP} \left(1 - \frac{K_d (^{109}\text{Cd})}{K_d (\text{Cd naturel})} \right) \quad (\text{VIII.3})$$

$$\text{CoPNEch} = \text{CoP} \left(1 - \frac{K_d (^{57}\text{Co})}{K_d (\text{Co naturel})} \right) \quad (\text{VIII.4})$$

La figure VIII.15 montre les résultats obtenus relativement à Cd et Co pour les campagnes menées dans les trois estuaires durant la thèse ainsi que les données obtenues antérieurement lors de la campagne *MARINA 7*. Notons qu'à défaut de données disponibles concernant la distribution de Co pour la campagne *MARINA 8*, l'évaluation des fractions

Figure VIII.15. Fractions particulières échangeables de Cd et de Co évaluées au cours des campagnes MARINA 8, LOIRE 2 et MECAGIR par comparaison des coefficients de distribution des éléments naturels et des coefficients de distribution de leurs radioisotopes déterminés pour un temps de sorption de 24 heures (seuls les points de salinité inférieurs à 30 sont pris en compte).



échangeables du cobalt dans l'estuaire de la Seine a été réalisée par comparaison des valeurs de K_d (ads 24h) mesurées durant la campagne *MARINA 8* aux valeurs de K_d (Co) mesurées au cours de la campagne *MARINA 6* réalisée en juin 1996 pour des salinités analogues.

Dans le cas du cadmium, on note une certaine variabilité des fractions particulières échangeables le long du gradient salin des trois estuaires. On constate par ailleurs des variations assez importantes d'un estuaire à l'autre (estuaire de la Gironde/estuaire de la Loire par exemple). Des variations peuvent être également observées au sein d'un même

estuaire en fonction de la période de l'année durant laquelle la campagne est effectuée (estuaire de la Seine). Les fractions échangeables de Cd mesurées dans la gamme de salinité 0 – 30 sont relativement similaires dans l'estuaire de la Seine et de la Loire (tableau VIII.3). Celles qui ont été évaluées dans l'estuaire de la Gironde apparaissent plus élevées, en particulier dans les premiers points de salinité. On peut supposer que ces différences sont liées à la différence de nature des particules estuariennes. Les particules de la Seine et de la Loire présentent des teneurs en COP plus élevées que les MES de Gironde (cf. figure VIII.7). On peut donc supposer une complexation plus forte de Cd par la MOP que par les sites des phases minérales dominantes dans le cas des MES girondines. Les taux de Cd remobilisables plus importants estimés dans l'estuaire de la Gironde peut tenir aussi à la période de crue durant laquelle la campagne *MECAGIR* s'est déroulée. Ces conditions de fort débit sont propices à un apport conséquent de particules fraîches de l'amont fortement chargées en métaux remobilisables, ce qui explique que le profil des fractions particulières échangeables dans les faibles salinités suit bien l'évolution des concentrations en MES dans cette zone (figure VIII.16). Compte tenu de ces remarques, on pourrait donc s'attendre à mesurer des fractions particulières échangeables plus basses en période de plus faible débit.

Tableau VIII.3. Fractions particulières échangeables moyennes de Cd et de Co déterminées dans les estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire pour la gamme de salinité 0 - 30

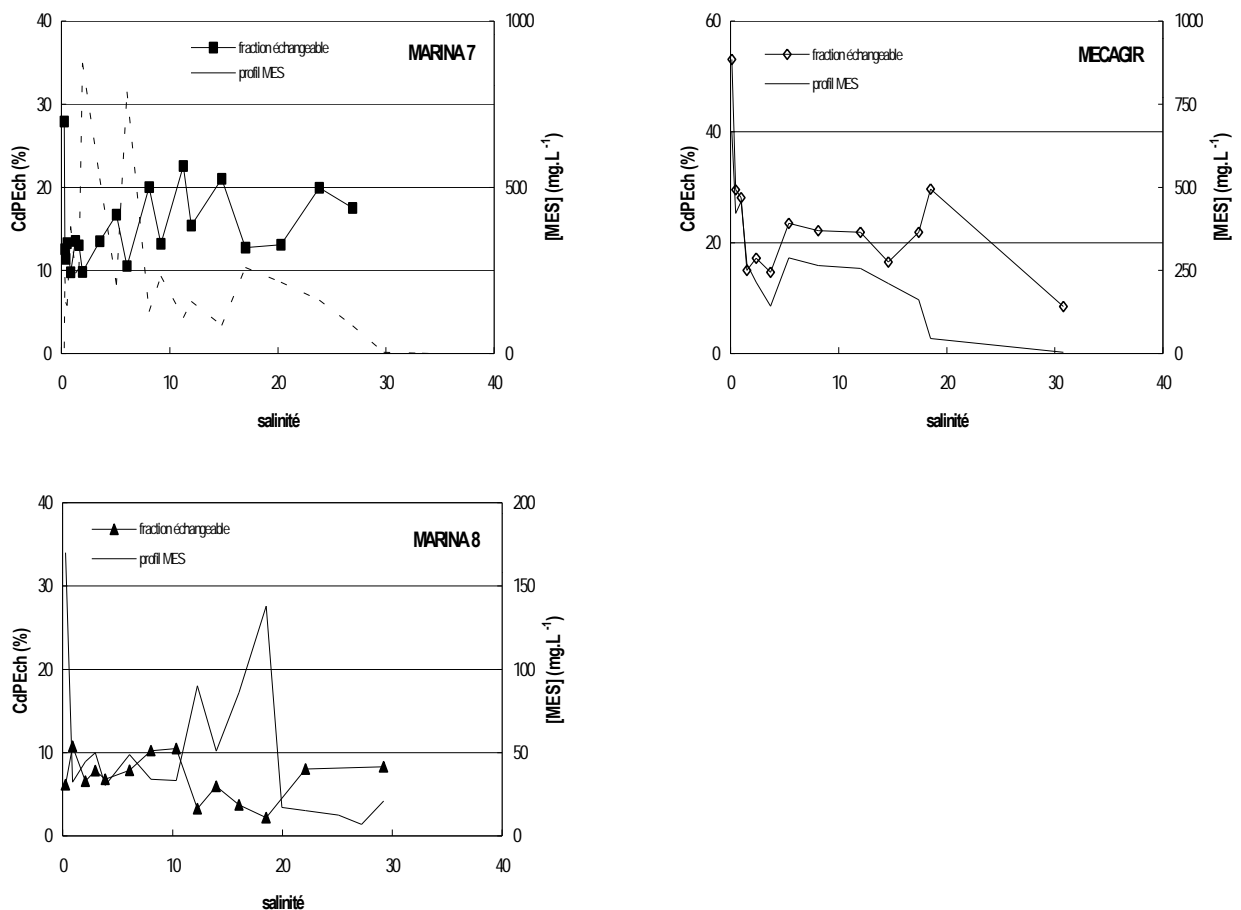
	Fractions particulières échangeables (%)	
	Cd	Co
MARINA 7	15	
MARINA 8	7	10
MECAGIR	20	
LOIRE 2	7	3

Dans l'estuaire de la Seine, les fractions échangeables sont plutôt inversement corrélées aux concentrations en MES. La diminution des pourcentages mobilisables correspond généralement soit à un pic en MES (zone des faibles salinités) soit à la zone maximale de turbidité (figure VIII.16). En estuaire, une augmentation de la teneur en MES hors de la zone du bouchon vaseux correspond généralement à une remise en suspension par les

courants de marée de particules déposées dont les teneurs en métaux traces échangeables sont faibles du fait de leur granulométrie plus élevée (propriétés de sorption faibles) et/ou de leur séjour dans la colonne sédimentaire (diagénèse précoce). Dans le bouchon vaseux, les particules se trouvent appauvries en métaux traces échangeables du fait de leur séjour prolongé dans un milieu réducteur qui favorisent les réactions de solubilisation des métaux, notamment la minéralisation de la matière organique. Ceci peut donc aussi contribuer à diminuer les fractions particulaires labiles du cadmium dans la zone de turbidité maximale.

Les fractions échangeables mesurées pour le cobalt dans l'estuaire de la Loire sont nettement inférieures à celles déterminées dans l'estuaire de la Seine. Ceci est cohérent avec les observations faites à partir des résultats obtenus suite aux expériences de

Figure VIII.16. Relation entre les fractions particulaires échangeables de Cd déterminées dans les estuaires de la Seine et de la Gironde et la teneur en MES le long du gradient salin

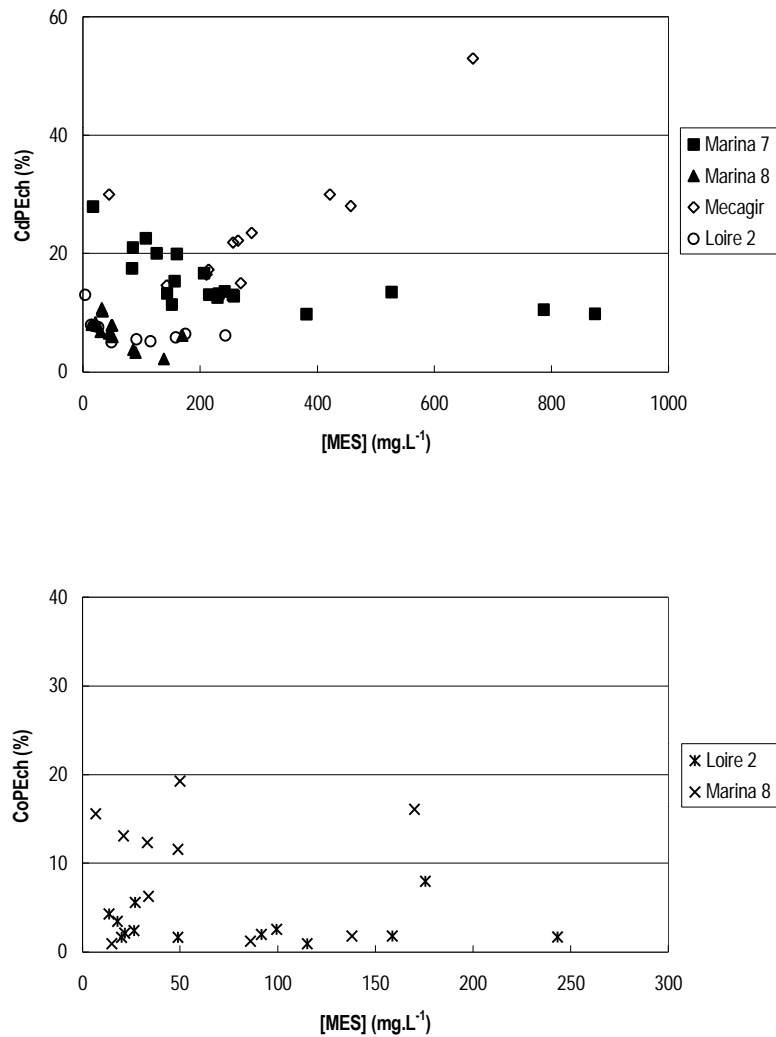


sorption/désorption réalisées dans des conditions *quasi in situ* (cf. figure VIII.13). Hormis l'hypothèse du rôle de la géochimie des particules pour expliquer les différences notables (cf. paragraphe VIII.1.2), cette plus grande irréversibilité de la fixation de Co vis-à-vis des particules de Loire pourrait résulter de la forte activité biologique durant la campagne *LOIRE 2* menée en période estivale. Rappelons en effet que comme Mn, la sorption du cobalt sur les particules est connue pour être sensible aux effets biologiques.

La fixation de Co sur les MES en milieu estuarien et les fractions particulières échangeables du métal qui en découlent serait en partie tributaire de la variation saisonnière de l'activité biologique dans l'estuaire, la différence de nature des particules pouvant également expliquer les différences observées d'un estuaire à l'autre pour une même période de l'année. Quant au cadmium, les fractions particulières susceptibles de participer aux processus d'échange dissous/particulaire dans la colonne d'eau seraient essentiellement liées à la nature géochimique des particules détritiques, en particulier à leur teneur en MOP avec laquelle il se trouverait fortement lié, ceci très rapidement. Ceci concerne aussi bien la nature des particules fraîches déversées dans l'estuaire par le fleuve dont la composition peut varier en fonction de la saison que la nature des particules celles en suspension dans la zone de turbidité maximale par les courants de marée et qui sont appauvries en métaux traces labiles du fait de leur séjour prolongé dans le bouchon vaseux.

La zone des estuaires où les stocks particulières labiles de Cd et Co sont susceptibles de peser le plus de poids sur les résultats fournis par le modèle MOCO est celle qui correspond aux turbidités comprises entre 30 mg.L⁻¹ et 1 g.L⁻¹ pour lesquelles les salinités faibles à moyennes propices à la désorption des éléments métalliques sont mesurées. Dans cette zone, nous avons observé que la fraction particulaire échangeable de Cd varie d'un point à l'autre de l'estuaire de la Seine et de la Gironde au cours d'une même campagne ainsi qu'en fonction de la saison (figure VIII.17). Par souci de simplification, nous avons choisi de ne pas utiliser une fraction particulaire échangeable variable en fonction de la salinité, mais au contraire une valeur moyenne identique tout le long du gradient salin et pour toutes les conditions saisonnières rencontrées. Ainsi, la fraction échangeable utilisée pour simuler les distributions de Cd mesurés lors des campagnes réalisées au sein de ces estuaires a été fixée à 10 % du cadmium particulaire total. Les fractions mobilisables de Cd mesurées dans l'estuaire de la Loire sont moins

Figure VIII.17. Relation entre les fractions particulières échangeables de Cd et Co évaluées selon les équations VIII.3 et VIII.4 et la teneur en matières en suspension (seuls les points de salinité inférieurs à 30 sont pris en compte)



variables. Une valeur moyenne de 7,5 % Cd particulaire échangeable a été utilisée pour les simulations. Quant à la fraction réactive de Co susceptible de participer aux échanges dissous/particulaire dans la colonne d'eau, avec le même souci de recourir à un système de modélisation le plus simple possible, nous avons considéré qu'elle constituait approximativement 3 % du cobalt particulaire total pour les MES de l'estuaire de la Loire et 10 % dans le cas des MES de l'estuaire de la Seine. En ce qui concerne le césium, les fractions particulières de l'isotope naturel stable et/ou des isotopes artificiels réellement échangeables en zone d'estuaire n'ont pas pu être évaluées au cours de ce travail

puisque aucune mesure directe des activités dissoutes et particulaires des radiocésiums ou du ^{133}Cs n'a été effectuée au cours des campagnes de terrain parallèlement à la conduite des expériences de marquage. Lors des expériences de désorption, nous avons montré que Cs se désorbait de manière à peu près équivalente à Cd tout le long du gradient salin (cf. figure VIII.11). Par conséquent, une fraction échangeable équivalente à la fraction échangeable moyenne mesurée pour Cd sur l'ensemble des estuaires sera utilisée lors des simulations des quelques données en radiocésiums disponibles dans l'estuaire du Rhône. Ces pourcentages sont assez proches des données indiquées au chapitre II (cf. paragraphe II.3.4).

4^{ème} Partie

MODELISATION

- CHAPITRE IX -

DESCRIPTION DU MODELE UTILISE ET MISE EN EQUATIONS

Le cadmium, le cobalt et le césium se caractérisent par une non conservativité lors de leur transfert en milieu estuarien. Compte tenu de la complexité des embouchures fluviales, le recours à la modélisation mathématique constitue une approche particulièrement adaptée à l'étude du comportement et de la spéciation de ces éléments. Les objectifs de la modélisation menée dans le cadre de ce travail étaient doubles. Il s'agissait à la fois d'améliorer la connaissance des mécanismes et des variables physico-chimiques régissant les processus de sorption/désorption de Cd, Co et Cs au cours du transit estuarien et de permettre une description quantitative des phénomènes dominants qui affectent leur spéciation. Les études expérimentales mises en œuvre à cette fin, aussi bien en laboratoire que lors des campagnes de terrain, ont permis de dégager les caractéristiques générales de sorption du cadmium, du cobalt et du césium et de déterminer les propriétés physico-chimiques de surface des particules représentatives des estuaires considérés dans ce travail. L'acquisition de ces données, en complément des éléments bibliographiques relatifs à la biogéochimie de Cd, Co et Cs en zone d'estuaire, a servi à adapter le modèle MOCO au comportement de chaque élément, afin de reproduire les partitions dissous/particulaire des éléments traces, mais aussi de déterminer les concentrations des différentes formes physico-chimiques (spéciation) sous lesquelles ils sont présents dans le milieu. Dans un premier temps, le modèle MOCO a été appliqué aux données expérimentales de sorption obtenues en laboratoire et/ou dans des conditions

quasi in situ lors des campagnes de terrain afin de déterminer les constantes d'affinité intrinsèques traduisant la réactivité des particules des différents sites vis-à-vis des trois éléments (cf. paragraphe VII.3.4). Le modèle a ensuite été utilisé pour simuler les mesures collectées au sein des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde au cours de ces dix dernières années. Cette ultime étape a permis de tester la validité de l'approche de modélisation envisagée pour chaque élément à travers la comparaison des résultats fournis par le calcul aux mesures disponibles.

IX.1. Présentation du modèle MOCO

MOCO est un modèle géochimique de spéciation conçu pour permettre de traiter différents types de réactions d'adsorption/désorption susceptibles de gouverner le comportement des éléments traces non conservatifs en milieu estuarien. Les différents processus qui peuvent être pris en compte sont décrits dans ce qui suit à travers l'application du modèle à la simulation du comportement de Cd, Co et Cs. A ce jour, le modèle permet de traiter les processus de sorption à travers la formation de complexes de sphère interne avec les groupes fonctionnels de surface (modèle de complexation de surface) ou comme une réaction d'échange cationique. Toutes les réactions y sont considérées comme étant *quasi* instantanément à l'équilibre et totalement réversibles. Le modèle est capable de reproduire non seulement la distribution des éléments entre la phase dissoute et particulaire, mais il permet aussi d'évaluer les concentrations des différentes espèces chimiques, spécialement celles qui sont les plus biodisponibles. Le calcul des espèces chimiques tient compte de la présence des ligands inorganiques et des cations majeurs de l'eau de mer qui entrent en compétition avec le métal pour les sites de complexation ou d'échange. L'effet des ligands organiques peut également être intégré. Seules les fractions particulaires échangeables sont concernées par les équilibres traités dans le modèle puisque les fractions incorporées dans la matrice cristalline et celles fortement associées aux matières en suspension ne participent pas aux phénomènes de redistribution dissous/particulaire au cours du transit estuarien. Par conséquent, les calculs de spéciation sont effectués en prenant en compte uniquement la fraction réactive adsorbée qui n'a pas eu le temps de migrer vers des sites profonds ou de s'associer aux particules de manière irréversible.

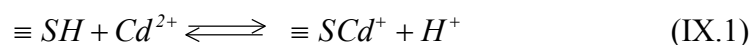
Par ailleurs, le modèle MOCO est un modèle géochimique ; il permet de considérer les différentes fractions qui composent les particules naturelles (oxy-hydroxydes, matière organique, ...) comme des phases adsorbantes individuelles ou bien de traiter les particules naturelles "de manière globale", sans distinction de phase. Dans cette dernière configuration, ce sont alors les paramètres de sorption "globaux" des particules qui sont pris en compte pour les simulations. C'est cette dernière approche que nous avons utilisé dans ce travail. Certains auteurs prédisent le comportement de solides complexes présents dans les milieux naturels vis-à-vis de l'adsorption à partir des propriétés connues des constituants de base (Marmier, 1994). Or si le principe d'additivité des propriétés intrinsèques des constituants de base est valable dans le cas des minéraux mixtes tels que la kaolinite ou d'un "simple" mélange alumine-silice (Marmier, 1994), celui-ci s'avère inapplicable aux caractéristiques de sorption des phases géochimiques composant les particules naturelles. En effet, à l'exception de la capacité d'échange cationique, la non additivité des propriétés de surface des particules naturelles mentionnée à plusieurs reprises par le passé (Zachara *et al.*, 1994 ; Vermeer, 1996) a été démontrée dans le cadre de cette étude (cf. chapitre VII). Ce constat résulte des nombreuses interactions qui existent entre les différentes fractions géochimiques en présence. Parmi les interactions relatées dans la littérature, on peut notamment citer la modification des propriétés des surfaces d'oxydes ou des minéraux argileux en présence de matière organique s'adsorbant à leur surface (Davis, 1982, 1984 ; Tipping et Cooke, 1982 ; Zhang et Liu, 1988 ; Gu *et al.*, 1996). Plusieurs études mettent également en évidence la non contribution de la phase argileuse aux propriétés globales de sorption des particules bien qu'elle présente une capacité de rétention des cations métalliques intrinsèque avérée. Ce phénomène résulte du "masquage" des argiles par des concrétions d'oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et/ou des *coatings* organiques (Auffret *et al.*, 1971 ; Pérès, 1984 ; Evans, 1999). D'autres auteurs ont recours aux paramètres de sorption de certaines des phases géochimiques constitutives qu'ils considèrent comme gouvernant à elles seules la réactivité globale des particules naturelles, comme les oxy-hydroxydes de fer ou la matière organique. A défaut de paramètres de surface et de sorption "réels" disponibles, il n'est pas rare que les propriétés intrinsèques globales de surface des particules soient extrapolées à partir des propriétés intrinsèques de sorption de ces phases ramenées à la proportion massique qu'elles représentent dans les matières en suspension (Gonzalez *et al.*, 1997). Or une telle approche

n'est pas toujours satisfaisante et adaptée. Ainsi, nous avons établi que c'est essentiellement la matière organique qui gouverne la réactivité des particules dans l'estuaire de la Seine vis-à-vis des éléments traces métalliques et non pas uniquement les oxy-hydroxydes de fer comme cela avait été présumé dans un premier temps par Gonzalez *et al.* (1996). Ces différentes approches nous ont donc paru inadéquates pour appréhender de manière satisfaisante les interactions entre les éléments traces et des matériaux aussi complexes que ceux rencontrés dans les milieux estuariens. Aussi, nous avons opté pour l'utilisation du modèle MOCO dans son approche "globale" qui traite les particules dans leur ensemble, sans distinction individuelle des fractions géochimiques, et eu recours aux paramètres de surface globaux déterminés expérimentalement à partir de substrats particuliers issus des sites d'étude. Cette démarche présente un double avantage. Elle permet en premier lieu de s'assurer de l'utilisation de paramètres de surface pertinents représentatifs de chaque système métal/solide étudié et de diminuer au maximum l'incertitude sur les paramètres de sorption qui est une source importante de discordance entre les résultats du modèle et les données de terrain. Si une discordance est observée, la pertinence des hypothèses de base du modèle MOCO ou la cohérence des processus pris en compte sont les facteurs à remettre en cause. L'approche adoptée ici permet par ailleurs de limiter l'empirisme et le nombre de paramètres ajustés.

IX.2. Choix des processus simulés pour chaque élément

IX.2.1. Modèle de spéciation du cadmium

La spéciation du cadmium au cours du transit estuarien est simulée grâce à un modèle chimique de complexation de surface traitant l'adsorption de Cd comme la formation de complexes monodentates de sphère interne avec les groupes fonctionnels de surface des matières en suspension (figure IX.1). L'équilibre IX.1 associé à la constante de complexation globale apparente K_{CS}^{Cd} traduit la fixation du métal sur les particules :



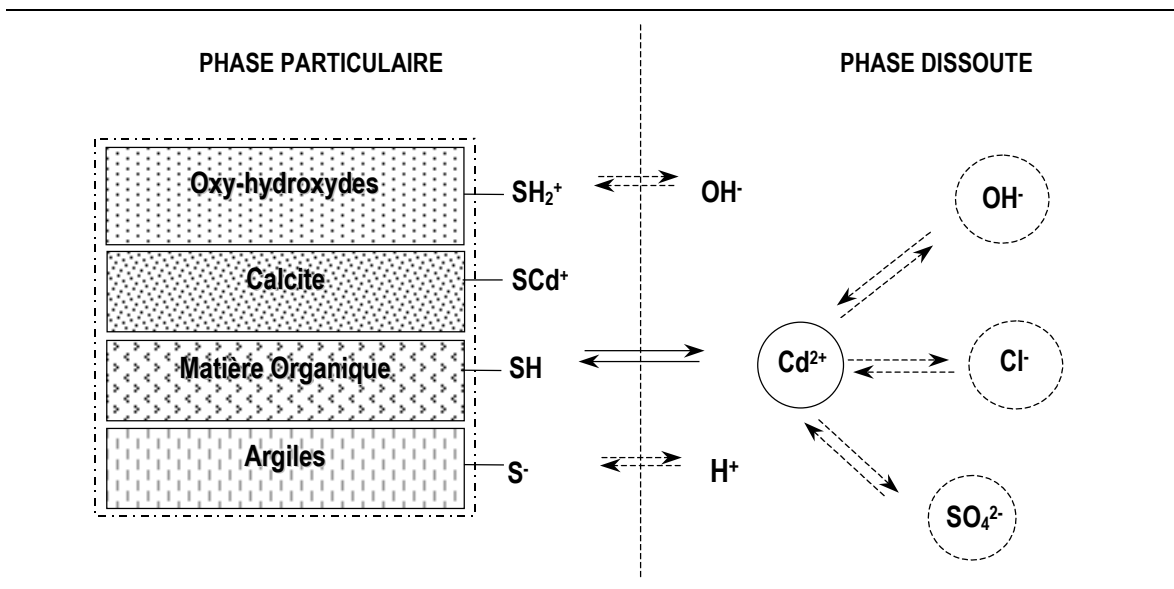
$\equiv SH$ désigne les sites "O-donneurs" présents à la surface des particules aussi bien amphotères (hydroxyles) que non amphotères (carboxyliques, phénoliques). Nous considérons que ces sites actifs de surface correspondent aux sites échangeurs de protons

"moyens" déterminés lors des titrages acido-basiques. Certains auteurs introduisent des sites de complexation des espèces métalliques différents de ceux des sites de fixation des protons, l'argument avancé par ces derniers étant que les cations métalliques de rayon ionique plus important que ceux des protons ne peuvent pas atteindre la totalité des sites protonés (Bartschat *et al.*, 1992). Si l'on excepte les quatre échantillons de l'estuaire de la Seine pour lesquels des densités largement supérieures à 10 sites/nm² ont été déterminées, les substrats estuariens considérés dans cette étude se caractérisent par une densité de sites actifs de surface qui reste assez faible, de 2 à 5 sites/nm² dans le cas des estuaires de la Loire et de la Gironde. Bien que plus élevée, celle des particules des estuaires de la Seine et du Rhône demeure modérée avec des valeurs moyennes autour de 10 et 15 sites/nm² (cf. tableaux VII.13 et VII.15). De ce fait, nous estimons que les ions Cd²⁺ sont capables d'atteindre et d'occuper la totalité de ces sites. D'autre part, la formation exclusive de complexes monodentates $\equiv SCd^+$ est envisagée pour deux raisons. La première est que la majorité des travaux concernant la modélisation de l'adsorption de Cd sur des surfaces minérales (oxydes métalliques, kaolinite, ...) montre que la considération de ce seul type de complexes de sphère interne permet de reproduire de manière satisfaisante les isothermes d'adsorption observées (Dzombak et Morel, 1990 ; Benhyahya, 1996). La seconde est que la formation de complexes bidentates $\equiv(S)_2M$ est généralement peu envisagée lors de l'adsorption sur les phases organiques pour des raisons de gêne stérique. Or, nous avons établi le rôle de la fraction organique dans la réactivité de surface des particules estuariennes, particulièrement prépondérant dans le cas des MES des estuaires de la Seine et du Rhône. Dans ces conditions, l'adsorption de Cd est régie par la loi d'action de masse ci-dessous :

$$[\equiv SCd^{2+}] = \frac{K_{CS}^{Cd} \cdot [\equiv SH][Cd^{2+}]}{[H^+]} \quad (IX.2)$$

avec $[\equiv SCd^+]$ correspondant à la concentration de cadmium adsorbé, $[\equiv SH]$ la concentration de sites de sorption à la surface des particules et $[Cd^{2+}]$ la concentration libre en métal, grandeurs toutes exprimées en mol.L⁻¹.

Figure IX.1. Schéma des différentes réactions prises en compte dans le modèle de spéciation de Cd



Le comportement de Cd en estuaire est essentiellement gouverné par la complexation avec les anions majeurs de l'eau de mer et surtout par la stabilité de ses chlorocomplexes qui sont à l'origine de la désorption rapide de la fraction réactive du métal associé au matériel particulaire fluvial dès son introduction dans les eaux estuariennes. Seuls les ions Cl^- , SO_4^{2-} et OH^- sont pris en compte pour le calcul de la spéciation du métal dans la phase dissoute. Les tests de sensibilité du modèle aux différents ligands inorganiques dissous ont montré que le rôle majeur des chlorures dans la distribution de Cd tout au long du transit alors que les sulfates n'ont qu'une faible influence dans la zone des salinités > 15 (Gonzalez *et al.*, 1997). Quant aux ions hydroxydes, ils n'ont un effet important qu'aux faibles salinités où le processus dominant est encore l'adsorption du métal sur les particules. Les ligands organiques dissous, dont il est difficile d'évaluer opérationnellement le pouvoir complexant, ne sont pas considérés dans le modèle. Les études de sensibilité réalisées indiquent qu'ils n'interviendraient de manière notable qu'à partir d'une concentration seuil de l'ordre de 10^{-8} M si une constante de complexation de l'ordre de celles des composés organiques anthropiques tels que l'EDTA est utilisée (Gonzalez *et al.*, 1999). Les réactions compétitives de complexation de Cd qui prennent place dans la phase dissoute sont regroupées dans le tableau IX.1. Les constantes d'équilibre associées sont issues des travaux de Comans et van Dijk (1988).

Tableau IX.1. Equilibres pris en compte pour le calcul de la spéciation dissoute de Cd. Les constantes sont issues des travaux de Comans et van Dijk (1988). Les valeurs utilisées sont celles correspondant à 25°C. Aucune correction de température n'est effectuée

$Cd^{2+} + Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl^{+}$	$\log K_1 = 2.0$
$Cd^{2+} + 2 Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_2^0$	$\log K_2 = 2.6$
$Cd^{2+} + 3 Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_3^{-}$	$\log K_3 = 2.4$
$Cd^{2+} + 4 Cl^{-} \rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$	$\log K_4 = 1.7$
<hr/>	
$Cd^{2+} + OH^{-} \rightleftharpoons CdOH^{+}$	$\log K_5 = 3.92$
$Cd^{2+} + 2 OH^{-} \rightleftharpoons CdOH_2^0$	$\log K_6 = 7.65$
$Cd^{2+} + 3 OH^{-} \rightleftharpoons CdOH_3^{-}$	$\log K_7 = 8.70$
$Cd^{2+} + 4 OH^{-} \rightleftharpoons CdOH_4^{2-}$	$\log K_8 = 8.65$
<hr/>	
$Cd^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CdSO_4^0$	$\log K_9 = 2.45$
$Cd^{2+} + 2 SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_2^{2-}$	$\log K_{10} = 3.44$
$Cd^{2+} + 3 SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_3^{4-}$	$\log K_{11} = 3.09$
$Cd^{2+} + 4 SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_4^{6-}$	$\log K_{12} = -0.72$

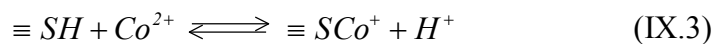
IX.2.2. Modèle de spéciation du cobalt

En raison de sa grande sensibilité à l'activité biologique du milieu et à son affinité pour les oxydes de manganèse néoformés avec lesquelles il est susceptible de coprécipiter lorsque les conditions physico-chimiques s'y prêtent, la biogéochimie du cobalt en milieu estuarien apparaît beaucoup plus complexe que celles de Cd et de Cs. Nous avons néanmoins montré que comme pour Cd et Cs, la sorption du cobalt sur les MES se trouvait réduite avec l'augmentation de la salinité. La réduction de la sorption est toutefois moins marquée que celles observées pour les deux autres éléments en raison de la faible complexation des anions majeurs en phase dissoute. Contrairement à Cd, celle-ci serait due essentiellement à l'effet compétiteur des ions majeurs Ca^{2+} et Mg^{2+} (cf. paragraphe VII.3.4). Au cours du chapitre II, nous avons par ailleurs souligné l'existence d'épisodes

de remobilisation de Co dans la première partie du gradient de salinité dans l'estuaire de la Seine, pouvant effectivement laisser supposer un rôle des cations majeurs dans la redistribution du Co observée (cf. paragraphe II.4). Un phénomène de désorption analogue des radiocobalts dans la première partie du gradient salin a été rapporté dans l'estuaire du Rhône (Martin et Thomas, 1990). A l'inverse des phénomènes d'enlèvement de la phase dissoute peuvent être également constatés dans les faibles salinités ou au niveau de la zone du bouchon vaseux, ceux-ci pouvant être interprétés comme une adsorption du Co dissous déversé par les eaux fluviales sur les MES estuariennes (cas des campagnes *MARINA 6*, *MARINA 8* et *LOIRE 2*). A l'appui de ces éléments, comme indiqué au paragraphe VII.3.4, deux types de processus de sorption/désorption ont été envisagés dans le cadre de ce travail pour simuler les redistributions du cobalt qui peuvent intervenir au cours du transit estuarien : l'effet compétiteur des ligands inorganiques dissous sur l'adsorption de Co sur les sites de complexation ; l'effet compétiteur des ions Ca et Mg vis-à-vis de la fixation de Co *via* les sites négatifs de la MOP et/ou des argiles les plus accessibles (échange cationique) ou de complexation (figure IX.2).

IX.2.2.1. Modèle de complexation de surface "simple"

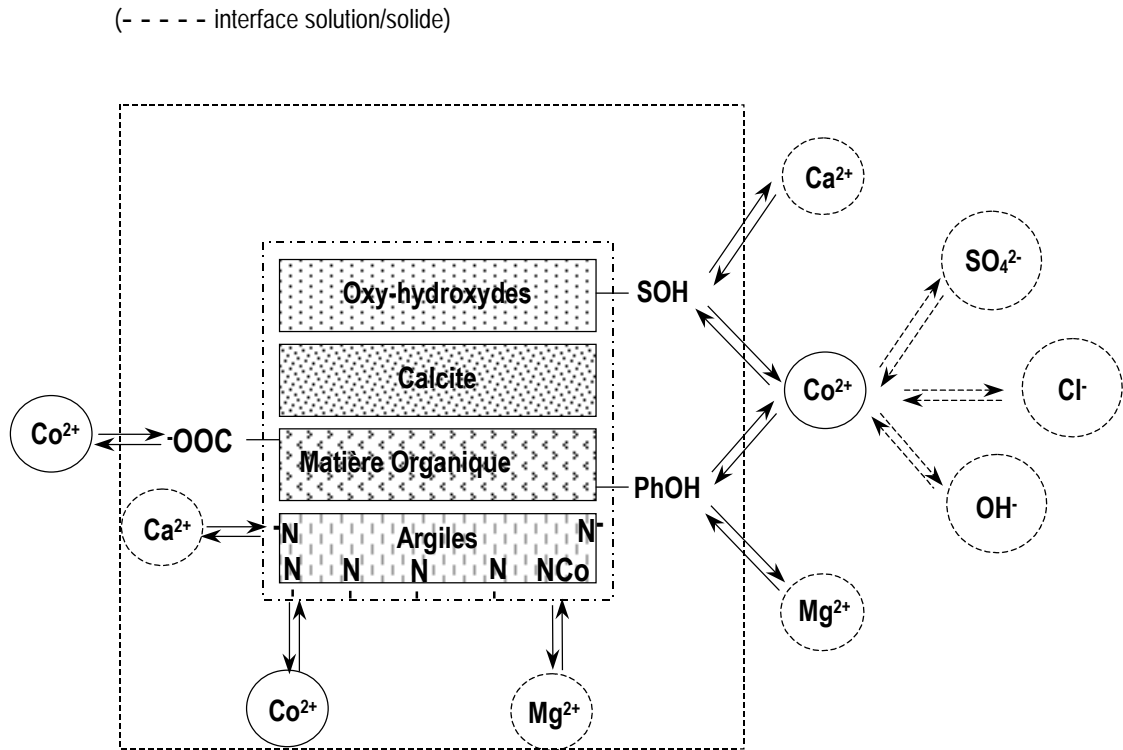
Dans un premier temps, l'adsorption du cobalt est donc simulée de manière analogue à l'approche adoptée pour le cadmium qui permet de décrire la compétition entre la complexation du métal par les ligands de surface $\equiv SH$ et sa complexation par les ligands dissous. La fixation du cobalt à la surface des particules est décrite comme la formation de complexes monodentates de sphère interne avec les sites de complexation. Celle-ci est traduite par l'équilibre IX.3 auquel est associée la constante de complexation de surface apparente K_{CS}^{Co} :



Comme pour le cadmium, la quantité de cobalt particulaire s'exprime alors selon l'expression IX.4 :

$$[\equiv SCo^{2+}] = \frac{K_{CS}^{Co} \cdot [\equiv SH][Co^{2+}]}{[H^+]} \quad (IX.4)$$

Figure IX.2. Equilibres possibles pouvant régir la spéciation de Co en milieu estuarien et pris en compte dans le modèle MOCO (-COO⁻ = sites carboxyliques ; -PhOH = sites phénoliques ; -SOH = sites amphotères associées aux phases minérales ; N⁻ = sites échangeurs de cations)



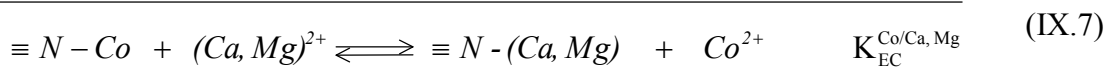
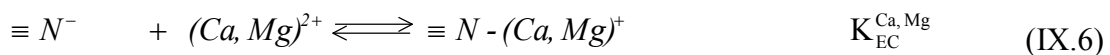
Les réactions de complexation compétitives en solution prises en compte dans le cas du cobalt figurent dans le tableau IX.2. Les équilibres indiqués concernent la complexation de Co par les chlorures et les sulfates qui contrôlent majoritairement la spéciation dissoute du cobalt dans l'eau de mer (cf. chapitre II). La complexation par les hydroxydes est également prise en compte bien qu'elle ait moins d'importance. Les valeurs des constantes utilisées pour les différents équilibres dissous sont tirées des travaux de Morel et Hering (1993) et Sioud (1994). La formation d'espèces organiques dans la phase dissoute n'est pas considéré compte tenu du rôle mineur des ligands dissous rapporté par Sioud (1994) et Lofts et Tipping (1998) et du manque d'informations (nature, concentration, pouvoir complexant) dont nous disposons.

Tableau IX.2. Equilibres de complexation en phase dissoute considérés pour la spéciation de Co. Les valeurs des constantes sont issues des travaux de Morel et Hering (1993) et Sioud (1994). Il s'agit de valeurs à 25°C qui sont utilisées sans aucune correction de température

$Co^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CoSO_4^0$	$\log K_1 = 2.36$
$Co^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CoCl^+$	$\log K_2 = 0.5$
$Co^{2+} + OH^- \rightleftharpoons CoOH^+$	$\log K_3 = 4.3$
$Co^{2+} + 2 OH^- \rightleftharpoons CoOH_2^0$	$\log K_4 = 5.1$
$Co^{2+} + 3 OH^- \rightleftharpoons CoOH_3^-$	$\log K_5 = 10.5$

IX.2.2.2. Modèle d'échange ionique "simple"

Un certain nombre d'auteurs avance la thèse d'une désorption de la partie la plus réactive du cobalt associée de manière réversible à la phase argileuse et/ou à la MOP pour expliquer le transfert de la phase particulaire à la phase dissoute observé dans les premières salinités, phénomène qui met en jeu une compétition ionique de cette fraction désorbable avec les cations majeurs Ca et Mg. Aussi nous avons testé cette deuxième hypothèse en étudiant l'adéquation des distributions dissoutes et particulaires du Co mesurées sur le terrain avec celles obtenues par le calcul à l'aide d'un "simple" modèle d'échange cationique Co/(Ca, Mg). Les réactions prises en compte dans ce cas sont les suivantes :

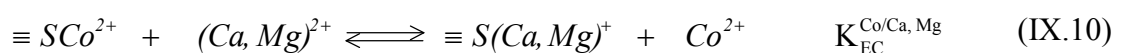


Dans cette approche, les équilibres de complexation en phase dissoute sont considérés parallèlement à l'effet compétiteur des ions alcalino-terreux pour les sites d'échange. En ce

qui concerne les paramètres associés à la phase particulaire, le modèle tient compte non plus de la densité globale en sites réactifs "O-donneurs" mais de la concentration totale en sites échangeurs de cations $\equiv N$ exprimée en mole par gramme de particule, incluant les sites carboxyliques $\equiv COO^-$, et des constantes K_{EC}^{Co} et $K_{EC}^{Ca, Mg}$ associées à ces sites. Dans ce type de modèle, les sites d'échange sont supposés n'être occupés spécifiquement que par les ions Co^{2+} et les éléments métalliques majeurs Ca et Mg et les constantes d'affinité de Ca et Mg pour les sites des aluminosilicates et/ou des sites négatifs de la matière organique sont supposées identiques. L'autre hypothèse de base du modèle d'échange d'ions est que la concentration totale des sites d'échange est largement inférieure par rapport à la concentration totale des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , ce qui fait que la concentration totale de ces espèces libres en solution n'est significativement pas affectée par suite de l'occupation des sites par les éléments majeurs.

IX.2.2.3. Modèle de complexation de surface bi-cations

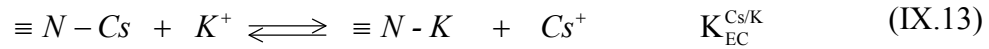
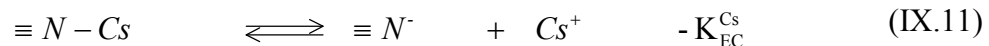
La compétition par les ligands inorganiques dissous apparaissant insuffisante pour expliquer la diminution du taux de fixation du cobalt sur les particules estuariennes le long du gradient de salinité (cf. résultats présentés au chapitre VII), un troisième modèle a également été testé. Celui-ci consiste en un modèle de complexation de surface "bi-cations" analogue à celui développé par Sioud (1994) dans lequel les ions métalliques Co^{2+} et les ions alcalino-terreux Ca^{2+} et Mg^{2+} se trouvent en compétition pour les sites échangeurs de protons "globaux" des particules :



L'effet de la complexation de Co par les anions majeurs de l'eau de mer est considéré parallèlement aux processus compétitifs de sorption intervenant à l'interface.

IX.2.3. Modèle de spéciation du césium

La distribution du césium le long du gradient salin est reproduite à l'aide d'un modèle d'échange ionique avec les ions potassium entrant en compétition avec Cs pour les sites contribuant à la capacité d'échange cationique des particules. Le césium ne présentant aucune affinité connue pour quelque ligand dissous que ce soit, ni organique, ni inorganique (cf. chapitre II), les équilibres pris en compte se résument aux réactions d'échange des ions monovalents Cs⁺ et K⁺ sur les particules comme suit :



Les hypothèses adoptées dans ce cas sont analogues à celles décrites pour le modèle d'échange ionique considéré pour Co, à savoir une saturation des sites d'échange par les ions K⁺ n'affectant pas la concentration en solution de ces espèces majeures et une occupation spécifique de ces sites par les seuls éléments Cs et K. Il faut noter que nous avons suggéré que le césium pouvait probablement également s'associer aux sites négatifs de surface dans les premières heures de contact avec les MES par le biais de liaisons électrostatiques faibles, notamment ceux de la matière organique. Il est donc possible qu'une partie du césium qui se désorbe au cours du transit résulte d'une compétition entre le métal associé à ces sites et les cations majeurs tels que Na, Ca et Mg présentant une plus forte affinité pour la matière organique. Ce phénomène peut apparaître d'autant moins mineur que les particules du milieu estuarien considéré sont particulièrement riches en matière organique (Seine et Rhône) Dans ces conditions, des écarts notables entre les résultats fournis par le modèle d'échange d'ions Cs/K et les profils de césium stable ou des radiocésiums artificiels mesurés dans de telles zones pourrait souligner l'importance de ce processus et la nécessité d'en tenir compte.

IX.3. Equations de base du modèle MOCO

IX.3.1. Bilans de masse et de charge

Les différents équilibres pris en compte pour décrire la spéciation des trois éléments sont transcrits dans le modèle MOCO par un certain nombre d'équations mathématiques basées sur les deux principes fondamentaux de la conservation de la matière et de l'électroneutralité du système. Le principe de conservativité s'applique à la fois aux sites réactifs de surface et à l'élément total, ce qui donne lieu aux équations figurant aux tableaux IX.3 et IX.4.

Les sites de surface pris en compte correspondent tantôt aux sites échangeurs de protons dont la concentration totale a été évaluée à partir des titrages acido-basiques, tantôt aux sites échangeurs de cations dont la quantité a été estimée par la mesure des indices de saturation aux ions ammonium. Dans le cas des modèles "simples" de complexation de surface utilisés pour Cd et Co, la concentration totale des sites de complexation est égale à la somme des sites libres et des sites occupés par le métal (équations IX.14 et IX.15), tandis que pour le modèle "bi-cations", celle-ci est égale à la somme des sites non occupés et ceux complexés à la fois par les ions Co^{2+} et les ions compétiteurs Ca^{2+} et Mg^{2+} (équation IX.17). Dans les équations IX.14 et IX.15, les concentrations des espèces $[=SOH_2^+]$, $[=SOH]$ et $[=SO^-]$ sont fonction du pH. Dans le cas du modèle d'échange d'ions également envisagé pour Co et appliqué au césium, pour lequel on suppose que seuls les espèces Co et Ca/ Mg ou bien les cations Cs^+ et K^+ se fixent spécifiquement aux sites échangeurs de cations, le principe de conservativité conduit aux relations décrites en IX.16 et IX.18. Dans le cas des estuaires de la Seine et du Rhône, les équations IX.14 et IX.15 et IX.17 se simplifient puisque du fait du comportement acido-basique globalement non amphotère des particules de ces deux sites, les termes dans lesquels figurent la première constante d'acidité $Ka_{1,s}$ disparaissent. Quant aux quantités totales en Cd et en Co, ces dernières se répartissent entre la concentration du métal libre, celle engagée dans des complexes dissous et la concentration adsorbée sur les particules. L'expression de la concentration totale en césium s'exprime de manière plus simple puisque Cs n'est engagé dans aucun complexe en solution.

Tableau IX.3. Bilans de masse appliqués aux sites de sorption des particules dans le cadre des modèles de spéciation de Cd, Co et Cs. Les équations décrites s'appliquent aux particules présentant une surface globalement amphotère (cas des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde). Dans le cas des particules caractérisées par un comportement acido-basique globalement non amphotère (cas des particules des estuaires de la Seine et du Rhône), les termes dans lesquels $K_{a1,s}$ apparaît n'interviennent plus

Cd	$[\equiv SOH]_{tot} = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCd^+]$ $= [\equiv SOH] \left(1 + \frac{[H^+] \gamma_{H^{2+}}}{K_{a1,s}} + \frac{K_{a2,s}}{[H^+] \gamma_{H^+}} + K_{CS}^{Cd} \frac{[Cd^{2+}] \gamma_{Cd^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.14)
	- Complexation de surface simple :	
	$[\equiv SOH]_{tot} = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCo^+]$ $= [\equiv SOH] \left(1 + \frac{[H^+] \gamma_{H^{2+}}}{K_{a1,s}} + \frac{K_{a2,s}}{[H^+] \gamma_{H^+}} + \frac{K_{CS}^{Co} [Co^{2+}] \gamma_{Co^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.15)
Co	- Echange ionique simple :	
	$[\equiv N]_{tot} = [\equiv N] + [\equiv N - Co] + [\equiv N - (Ca, Mg)]$ $= [\equiv N] \left(1 + K_{EC}^{Co} [Co^{2+}] \gamma_{Co^{2+}} + K_{EC}^{Ca, Mg} [(Ca, Mg)^{2+}] \gamma_{(Ca, Mg)^{2+}} \right)$	(IX.16)
	- Complexation de surface compétitive "bi-cations" :	
	$[\equiv SOH]_{tot} = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SOH] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCo^+] + [\equiv SO(Ca, Mg)^+]$ $= [SOH] \left(1 + \frac{[H^+] \gamma_{H^{2+}}}{K_{a1,s}} + \frac{K_{a2,s}}{[H^+] \gamma_{H^+}} + \frac{K_{CS}^{Co} [Co^{2+}] \gamma_{Co^{2+}} + K_{CS}^{Ca, Mg} \{ [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \} \gamma_{(Ca, Mg)^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.17)
Cs	$[\equiv N]_{tot} = [\equiv N] + [\equiv N - Cs] + [\equiv N - K]$ $= [\equiv N] \left(1 + K_{EC}^{Cs} [Cs^+] \gamma_{Cs^+} + K_{EC}^K [K^+] \gamma_{K^+} \right)$	(IX.18)

Deux équations supplémentaires sont considérées dans le cadre du modèle de complexation de surface. Il s'agit des équations IX.24 et IX.25 qui permettent de calculer les constantes de complexation apparentes à partir des constantes intrinsèques. L'équation IX.24 tient compte de la première non idéalité du système liée à l'existence de la charge de surface des particules qui occasionne des interactions coulombiques s'opposant à l'adsorption des ions Cd^{2+} et Co^{2+} :

$$K_{CS}^{Cd, Co} (app) = K_{CS}^{Cd, Co} (int) \cdot \exp\left(-\frac{F}{RT} z \Psi_0\right) \quad (IX.24)$$

Tableau IX.4. Equations de conservation appliquées à Cd, Co et Cs dans le cadre des modèles de spéciation utilisés

Cd	$[Cd]_{tot} = [Cd^{2+}] \left(1 + \sum_{\substack{\text{espèces} \\ \text{dissoutes}}} K_i \{[L]\gamma_L\}^j [C_{esp}] \frac{\gamma_{Cd^{2+}}}{\gamma_{esp}} + K_{CS}^{Cd} \frac{\gamma_{Cd^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.19)
Co	<p>- Complexation de surface simple :</p> $[Co]_{tot} = [Co^{2+}] \left(1 + \sum_{\substack{\text{espèces} \\ \text{dissoutes}}} K_i \{[L]\gamma_L\}^j [C_{esp}] \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{\gamma_{esp}} + K_{CS}^{Co} \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.20)
	<p>- Echange ionique simple :</p> $[Co]_{tot} = [Co^{2+}] (1 + K_{EC}^{Co} \cdot \gamma_{Co^{2+}})$	(IX.21)
	<p>- Complexation de surface compétitive "bi-cations" :</p> $[Co]_{tot} = [Co^{2+}] \left(1 + \sum_{\substack{\text{espèces} \\ \text{dissoutes}}} K_i \{[L]\gamma_L\}^j [C_{esp}] \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{\gamma_{esp}} + K_{CS}^{Co} \frac{\gamma_{Co^{2+}}}{[H^+] \gamma_{H^+}} \right)$	(IX.22)
Cs	$[Cs]_{tot} = [Cs^+] (1 + K_{EC}^{Cs} \cdot \gamma_{Cs^+})$	(IX.23)

La relation IX.25 liant le potentiel de surface à la densité de charge de surface σ_0 (mol.m⁻²) est la même que celle utilisée dans le mode DLM du code de calcul FITEQL dérivant du modèle simplifié de Gouy-Chapman. La charge totale de surface Q_0 est égale à la somme de toutes espèces chargées comme décrit au tableau IX.5.

$$\sigma_0 = \frac{F}{S_{spé} \times A} \cdot Q_0 = 2,3 \cdot \sqrt{I} \cdot \Psi_0 \quad (IX.25)$$

où F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹) ;

$S_{spé}$: surface spécifique des matières en suspension (m².g⁻¹) ;

A : charge particulaire totale (g.L⁻¹) ;

Q_0 : charge de surface (mol.L⁻¹) ;

I : force ionique du milieu (mol.L⁻¹) ;

Ψ_0 : potentiel de surface (C.m⁻²)

En ce qui concerne le modèle d'échange d'ions, aucune interaction électrostatique n'est prise en compte dans la mesure où, rappelons-le, la réaction entre l'espèce métallique et la surface est supposée se dérouler sans transfert de charge. De fait il n'est pas nécessaire d'introduire d'autres équations que celles traduisant la conservation de la masse, l'électroneutralité des phases solide et liquide étant par essence vérifiées dans la théorie de l'échange d'ions.

Tableau IX.5. Expression de la charge de surface dans le modèle de complexation utilisé pour Cd et Co en fonction des estuaires étudiés

Charge de surface Q_0		
	Estuaires LOIRE/GIRONDE (particules caractérisées par 2 pKa "moyens")	Estuaires SEINE/RHONE (particules caractérisées par un pKa "moyen")
Cd	$Q_0 = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCd^+]$	$Q_0 = [\equiv Z^-] + [\equiv ZCd^+]$
Co	<p>- Complexation de surface seule :</p> $Q_0 = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCco^+]$ <p>- Complexation de surface compétitive "bi-cations" :</p> $Q_0 = [\equiv SOH_2^+] + [\equiv SO^-] + [\equiv SOCco^+] + [\equiv SO(Ca, Mg)^+]$	<p>- Complexation de surface seule :</p> $Q_0 = [\equiv Z^-] + [\equiv ZCo^+]$ <p>- Complexation de surface compétitive "bi-cations" :</p> $Q_0 = [\equiv Z^-] + [\equiv ZCo^+] + [\equiv Z(Ca, Mg)^+]$

IX.3.2. Spéciation de Co et de Cd dans le dissous

Les réactions participant à la distribution de ces deux éléments dans la phase dissoute ont été précisées au paragraphe précédent. Chaque équilibre se rapportant à Cd et Co est décrit par une loi d'action de masse dont la forme générale est exprimée comme suit :

$$K_{i=1 \text{ à } 12} = [ML]\gamma_{CdL} (\gamma_L [L])^{j=1 \text{ à } 4} \times \frac{1}{[Cd^{2+}]\gamma_{Cd^{2+}}} \quad (\text{IX.26})$$

$$K_{i=1 \text{ à } 5} = [ML]\gamma_{CoL} (\gamma_L [L])^{j=1 \text{ à } 4} \times \frac{1}{[Co^{2+}]\gamma_{Co^{2+}}} \quad (\text{IX.27})$$

où "CdL" et "CoL" représentent les espèces complexées des métaux traces en phase dissoute et j le coefficient stœchiométrique correspondant aux équilibres de complexation avec les ligands i (cf. tableaux IX.1 et IX.2).

Les coefficients d'activité γ de chaque espèce dissoute (ligands inorganiques, éléments traces et leurs diverses formes complexées dissoutes) sont calculés à partir de la formule de Davies qui permet de traiter la seconde non idéalité des systèmes chimiques considérés qui résulte de la force ionique importante observée dans les milieux estuariens. Celle-ci varie de 0,003 M dans la zone des eaux douces fluviales à 0,7 M dans la zone des eaux marines. L'utilisation de la formule de Davies pour les forces ioniques élevées ($I > 0,5$ M) peut entraîner des erreurs notables dans le calcul des espèces dissoutes (Turner, 1995). Pour Cd, il peut y avoir des différences de l'ordre de 20 % entre les constantes de complexation calculées à partir de l'équation de Davies et celles données par Smith et Martell (1976) pour $I = 1$ M. Toutes nos simulations ont été réalisées pour des forces ioniques $< 0,7$ M. Dans ces conditions, les erreurs dans les calculs de spéciation réalisés après correction des coefficients d'activité à partir de la formule de Davies restent faibles. Pour des calculs de spéciation plus précis dans les salinités élevées (salinité > 26), la variante à l'équation de Davies proposée par Turner *et al.* (1981) peut être utilisée.

En chaque point du gradient, la force ionique I est calculée de manière empirique selon la formule proposée par Fiol *et al.* (1995) dans laquelle S représente la salinité :

$$I = 0.0029 + 18.575 \cdot 10^{-2} S + 1.639 \cdot 10^{-5} S^2 \quad (\text{IX.28})$$

Avec le pH, la salinité et les concentrations en matières en suspension, les concentrations des ligands dissous constituent les variables du modèle. La concentration en ions chlorure est calculée à partir de la loi liant chlorinité et salinité (Aminot, 2000) :

$$S = 1.80 \times Cl \quad (\text{IX.29})$$

La concentration des ions hydroxyde est calculée à partir de la valeur du pH du milieu selon l'expression IX.30 dans laquelle pKe est pris égal à 13,8 :

$$[OH^-] = \frac{Ke}{[H^+]} = 10^{(-pKe + pH)} \quad (IX.30)$$

Quand aucune mesure directe n'est disponible, la concentration en ions sulfate est déterminée à partir de la loi de Dittmar en prenant une limite fluviale variant entre $2 \cdot 10^{-4}$ et $6 \cdot 10^{-4}$ M en fonction de l'estuaire et une limite marine de 0,02 M pour les quatre estuaires. Le même procédé est appliqué pour le calcul des concentrations estuariennes en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et en ions K^+ . Dans ce cas, nous avons utilisé des concentrations de référence fluviale et marine identiques quelque soit l'estuaire, égales respectivement à $3 \cdot 10^{-3}$ et $6,2 \cdot 10^{-2}$ M pour les espèces alcalino-terreuses et à 10^{-4} et 0,01 M pour les ions potassium.

IX.4. Résolution mathématique

Le modèle MOCO est élaboré pour permettre d'effectuer les simulations des campagnes de mesures. A partir de la concentration totale de l'élément considéré, le modèle calcule les différentes espèces dissoutes et sorbées par adsorption et/ou échange cationique en fonction des conditions physico-chimiques (salinité, [MES], pH, ligands dissous) et de la réactivité de surface des particules (surface spécifique, densité de sites actifs de complexation, constantes d'acidité et constantes de complexation ou bien capacité d'échange cationique et constantes d'échange). Ce calcul est effectué à travers la résolution numérique du système d'équations non linéaires qui découle des bilans de masse et de charge propre à chaque système décrits précédemment. L'arrangement des différentes équations bilans conduisant au système d'équations non linéaires défini à partir d'un certain nombre d'inconnues ainsi que le mode de résolution sont explicités dans le rapport de Dufrancatel (1997). Le système est résolu selon la méthode itérative de Levenberg-Marquardt qui condense la méthode de Newton et la méthode du gradient. La méthode du gradient est de convergence linéaire et donc plus lente que la méthode de Newton de convergence quadratique. Cependant, cette dernière demande de disposer d'un très bon estimé des inconnues au départ alors que la méthode du gradient se contente généralement d'un estimé moins précis. Aussi, la méthode de Levenberg-Marquardt génère l'estimé nécessaire à la méthode de Newton par la méthode du gradient.

Le modèle MOCO comprend une procédure d'ajustement qui permet de déterminer les constantes de complexation et d'échange des particules naturelles. Les équilibres qui décrivent la complexation avec les différents ligands dissous et particulaires ou bien encore les réactions de sorption impliquant les sites d'échange le cas échéant sont alors résolus de manière à reproduire au mieux les données d'adsorption des analogues radioactifs des éléments étudiés obtenus à partir de suspensions préparées dans des conditions physico-chimiques données (expériences de marquage/laboratoire) ou bien celles acquises dans des conditions *quasi in situ* (expériences de marquage/campagnes de terrain) (cf. paragraphe VII.3.4). Dans ce cas, la constante à ajuster constitue une inconnue supplémentaire dans le système d'équations non linéaires à résoudre (Dufrancatel, 1997).

- CHAPITRE X -

VALIDATION DE L'APPROCHE
DE MODELISATION

Dans le but de valider l'approche de modélisation adoptée dans le cadre de cette étude et d'en examiner les limites, les modèles thermodynamiques décrits au chapitre précédent ont été utilisés pour simuler, à partir des données obtenues sur le terrain, les distributions de Cd, Co et Cs dans les quatre estuaires majeurs français : la Seine, la Loire, la Gironde et le Rhône (estuaire pour lequel nous disposons de peu de données). La majeure partie des données qui ont servi aux simulations constituent les résultats des mesures réalisées lors des campagnes effectuées dans le cadre notamment du programme *Seine-Aval* et du chantier atlantique du *PNEC*. La validation repose sur la comparaison des mesures dissoutes et particulières des trois éléments réalisées sur le terrain et des concentrations simulées à l'aide du modèle MOCO. Pour une concentration totale en contaminant donnée par les mesures de terrain, le modèle calcule les concentrations des différentes espèces dissoutes et particulières de l'élément trace à l'équilibre en regard des conditions physico-chimiques mesurées. Pour rendre plus aisée la lecture des comparaisons mesures/modèle, les différentes espèces dissoutes de Cd, Co et Cs, c'est-à-dire les concentrations libres des éléments ainsi que celles des formes complexées par les ligands inorganiques considérés (chlorure, sulfate, hydroxyde) ne sont pas présentées. Les résultats des simulations sont exprimés sous forme de concentration ou de pourcentage de l'élément dissous total correspondant à la somme

des concentrations ou des pourcentages de toutes les espèces dissoutes calculées par le modèle. Quant aux concentrations particulières simulées indiquées, elles correspondent à la somme des concentrations particulières adsorbées calculées et des fractions non échangeables de chaque élément. Ces concentrations dissoutes et particulières totales données par le modèle sont comparées avec les mesures effectives observées *in situ*.

X.1. Simulation du comportement de Cd

X.1.1. Présentation des campagnes simulées

Des trois éléments étudiés, le cadmium constitue le métal pour lequel nous disposons du plus grand nombre de mesures de terrain. Celles-ci concernent les trois estuaires de la façade atlantique. Pour la Seine, nous avons pu simuler neuf campagnes de mesures : un point fixe effectué à Poses durant 28 mois (Cossa *et al.*, 1994) et huit campagnes réalisées le long de l'estuaire de mai 1991 à mai 1998 (Chiffolleau *et al.*, 1994, 1996, 1997, 1998). Le comportement de Cd dans l'estuaire de la Gironde a été simulé à partir des données de terrain issues de sept campagnes conduites depuis la limite amont de l'intrusion saline jusqu'au large de l'embouchure : campagnes *BIOMET II* et *III* effectuées en janvier 1998 et février-mars 1998 ; campagnes *FLUGIR I, II* et *III* (Boutier, communication personnelle) ; campagne réalisée en février 1994 (Kraepiel *et al.*, 1997) ; campagne *MECAGIR* réalisée en avril 1999. En ce qui concerne l'estuaire de la Loire, nous avons utilisé les données obtenues en mars 1990 par Boutier *et al.* (1993) ainsi que celles collectées lors de la campagne *LOIRE 2* à laquelle nous avons participé en juillet 1999. Les conditions hydrologiques et les principales caractéristiques physico-chimiques rencontrées au cours de ces campagnes sont précisées dans les différents travaux cités ainsi qu'au chapitre V. Les caractéristiques physico-chimiques complètes des échantillons des campagnes auxquelles nous avons pris part sont indiquées dans l'*Annexe I*.

X.1.2. Paramètres de sorption utilisés

Le tableau X.1 récapitule l'ensemble des paramètres de sorption nécessaires à la modélisation du comportement du cadmium. On y trouve les paramètres moyens, minimaux et maximaux représentatifs de la réactivité de surface des particules des

estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire vis-à-vis de Cd à partir desquels les simulations ont été réalisées ainsi que les fractions particulaires échangeables moyennes qui ont été utilisées. Les valeurs mesurées pour les différents substrats prélevés dans l'estuaire du Rhône (sédiments superficiels, MES) sont indiquées à titre de comparaison puisque nous ne disposons pas de données concernant la distribution dissous/particulaire de Cd dans cette zone.

Tableau X.1. Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulaires échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Cd. Ces grandeurs ont été déterminées expérimentalement à partir de matériels particulaires prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII)

		Sspé (m ² .g ⁻¹)	Γ _{SOH} (mol.m ⁻²)	CEC (mol.g ⁻¹)	pKa _{1,s} int	pKa _{2,s} int	K _{CS} (Cd) int	CdPEch (%)
SEINE	n	18	10	21		10	5	
	moyenne	5.98	3.70e-5	2.88e-4		4.80	3.89	10
	minimum	2.07	1.45e-5	1.42e-4		5.72	1.56	
	maximum	9.53	9.12e-5	4.95e-4		3.80	5.99	
GIRONDE	n	11	8	11	8	8	5	
	moyenne	37.15	3.59e-6	3.41e-4	4.96	6.42	0.072	10
	minimum	31.10	1.75e-6	2.09e-4	5.92	7.58	0.032	
	maximum	51.41	5.09e-6	5.04e-4	4.38	6.27	0.139	
LOIRE	n	6	6	6	6	6	4	
	moyenne	22.79	8.05e-6	2.74e-4	5.50	6.72	0.016	5
	minimum	19.84	6.89e-6	2.50e-4	6.05	7.43	0.011	
	maximum	31.95	9.96e-6	3.00e-4	4.61	5.91	0.025	
RHONE	n	10	6	13		5	4	
	moyenne	9.78	1.54e-5	1.32e-4		4.39	187	
	minimum	4.51	1.11e-5	6.17e-5		5.65	2	
	maximum	17.64	2.63e-5	2.90e-4		3.10	463	

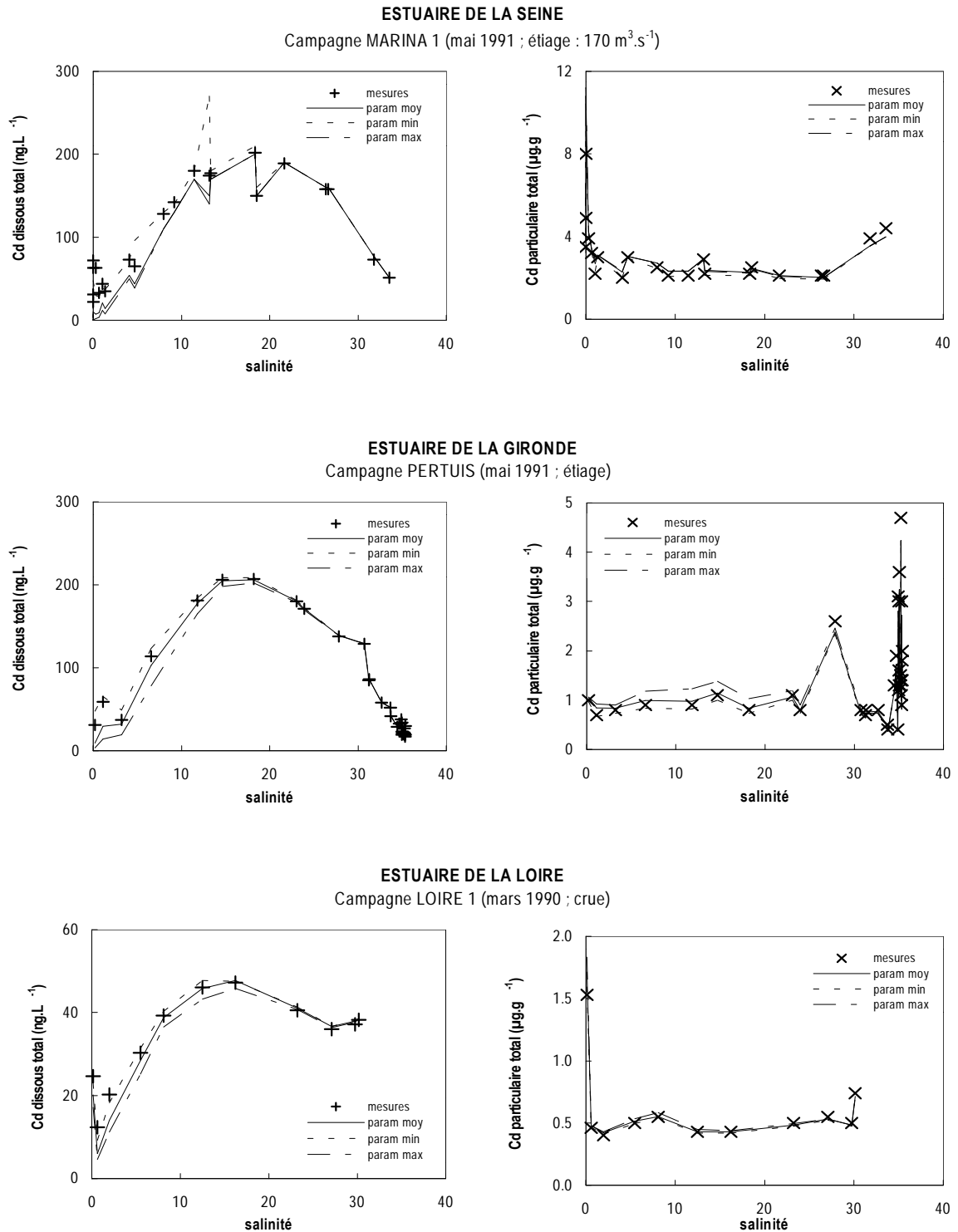
X.1.3. Résultats des simulations

La figure X.1 présente les résultats des simulations relatives à Cd pour les campagnes réalisées dans les estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire durant les années 1990 et 1991. De façon générale, les graphes indiquent que pour les trois campagnes simulées, le modèle de complexation de surface reproduit de manière convenable les évolutions observées pour Cd en milieu estuarien. Des résultats tout aussi concordants ont été obtenus pour le reste des autres campagnes disponibles dans les trois estuaires. Ces derniers sont résumés estuaire par estuaire sur les figures X.2, X.3 et X.4 qui montrent la plus ou moins bonne l'adéquation entre les concentrations dissoutes et particulaires en Cd calculées et mesurées.

Quelque soit l'estuaire que l'on considère, les écarts les plus importants observés entre les concentrations simulées à l'aide du modèle et celles mesurées se situent dans la zone des salinités les plus faibles dans laquelle les particules et donc leur capacité à fixer les métaux traces jouent un rôle fondamental dans la distribution de Cd. C'est en effet dans la gamme des salinités 0 – 10 que la sensibilité du modèle à l'égard des paramètres de sorption se fait le plus sentir. On remarque également des écarts significatifs au niveau des stations où des concentrations en MES particulièrement élevées sont mesurées, donnant lieu à une sous-estimation des concentrations dissoutes totales en Cd dans les zones de faible salinité et à une surestimation en dehors de ces zones. Une surestimation ponctuelle de 29 à 45 % est observée pour la campagne *MARINA 4* et de 45 à 58 % pour la campagne *MARINA 8* alors qu'une sous-estimation ponctuelle de 66 à 100 % pour la campagne *MARINA 8* et de 36 à 85 % pour la campagne *FLUGIR 3* est observée pour les salinités inférieures à 5 (figure X.2). Les écarts indiqués sont ceux obtenus à partir des résultats des simulations effectuées en utilisant les paramètres d'adsorption moyens.

Hormis les paramètres d'adsorption des particules, la fraction particulaire de Cd susceptible de participer aux échanges entre la phase dissoute et les matières en suspension en zone d'estuaire constitue l'autre paramètre clé dont dépendent fortement les résultats du modèle, particulièrement aux turbidités élevées. Par souci de simplicité, pour chaque estuaire, cette fraction est fixée à une valeur constante tout au long du gradient de salinité quelque soient les conditions hydrologiques et saisonnières rencontrées. Or, celle-ci

Figure X.1. Campagnes MARINA 1, PERTUIS et LOIRE 1 menées dans les estuaires de la Seine, de la Gironde et de la Loire : exemple des résultats des simulations des profils de Cd en tenant compte d'une fraction particulaire échangeable moyenne et en utilisant les valeurs moyennes (param moy), minimales (param min) et maximales (param max) des paramètres de sorption déterminés expérimentalement (cf. tableau X.1)



varie avec la charge particulaire ainsi qu'avec les débits fluviaux (cf. figures VIII.14 et VIII.15), ce qui avant tout à relier aux variations saisonnières de la nature des particules déversées par les eaux fluviales et aux variations de la nature des MES dans l'estuaire (cas des particules de la zone de turbidité maximale). Dans l'estuaire de la Seine, la part échangeable de Cd particulaire introduit par le fleuve peut varier de 5 % en étiage à 10 % en débit moyen. En période de crue, lorsque les concentrations en [MES] mesurées dans la zone des faibles salinités sont fortes ($> 400 \text{ mg.L}^{-1}$), la fraction échangeable en Cd peut atteindre de 30 à 60 % dans le cas de l'estuaire de la Gironde. Outre les valeurs attribuées aux propriétés d'adsorption des particules, il faut donc envisager la constance de la fraction particulaire échangeable utilisée tout le long de l'estuaire et/ou encore la valeur adoptée pour $CdPEch$ (%) comme une autre source probable des décalages ponctuels constatés entre les mesures et les résultats du modèle, notamment dans la partie amont où arrivent les particules fraîches fluviales (cas de Poses). Dans l'hypothèse d'une assez grande homogénéité des propriétés de sorption des particules le long de l'estuaire que laissent supposer les résultats expérimentaux obtenus pour les substrats prélevés dans les estuaires de la Seine et de la Loire (cf. chapitre VIII), seule une variation intra-estuarienne de $CdPEch$ (%) permettrait d'expliquer que des sous-estimations et des surestimations concomitantes des concentrations en Cd dissous puissent être observées au cours d'une même campagne avec un jeu de paramètres d'adsorption semblable.

X.1.3.1. Cas de l'estuaire de la Seine

Les résultats des campagnes *MARINA 4* et *6* ainsi que ceux du point fixe réalisé à Poses durant 28 mois montrent des concentrations dissoutes totales systématiquement sous-estimées lorsque les paramètres d'adsorption moyens sont employés pour effectuer les simulations, ce qui n'est pas le cas pour les autres campagnes (*MARINA 3, 5 et 8*) pour lesquelles l'utilisation de ces mêmes propriétés permet de reproduire de manière satisfaisante le comportement de Cd (figure X.2). Ces deux campagnes ont été effectuées en période de très faible débit fluvial. *A priori*, on ne peut pas expliquer cette sous-estimation par la fraction échangeable moyenne en Cd utilisée. En effet pour permettre une augmentation des concentrations dissoutes calculées par le modèle à partir des propriétés d'adsorption moyennes, il faudrait envisager une fraction supérieure à 10 % ce qui va à

Figure X.2. Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des campagnes réalisées dans l'estuaire de la Seine hormis la campagne MARINA 1 et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 10 %)

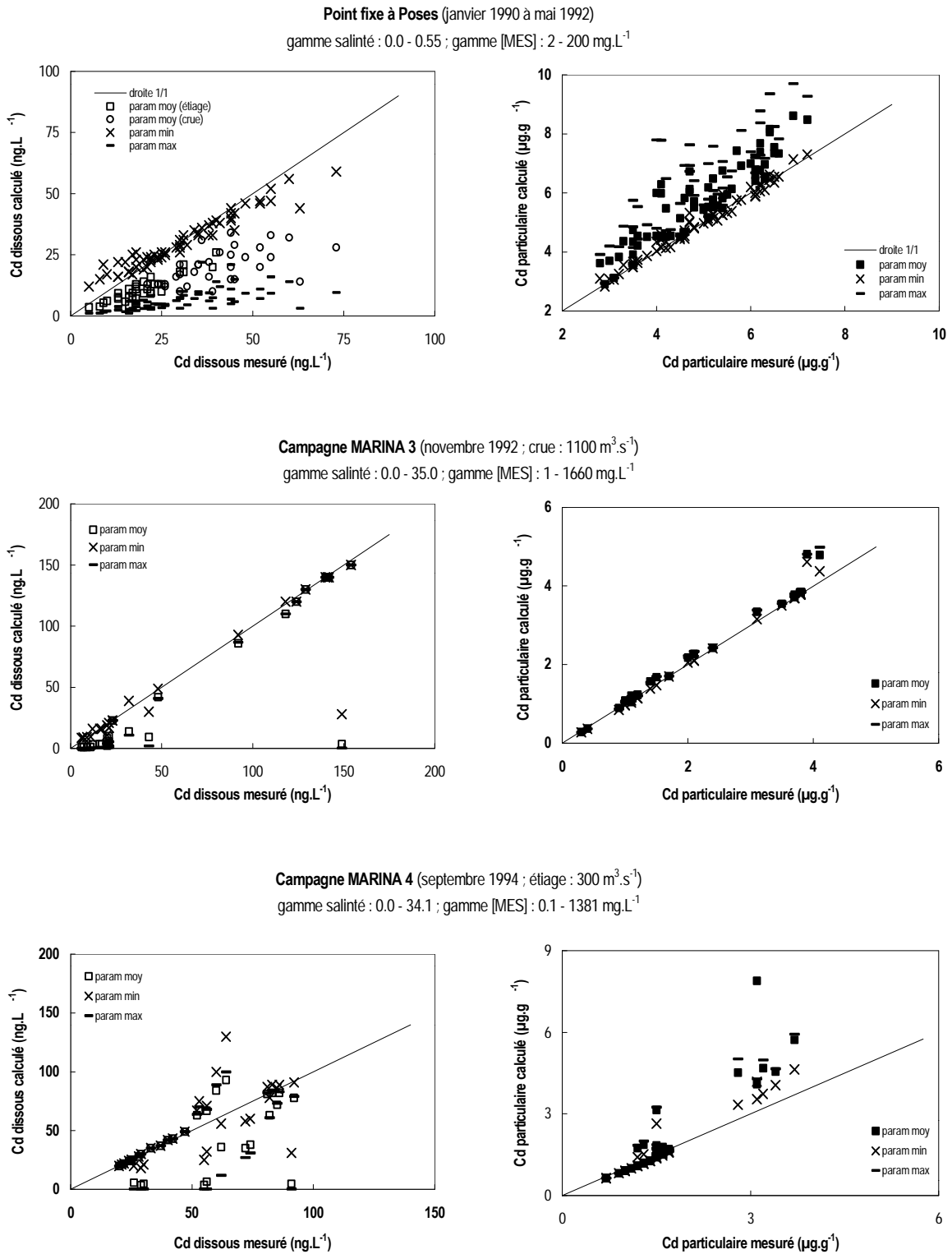


Figure X.2. (Suite)

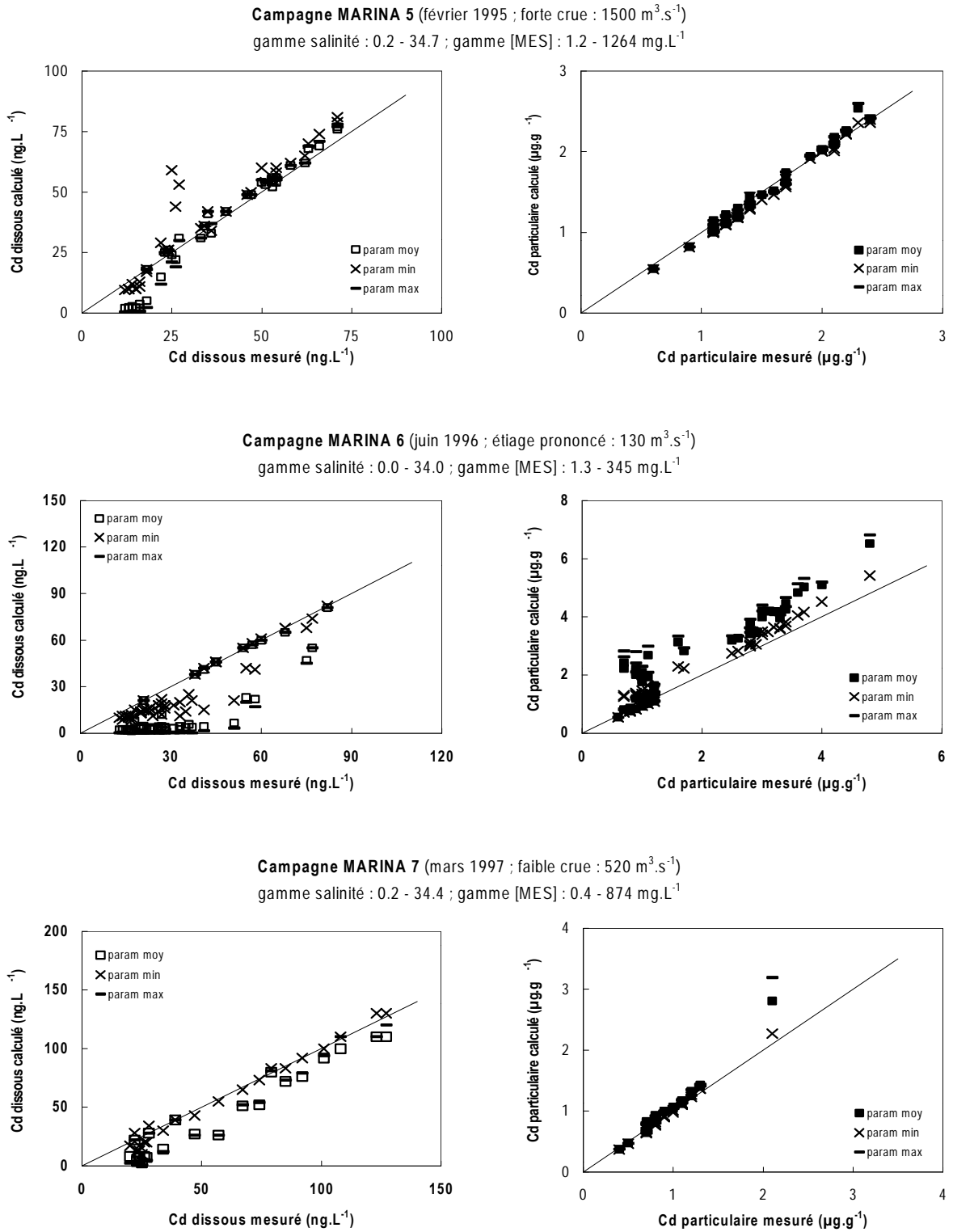
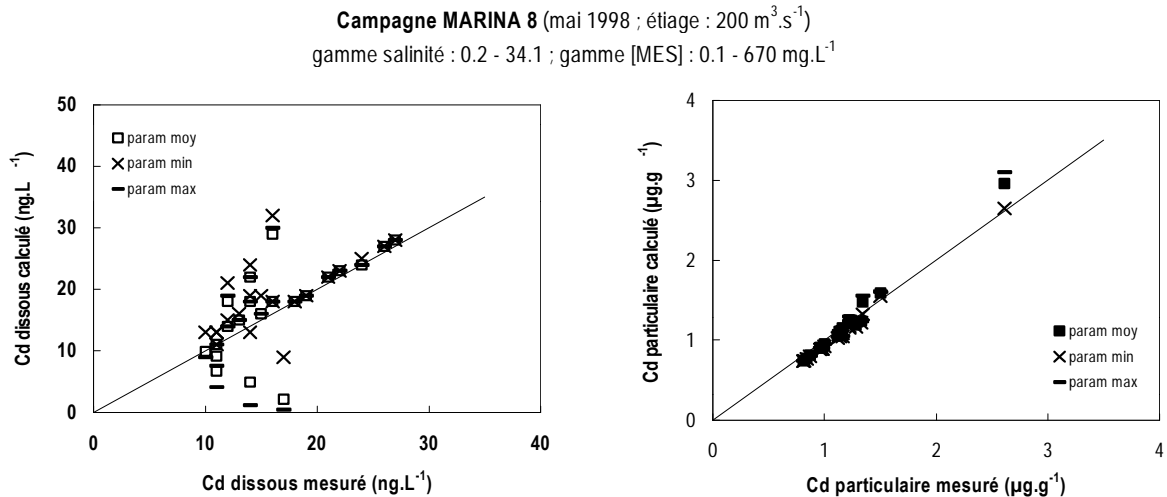


Figure X.2. (Suite)



l'encontre de la valeur moyenne de 5 % mise en évidence pour la campagne *MARINA 8* également réalisée en période d'étiage (cf. figure VIII.15). Toutefois, compte tenu du nombre limité de campagnes pour lesquelles on a pu évaluer cette fraction, cette interprétation demande à être confirmée. Une autre explication possible pourrait être la non prise en compte dans le modèle des processus d'assimilation par le phytoplancton dans la colonne d'eau estuarienne. Les situations d'étiage poussé, associées le plus souvent à des périodes chaudes, se caractérisent généralement par les épisodes de floraison phytoplanctonique les plus importants. Par ailleurs, durant ces périodes saisonnières chaudes, on assiste généralement à une dégradation de la matière organique particulaire dans l'estuaire. Ceci pourrait être à l'origine d'une modification des propriétés d'adsorption des particules à ces époques de l'année, expliquant les écarts mesures/modèle plus marqués observés durant les campagnes *MARINA 4* et *MARINA 6*. Il serait donc intéressant de procéder à une évaluation des capacités de sorption des particules de la Seine prélevées en période estivale (étiage prononcé).

En résumé, la comparaison des résultats recueillis après simulation des 8 campagnes effectuées dans l'estuaire de la Seine permet de faire apparaître qu'il est préférable d'utiliser les paramètres de sorption moyens pour reproduire les distributions de

Cd en période d'étiage et de faible crue et de recourir aux paramètres de sorption minimaux pour simuler le comportement de Cd en période de crue moyenne et prononcée, ceci lorsqu'une fraction particulaire échangeable moyenne de 10 % est utilisée en tout point de l'estuaire. Ceci serait dû à une modification saisonnière des propriétés de sorption des particules dans l'estuaire en liaison avec les variations saisonnières des caractéristiques géochimiques des particules. Ces éléments permettraient ainsi d'expliquer que la majorité des concentrations en Cd dissous relevées à Poses en période d'étiage soient plutôt bien reproduites par le modèle à partir des paramètres de sorption moyens même si des écarts existent alors que celles relevées en période de crue, faible ou forte, sont largement sous-estimées (figure X.2). En revanche, on note que les concentrations mesurées en période de crue sont bien reproduites lorsque les paramètres de sorption minimaux sont utilisés.

X.1.3.2. Cas de l'estuaire de la Gironde

Dans l'ensemble, les profils dissous et particulaires mesurés dans l'estuaire de la Gironde sont bien reproduites à l'aide des paramètres de sorption moyens et une fraction échangeable particulaire égale à 10 % (figure X.3). La plus grande dispersion des points autour de la droite 1/1 est observée durant la campagne *FLUGIR 3*, même si l'accord entre les résultats du modèle et les mesures reste tout à fait acceptable. Les écarts modèle/mesures constatés dans ce cas précis s'expliquent par les très fortes turbidités mesurées dans tout l'estuaire compte tenu de l'épisode de forte crue durant lequel elle s'est déroulée. Il s'agit des plus fortes concentrations en MES enregistrées sur la totalité des campagnes réalisées dans l'estuaire. Les résultats du modèle les plus concordants avec les données de terrain sont obtenus pour les campagnes *BIOMET II* et *III*. Cela tient au fait que les stations échantillonnées durant ces deux campagnes présentent toutes des salinités supérieures à 15, zone où les phénomènes d'adsorption ne gouvernent quasiment plus la distribution de Cd seulement soumise aux effets des ligands inorganiques de l'eau de mer, notamment des chlorures. C'est ce qui explique aussi les faibles écarts entre les concentrations calculées pour chaque station à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux, la spéciation de Cd étant peu sensible aux valeurs de ces paramètres quand la salinité est élevée. Les écarts les plus notables par rapport à la droite 1/1 correspondent aux points de salinité échantillonnés les plus faibles (salinités 16.2 et 18.0).

Figure X.3. Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des campagnes réalisées dans l'estuaire de la Gironde hormis la campagne PERTUIS et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 10 %)

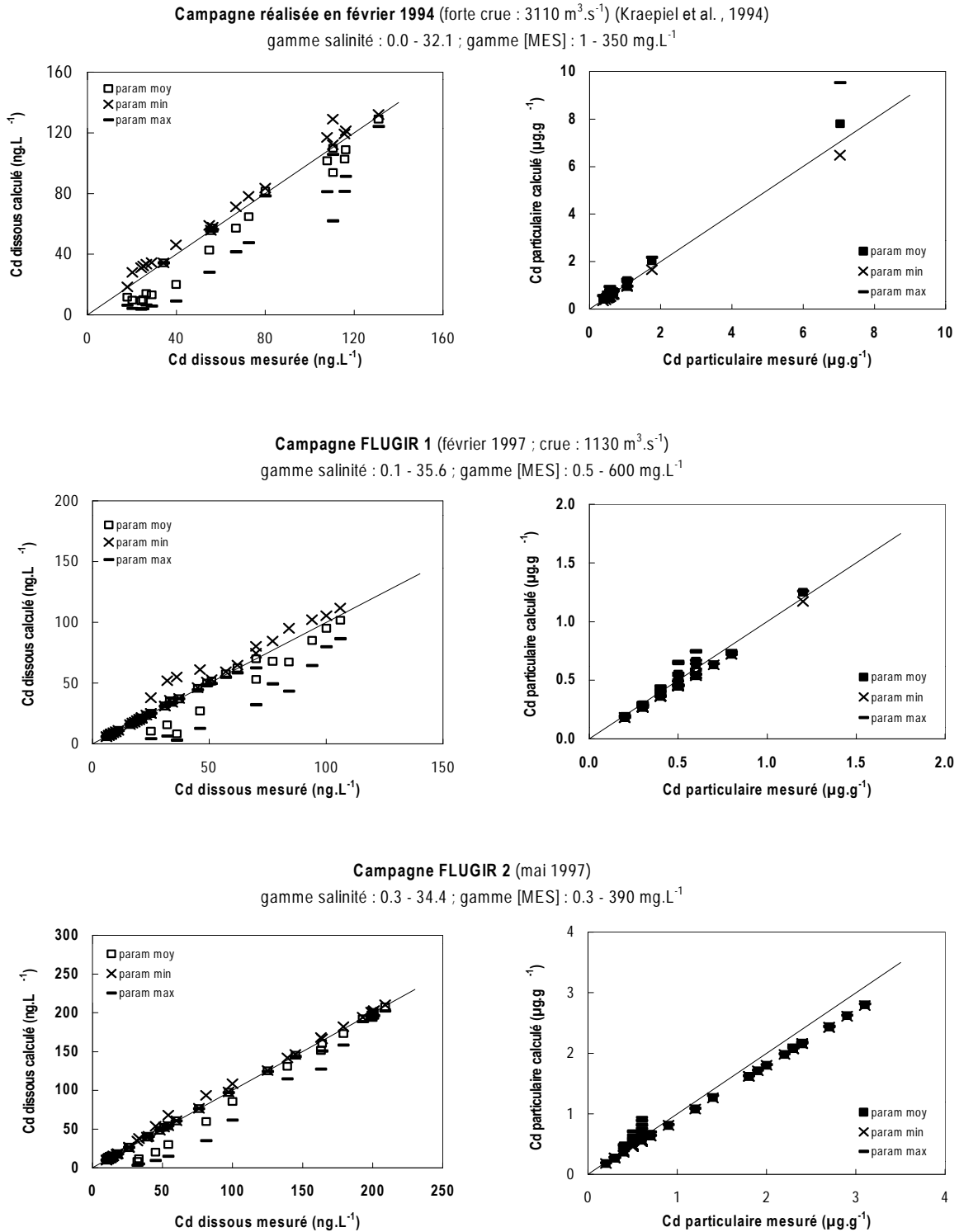


Figure X.3. (Suite)

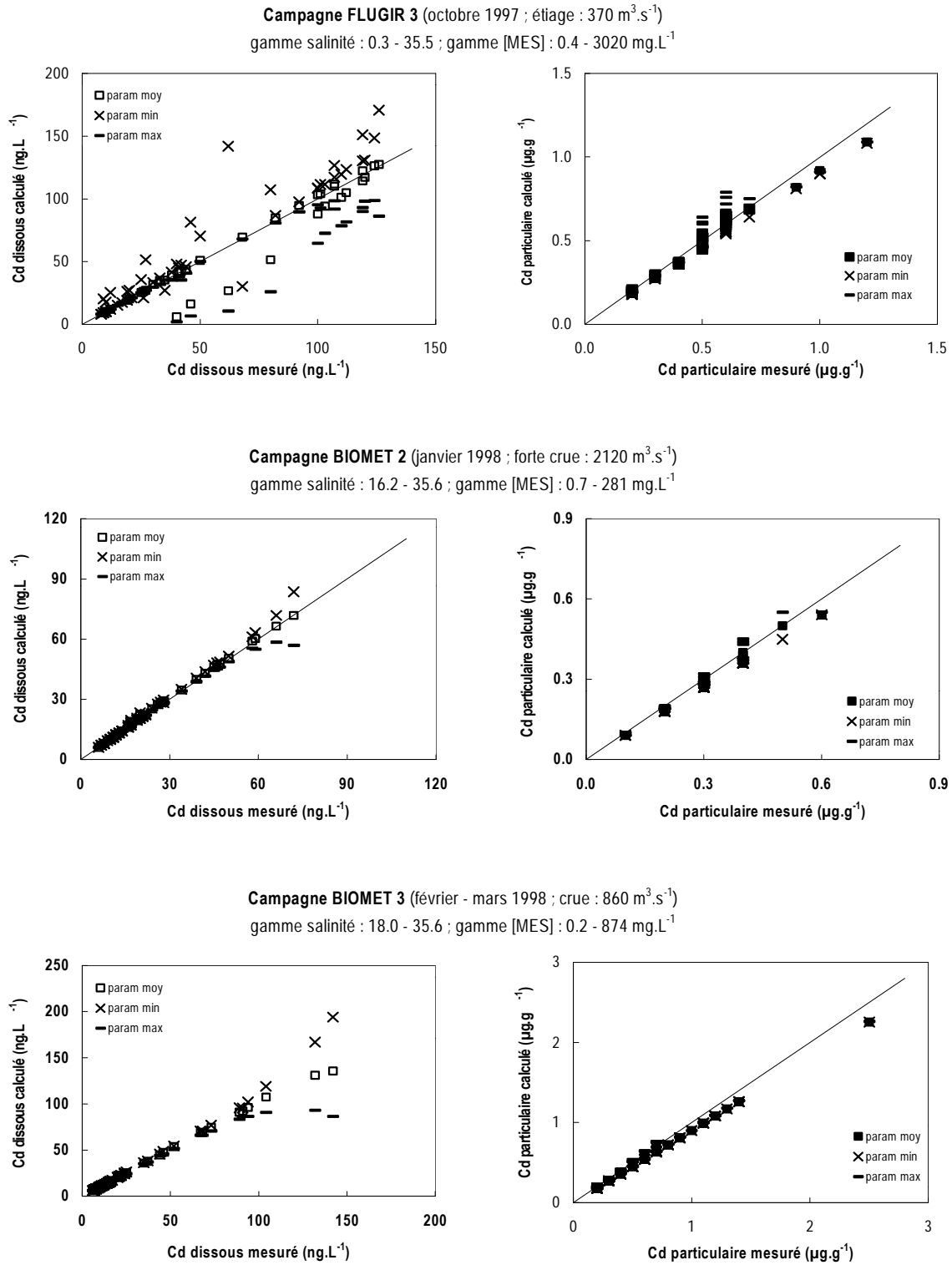
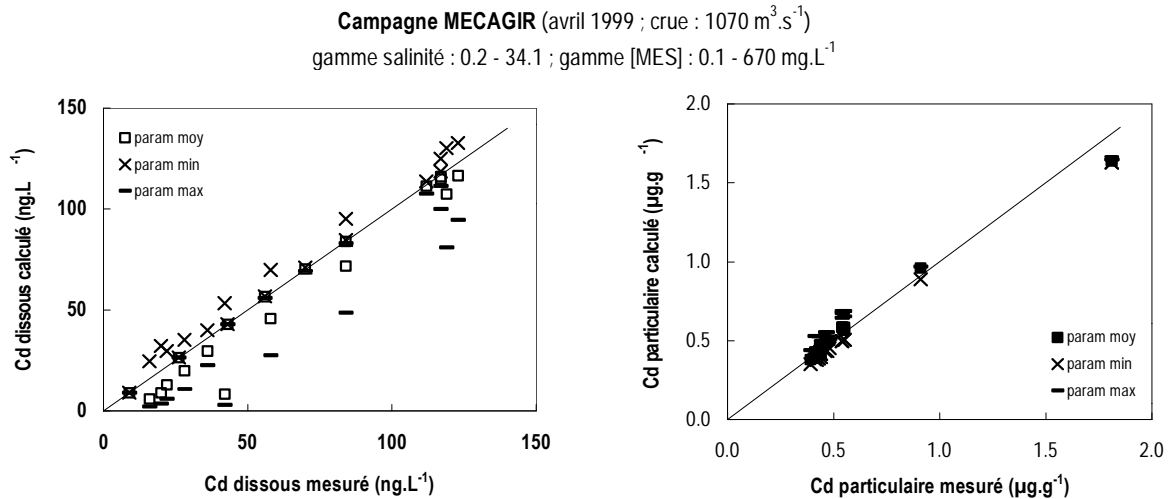


Figure X.3. (Suite)

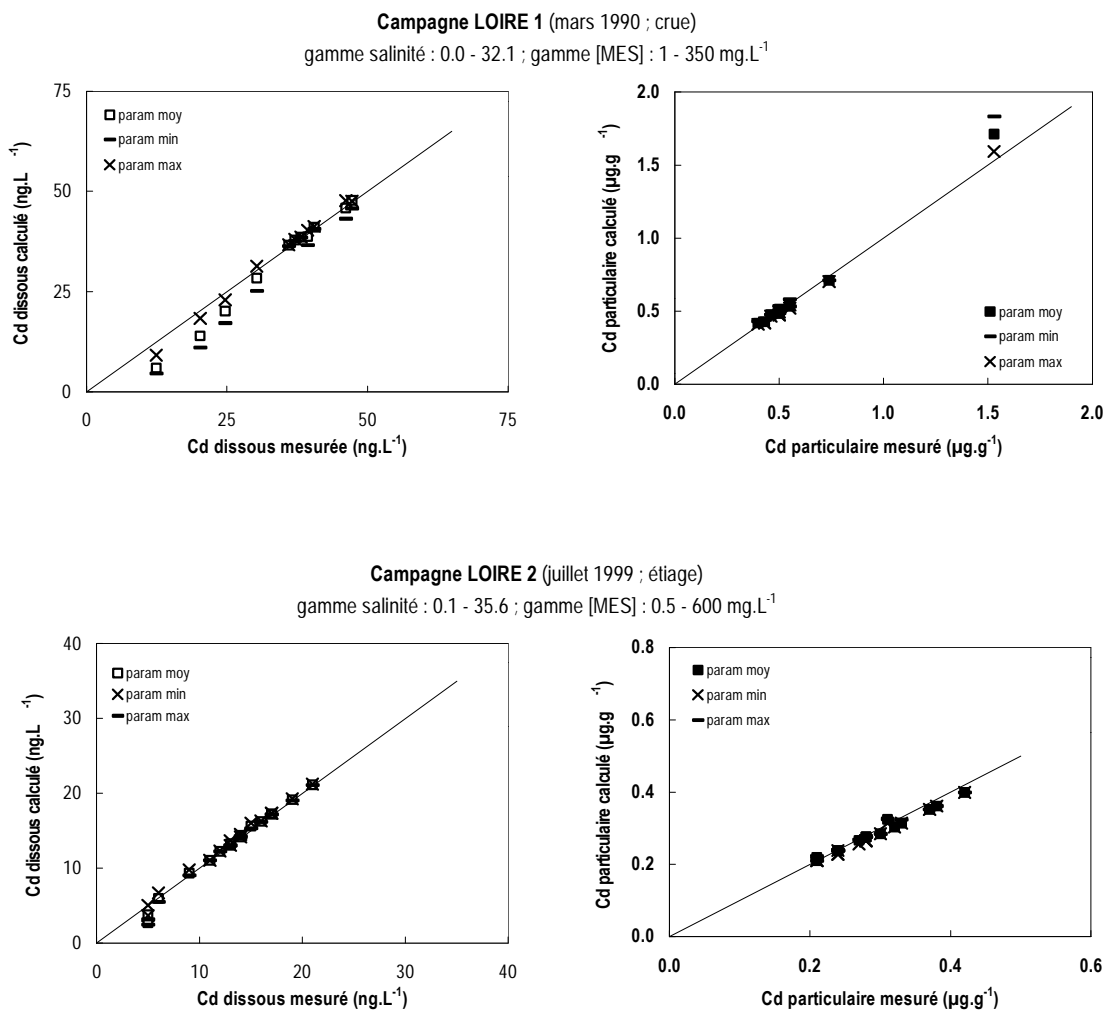


X.1.3.3. Cas de l'estuaire de la Loire

Globalement, c'est dans l'estuaire de la Loire que les meilleures adéquations mesures/modèle sont observées. Le jeu des paramètres d'adsorption moyens couplé à une fraction particulaire échangeable de 5 % permettent de reproduire avec une bonne précision la distribution de Cd pour les deux campagnes traitées (figure X.4). On peut penser que, comme dans le cas de l'estuaire de la Gironde, le recours à des matériels plus fins que ceux étudiés pour l'estuaire de la Seine (particules de crème de vase, fractions sédimentaires plus fines compte tenu d'une nature plus argileuse) pour évaluer les propriétés de surface et des capacités de rétention des matières en suspension de l'estuaire de la Loire explique les résultats très satisfaisants obtenus. Ceci montre que les paramètres de sorption déterminés à partir des matériels particuliers collectés dans l'estuaire sont au plus près des paramètres de sorption "réels" des matières en suspension dans la colonne d'eau. Cet argumentaire est également valable pour les campagnes menées en Gironde dont la dispersion des résultats est dans l'ensemble moins grande que celle des résultats observés suite aux simulations des campagnes conduites en Seine. C'est dans l'estuaire de

la Loire que les plus faibles écarts modèle/mesures aux faibles salinités sont observés entre les paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux. Ceci peut être lié au fait que la validation n'a pu être réalisée qu'à partir de deux campagnes. Néanmoins, la faible variabilité des paramètres de sorption des particules de la Loire comparativement aux autres sites pourrait expliquer cette meilleure adéquation entre les concentrations totales calculées par le modèle et les concentrations effectives mesurées (cf. tableau X.1).

Figure X.4. Adéquation entre les concentrations en Cd mesurées au cours des deux campagnes réalisées dans l'estuaire de la Loire et les concentrations simulées (simulations réalisées à partir des paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux résumés au tableau X.1 et en utilisant une fraction particulaire échangeable égale à 5 %)



X.1.4. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés montre que l'approche de modélisation et les hypothèses prises en compte pour décrire le comportement du cadmium en milieu estuarien sont satisfaisantes. Le modèle explique l'essentiel de l'information en traitant les processus d'adsorption/désorption à l'aide de la théorie de la complexation de surface, en considérant les variations des trois principaux ligands inorganiques connus pour jouer un rôle notable dans la distribution de Cd au cours de son transit continent/océan (chlorures, sulfates, hydroxydes) et en tenant compte des effets du pH qui gouvernent la charge de surface des MES estuariennes. La non prise en compte du compartiment colloïdal dans le modèle ne semble pas avoir d'effet sur l'adéquation entre les données de terrain et les concentrations totales dissoutes et particulaires prédites, ce qui confirme le peu d'influence de cette fraction sur la distribution du cadmium.

Les calculs de spéciation confirment qu'une grande partie du comportement de Cd en zone d'estuaire est gouverné par sa désorption induite par la formation de chlorocomplexes très stables. Ce phénomène permet d'expliquer les profils en cloche observés dans les estuaires macrotidaux français lorsque l'on trace la concentration de Cd dissous en fonction de la salinité. Les résultats des simulations montrent par ailleurs la pertinence des principales hypothèses avancées, à savoir l'atteinte *quasi* instantanée d'un état d'équilibre pour toutes les réactions considérées et la *quasi* réversibilité totale de l'adsorption à la condition de ne tenir compte dans le modèle que de la fraction particulaire réactive et mobilisable du métal susceptible d'intervenir dans les processus d'adsorption/désorption au cours du transit. Les fractions géochimiques de Cd liées à la matrice cristalline et aux phases particulaires peu labiles en conditions oxydées ne participant pas aux réactions d'adsorption/désorption, il apparaît primordial de pouvoir évaluer leur importance dans les divers estuaires étudiés, mais aussi d'estimer leur variabilité intra-estuarienne et saisonnière.

L'autre point crucial que les simulations ont permis de souligner est l'importance d'utiliser des paramètres de sorption particuliers "réalistes" capables de rendre compte au mieux de la réactivité des matières en suspension vis-à-vis de Cd, en particulier au sein des systèmes macrotidaux marqués par de fortes concentrations en MES. A ce titre, on peut

considérer que les résultats présentés ici constituent une bonne validation non seulement de notre approche qui a consisté à considérer la réactivité des particules naturelles d'un point de vue global, mais également des différentes approches expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail pour évaluer les propriétés de surface et les capacités de sorption globales moyennes de tels substrats. Les limites du modèle MOCO qui concerne la prédiction de la spéciation du cadmium en estuaire sont donc inhérentes à une bonne estimation des paramètres d'adsorption, notamment aux faibles salinités, et de la fraction particulaire échangeable, particulièrement aux fortes concentrations en matières en suspension.

Ce modèle chimique de spéciation de Cd a été couplé avec succès à un modèle de transport multi-variable dissous/particulaire tridimensionnel (modèle SAM-3D) de façon à décrire la dynamique de cet élément dans l'estuaire de la Seine (Thouvenin *et al.*, 1999 ; Gonzalez *et al.*, 2001). Le couplage permet de simuler les processus purement géochimiques en liaison avec les processus de transport caractéristiques de l'estuaire et de la période étudiée. Son objectif est de décrire ce comportement interactif et de faire le lien entre la caractérisation des mécanismes au niveau microscopique (complexation, équilibres thermodynamiques) et leur manifestation à l'échelle de l'estuaire. Les simulations réalisées par Gonzalez *et al.* (2000) dans le cadre de l'estuaire de la Seine ont permis de montrer qu'en tenant compte au mieux des processus hydrodynamiques et hydrosédimentaires qui prennent place dans l'estuaire et des processus chimiques qui gouvernent la partition dissous/particulaire de l'élément trace en question, il est possible de développer des outils mathématiques capables de reproduire la dynamique des éléments traces en estuaire.

X.2. Simulation du comportement de Co

X.2.1. Présentation des campagnes simulées

Le cobalt ne constitue pas à proprement parler un métal trace toxique au même titre que le mercure, le cadmium ou encore le plomb. Comme stipulé au cours du chapitre II, ce sont essentiellement pour ses radioisotopes artificiels que les scientifiques s'intéressent à la géochimie de cet élément dans les milieux aquatiques. Ceci explique que peu de campagnes aient été réalisées pour étudier le comportement du cobalt stable dans les

estuaires français. Un certain nombre de mesures des profils dissous et particulaires en cobalt a néanmoins été effectué parallèlement à celles des profils en Cd au cours de certaines des campagnes menées dans les estuaires de la Seine et de la Loire. Sont ainsi disponibles les données de cinq des huit campagnes menées dans l'estuaire de la Seine (campagnes *MARINA 1, 3, 4, 5* et *6*) ainsi que celles obtenues lors de la campagne menée dans l'estuaire de la Loire (campagne *LOIRE 2*). Celles-ci ont été simulées à l'aide des trois approches envisagées pour reproduire la spéciation de Co en milieu estuarien : un modèle de complexation de surface analogue à celui adopté pour Cd (CS simple), un modèle simple d'échange cationique Co/(Ca, Mg) (EC simple) et un modèle de complexation compétitive bi-cations (CS bi-cations). Ont été simulées de la même façon les distributions dissous/particulaire des radioisotopes ^{58}Co et ^{60}Co mesurées dans l'estuaire du Rhône par Martin et Thomas (1990).

X.2.2. Paramètres de sorption utilisés

Les paramètres de sorption nécessaires pour modéliser le comportement géochimique du cobalt selon les approches traitées dans le cadre de cette étude sont regroupés dans le tableau X.2. Celui-ci indique les valeurs moyennes, minimales et maximales des paramètres de sorption rendant compte de la réactivité de surface des particules des estuaires de la Seine, de la Gironde, de la Loire et du Rhône vis-à-vis de Co à partir desquels les simulations ont été réalisées. Figurent également les valeurs des fractions particulières échangeables moyennes estimées pour les différents estuaires français. La fraction particulaire échangeable en Co dans l'estuaire du Rhône n'a pas pu être évaluée directement. Pour des raisons d'analogie de caractéristiques géochimiques et de propriétés de surface des matériels particuliers des estuaires du Rhône et de la Seine, la valeur indiquée dans le tableau X.2 concernant la zone rhodanienne a été fixée à une valeur identique à la fraction échangeable déterminée dans l'estuaire de la Seine.

X.2.3. Résultats des simulations

Les résultats des simulations sont indiqués aux figures X.5, X.6 et X.7. Pour chaque campagne, les résultats obtenus à l'aide des trois approches (CS simple, EC simple, CS bi-cations) en utilisant les paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux sont

Tableau X.2. Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulaires échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Co. Ces grandeurs ont été déterminées expérimentalement à partir de matériels particulaires prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII)

		Sspé m ² .g ⁻¹	Γ _{SOH} mol.m ⁻²	CEC mol.g ⁻¹	pKa _{1,s} int	pKa _{2,s} int	K _{CS} (Co) int	K _{CS} (Ca, Mg) int	K _{EC} (Co) int L.kg ⁻¹	CoPEch %
SEINE	n	18	10	21		10	6			
	moyenne	5.98	3.70e-5	2.88e-4		4.80	4.45	2e-3	1.2e+8	10
	minimum	2.07	1.45e-5	1.42e-4		5.72	0.70	4e-4		
	maximum	9.53	9.12e-5	4.95e-4		3.80	19.87	5e-2		
GIRONDE	n	11	8	11	8	8	5			
	moyenne	37.15	3.59e-6	3.41e-4	4.96	6.42	0.12	4e-5	1.5e+8	
	minimum	31.10	1.75e-6	2.09e-4	5.92	7.58	0.039	4e-6		
	maximum	51.41	5.09e-6	5.04e-4	4.38	6.27	0.26	4e-4		
LOIRE	n	6	6	6	6	6	4			
	moyenne	22.79	8.05e-6	2.74e-4	5.50	6.72	0.047		6.0e+8	3
	minimum	19.84	6.89e-6	2.50e-4	6.05	7.43	0.0022			
	maximum	31.95	9.96e-6	3.00e-4	4.61	5.91	0.14			
RHONE	n	10	6	13		5	4			
	moyenne	9.78	1.54e-5	1.32e-4		4.39	176		1.2e+8	10
	minimum	4.51	1.11e-5	6.17e-5		5.65	5.5			
	maximum	17.64	2.63e-5	2.90e-4		3.10	503			

présentés séparément. Deux graphes supplémentaires permettent de comparer les résultats correspondant à chaque type de processus simulé et de mettre en avant celui qui donne les profils dissous et particulaires les plus en adéquation avec les données de terrain.

Pour l'ensemble des campagnes menées dans l'estuaire de la Seine et les quelques données disponibles dans l'estuaire du Rhône, il ressort que le modèle de complexation analogue à celui mis en œuvre pour modéliser le comportement de Cd ne permet pas de reproduire de manière totalement satisfaisante la distribution du Co. Ceci confirme que la seule considération des effets de la complexation compétitive par les ligands inorganiques (sulfate, chlorure, hydroxyde) sur les processus d'adsorption/désorption traités par le

modèle de complexation de surface est insuffisante pour expliquer les profils observés en zone d'estuaire, tout particulièrement lorsque ceux-ci font apparaître une augmentation de Co dissous dans la zone des salinités faibles et moyennes (figure X.5 : cas des campagnes *MARINA 1, 3, 4, 5*). Pour toutes ces campagnes, le modèle de complexation "simple" sous-estime systématiquement les concentrations dissoutes totales en Co dans la zone des salinités 0 – 15 à partir des paramètres moyens de sorption. Lorsque l'on considère les paramètres de sorption minimaux, les résultats donnés par le modèle de complexation "simple" apparaissent acceptables pour toutes les campagnes, quelque soit la période saisonnière pendant laquelle elles ont été réalisées. L'effet du pH sur l'adsorption du cobalt étant pris en compte dans le modèle de complexation "simple", on ne peut pas invoquer la diminution du pH observée dans la première partie du mélange des eaux douces et des eaux marines pour expliquer les augmentations des concentrations dissoutes du cobalt à basse salinité lors des campagnes *MARINA 1* et *3*. En revanche, la non prise en compte de la complexation du cobalt par la MOD sur les processus d'adsorption pourrait expliquer la sous-estimation du cobalt dissous. Nous avons déterminé la valeur seuil de concentration à partir de laquelle les complexes organiques devraient être présents pour que les concentration en Co dissoutes calculées par le modèle de complexation "simple" soient du même ordre que celles effectivement dans la gamme 0 – 10. Les simulations effectuées à partir des paramètres de sorption moyens ont permis d'établir que dans les conditions physico-chimiques rencontrées dans l'estuaire de la Seine, la MOD devrait se trouver à hauteur d'une concentration de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7}$ M pour générer les profils dissous mesurés. Cette valeur seuil dépend évidemment de la constante de complexation utilisée pour les ligands organiques. Pour l'étude de sensibilité, nous l'avons fixée à la valeur de la constante de complexation de Co par l'EDTA rapportée par Kotrly et Sucha (1985).

L'hypothèse d'une désorption du cobalt qui serait liée à une réaction d'échange entre les ions Co^{2+} fixés par la fraction argileuse des particules et les ions alcalino-terreux paraît peu pertinente pour expliquer l'augmentation de Co dissous dès les premiers points de salinité. En effet, le modèle d'échange de cations tel que nous l'avons envisagé, ne permet pas non plus de reproduire correctement les concentrations dissoutes dans la zone des faibles et moyennes salinités, ceci quelque soit la valeur des paramètres de sorption considérés.

L'introduction de la réaction d'adsorption compétitive des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} présents en forte concentration dans l'eau de mer sur les sites de complexation permet d'obtenir une concordance relativement satisfaisante entre les profils mesurés et calculés par le modèle de complexation "bi-cations" sur toute la gamme de salinité pour l'ensemble des campagnes, à l'exception de la campagne *MARINA 6*. Pour les campagnes *MARINA 1*, *3*, *4* et *5*, la prise en compte de ce processus supplémentaire dans le modèle MOCO permet de reproduire correctement les partitions de Co mesurées dans l'estuaire de la Seine avec les paramètres de sorption moyens déterminés. Il en est de même pour les profils en ^{58}Co et ^{60}Co mesurés dans l'estuaire du Rhône (figure X.7). Il faut noter toutefois les surestimations ponctuelles des concentrations en Co dissous sur les profils observés durant les campagnes *MARINA 4* et *5*. Ces surestimations correspondent aux points où les concentrations maximales en MES sont mesurées (concentrations en MES $> 170 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces écarts importants pourraient résulter d'une réactivité de surface différente des particules du bouchon vaseux par rapport aux MES estuariennes présentes dans la colonne d'eau en amont et en aval de cette zone spécifique en liaison avec les processus de minéralisation de la matière organique. Cela reste à préciser. Une large estimation de la concentration en Co dissous est également observée sur les profils des campagnes *MARINA 1* et *MARINA 6*, respectivement pour les salinités 13,2 et 2,9. Ces deux points de salinité sont marqués par une très forte concentration en MES de l'ordre de $1,7 \text{ g.L}^{-1}$. Une valeur de la fraction particulaire échangeable mal appropriée pour de telles teneurs en MES pourrait expliquer une telle différence entre les concentrations en Co mesurées et calculées. En effet, un écart même faible entre la valeur du % *CoPEch* utilisée pour les simulations et la valeur qui serait réellement mesurée dans ces conditions physico-chimiques entraîne inévitablement des écarts importants à de telles concentrations.

Dans le cas de la campagne *MARINA 6*, le modèle "bi-cations" reproduit bien la partition du cobalt dans la zone de salinité 10 – 20 dans laquelle la distribution est essentiellement gouvernée par les ligands inorganiques dissous et/ou les cations majeurs selon les processus que l'on envisage. En revanche, dans les faibles salinités, les concentrations dissoutes sont mal reproduites, avec une large surestimation du cobalt dissous si les paramètres de sorption sont utilisés, ou une sous-estimation si l'on a recours aux paramètres minimaux. Quelque soit le type de processus simulés, des écarts importants

entre les concentrations mesurées et calculées pour la campagne *LOIRE 2* persistent tout au long du gradient salin. Rappelons que les campagnes *MARINA 6* et *LOIRE 2* ont été réalisées en période estivale dans des conditions d'étiage prononcé. Les seules réactions d'adsorption/désorption ne permettent pas dans ces conditions de reproduire le comportement du cobalt. Dans l'hypothèse où la fixation du Co sur les MES est responsable de l'enlèvement du Co de la phase dissoute dans la première partie de la zone de mélange eaux fluviales/eaux marines, cette fixation ne résulte pas d'une adsorption mettant en jeu des réactions "simples" de complexation ou d'échange de surface. Celle-ci implique vraisemblablement des processus de précipitation de Co en liaison avec la forte activité biologique qui règne dans la colonne d'eau aux périodes chaudes. Malgré la non mise en évidence d'une implication des colloïdes dans la distribution du cobalt lors de la campagne *LOIRE 2*, et à défaut de mesures directes des concentrations colloïdales de Co durant les campagnes en question, la surestimation des concentrations dissoutes par le modèle aux faibles salinités pourrait être un indice d'une contribution du compartiment colloïdal dans les phénomènes d'enlèvement mis en évidence (floculation du Co colloïdal).

X.2.4. Conclusion

Excepté lors des conditions d'étiage prononcé qui coïncident avec les périodes estivales où le cobalt est plutôt soumis à des phénomènes de précipitation par oxydation biocatalytique, la spéciation de Co en milieu estuarien peut être décrite assez correctement à l'aide d'un modèle de complexation de surface prenant en compte la compétition entre Co et les espèces cationiques (Ca, Mg) pour les sites de complexation et la complexation du Co par les ligands inorganiques de l'eau de mer (chlorure, sulfate, hydroxyde). La capacité du modèle à reproduire fidèlement la spéciation de cet élément en zone d'estuaire est toutefois assujettie à l'utilisation d'une fraction particulière réactive et mobilisable adéquate. Ce type de modèle déjà envisagé par différents auteurs pour expliquer la géochimie estuarienne de Co a été appliqué avec succès dans l'estuaire de la Léna par Garnier *et al.* (1996). Il semble qu'il soit également adapté à la modélisation du comportement de Co au sein des estuaires français, en particulier dans l'estuaire de la Seine en période de faible activité biologique. Compte tenu du peu de mesures disponibles concernant la distribution de Co dans les estuaires de la Loire et du Rhône, les premiers

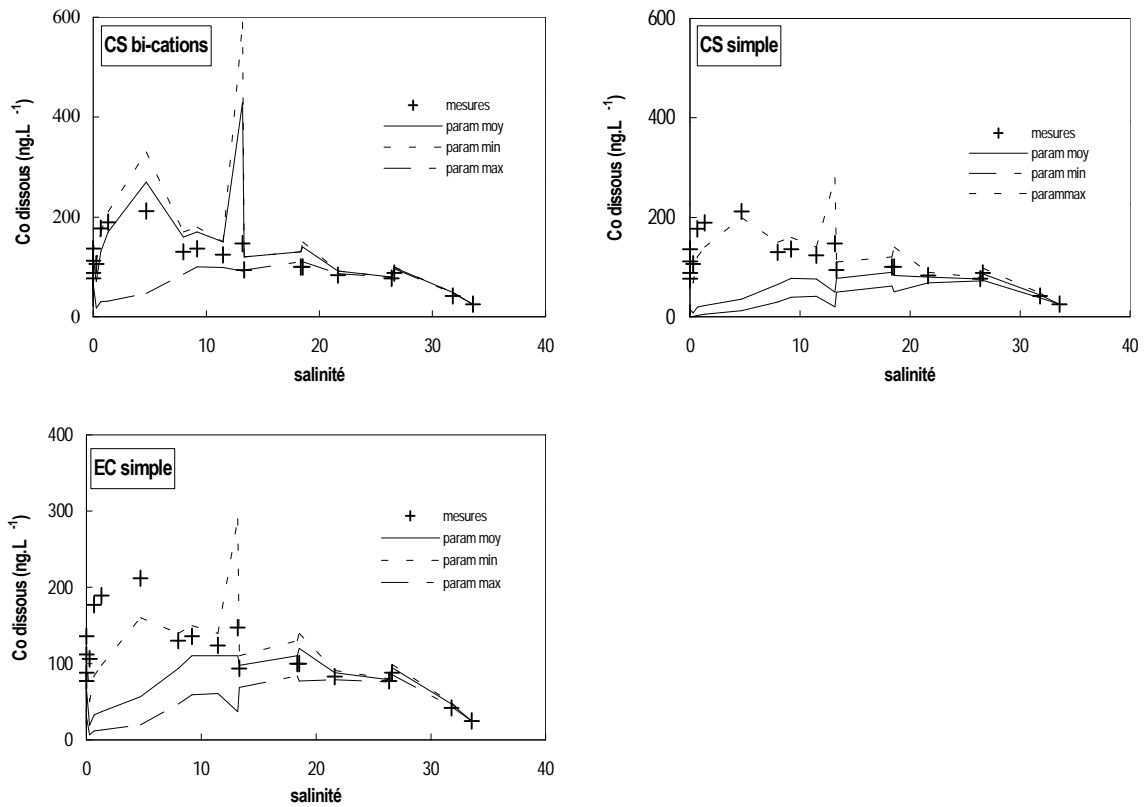
résultats obtenus dans le cadre de ce travail demandent toutefois à être confirmés. Tout comme pour le Cd, la limite du modèle réside dans la qualité d'évaluation des paramètres de sorption utilisés pour rendre compte de la réactivité des particules fluviales et estuariennes vis-à-vis du cobalt ainsi que la valeur de la fraction particulaire échangeable de Co dans l'estuaire concerné. L'évaluation objective de cette fraction apparaît doublement nécessaire dans la modélisation de ce métal. Cela permettra de confirmer ou d'infirmer les tendances observées dans le cadre de cette étude et notre choix de recourir au modèle de complexation de surface "bi-cations" pour reproduire le comportement de Co. En effet, les résultats dont nous disposons actuellement ne permettent pas d'exclure catégoriquement le modèle de complexation "simple", qui pourrait donner des résultats également satisfaisants si une fraction particulaire *ad hoc* était utilisée. Une détermination de cette fraction au sein des quatre estuaires étudiés et une estimation de la variabilité intra-estuarienne et saisonnière de ce paramètre devrait permettre de trancher définitivement en faveur de l'un ou l'autre de ces modèles. Par ailleurs, il serait nécessaire de préciser un certain nombre de points pouvant intervenir dans la partition du cobalt :

- ☑ l'influence des conditions redox le long du gradient salin et au niveau du bouchon vaseux en particulier. L'étude du comportement diagenétique du cobalt et l'évaluation des flux diffusifs de ce métal en fonction de l'hydrodynamique du système (période d'érosion/dépôt, modifications des conditions redox) permettraient d'améliorer la connaissance des différents processus qui affectent les échanges à l'interface eau/sédiment et de les intégrer aux seuls processus d'adsorption/désorption pour simuler la dynamique estuarienne du cobalt lorsque cela est nécessaire. La simulation des conditions estuariennes et notamment celles du bouchon vaseux pourrait être effectuée à partir d'un réacteur expérimental équipé d'un système de régulation très fin tel que celui dont est équipé le laboratoire DEL/PC. La possibilité de réguler les différents paramètres du milieu telle que l'agitation, l'oxygénation, la température, le pH, la turbidité, la salinité et le potentiel E_h) permettraient de préciser l'implication des conditions redox ;
- ☑ le rôle de l'activité biologique. La conduite de campagnes en période hivernale et en période estivale dans chaque estuaire permettrait de préciser le rôle de ce facteur ;

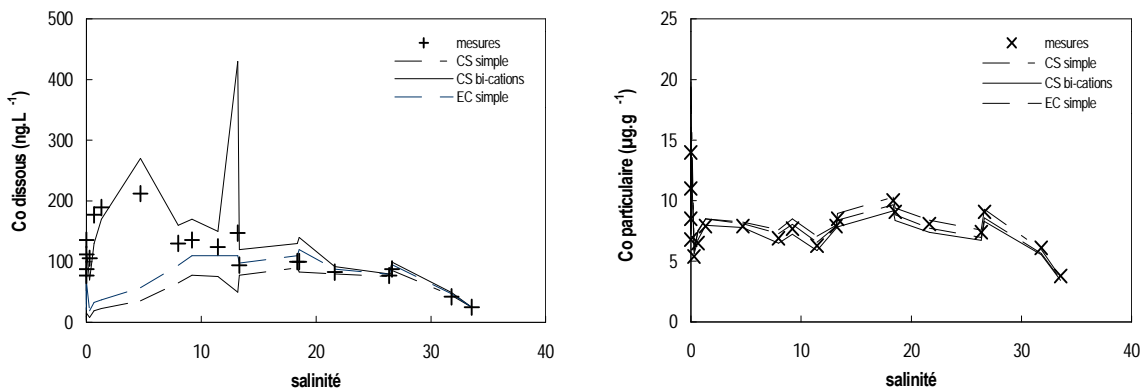
Figure X.5. Campagnes menées dans l'estuaire de la Seine. Comparaison des concentrations dissoutes et particulaires de Co avec les concentrations simulées en prenant en compte différents processus : complexation de surface (CS simple), complexation de surface bi-cations (CS bications) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans le tableau X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en Co de 10 %

a. Campagne MARINA 1 (mai 1991 ; étiage : $170 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés

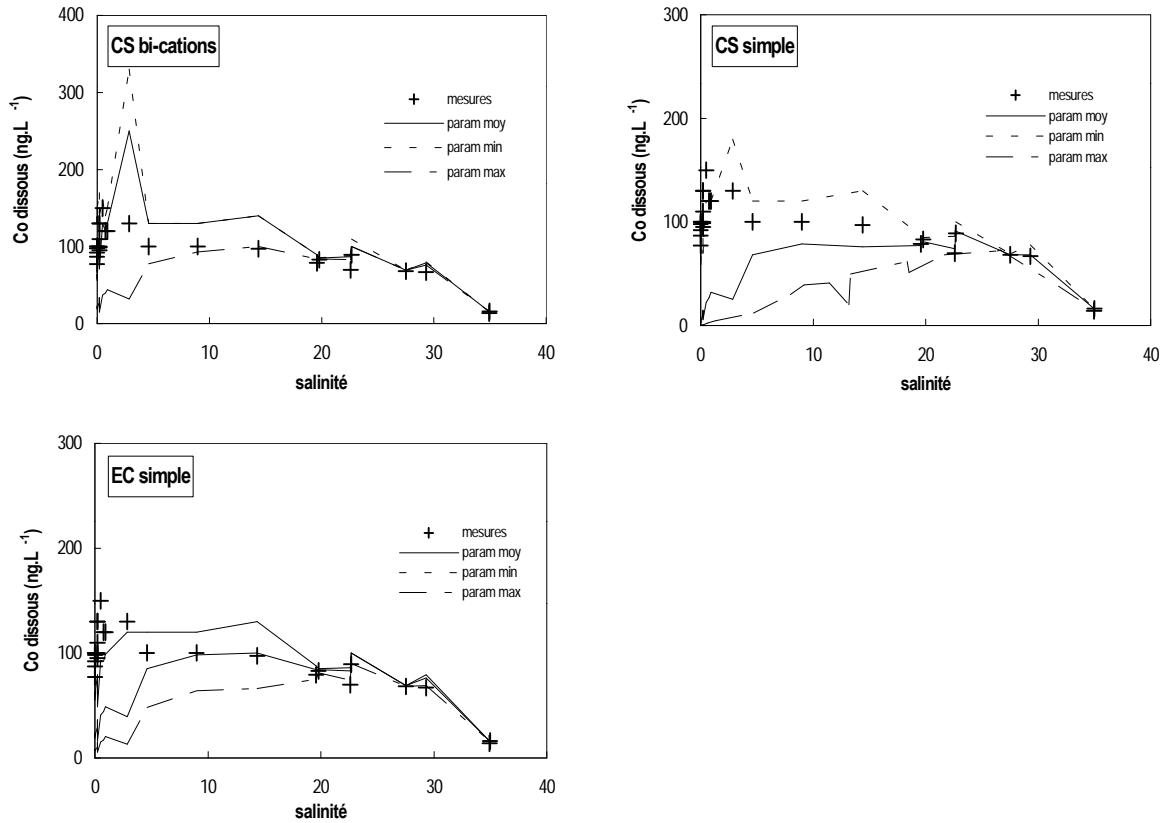


Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

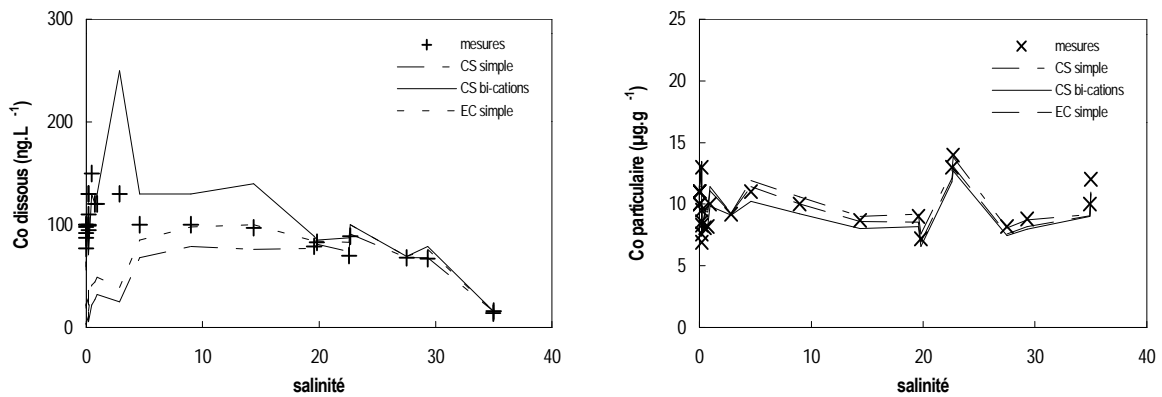


b. Campagne MARINA 3 (novembre 1992 ; crue : $1100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés

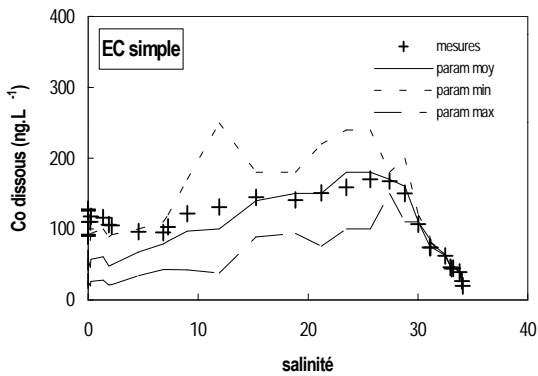
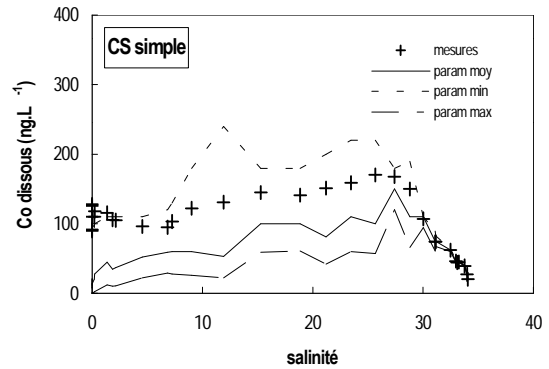
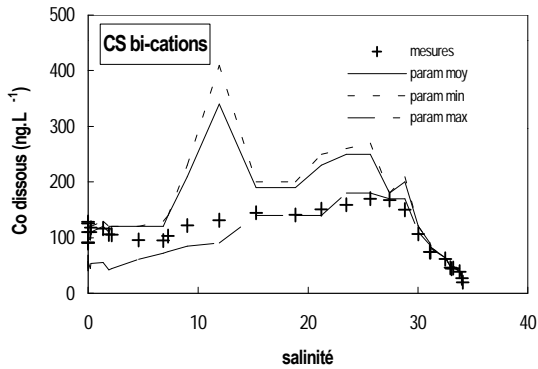


Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

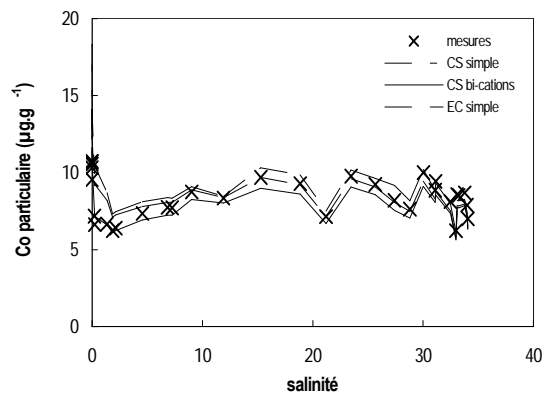
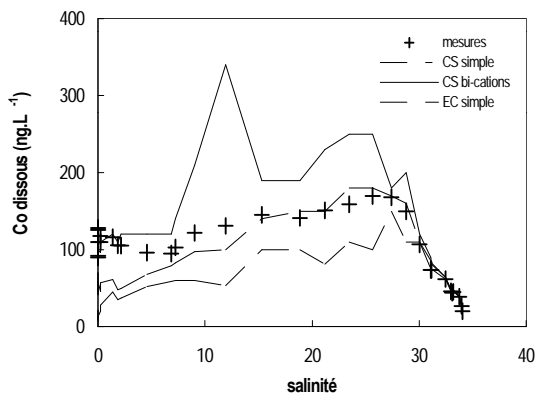


c. Campagne MARINA 4 (septembre 1994 ; étiage : 300 m³.s⁻¹)

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés

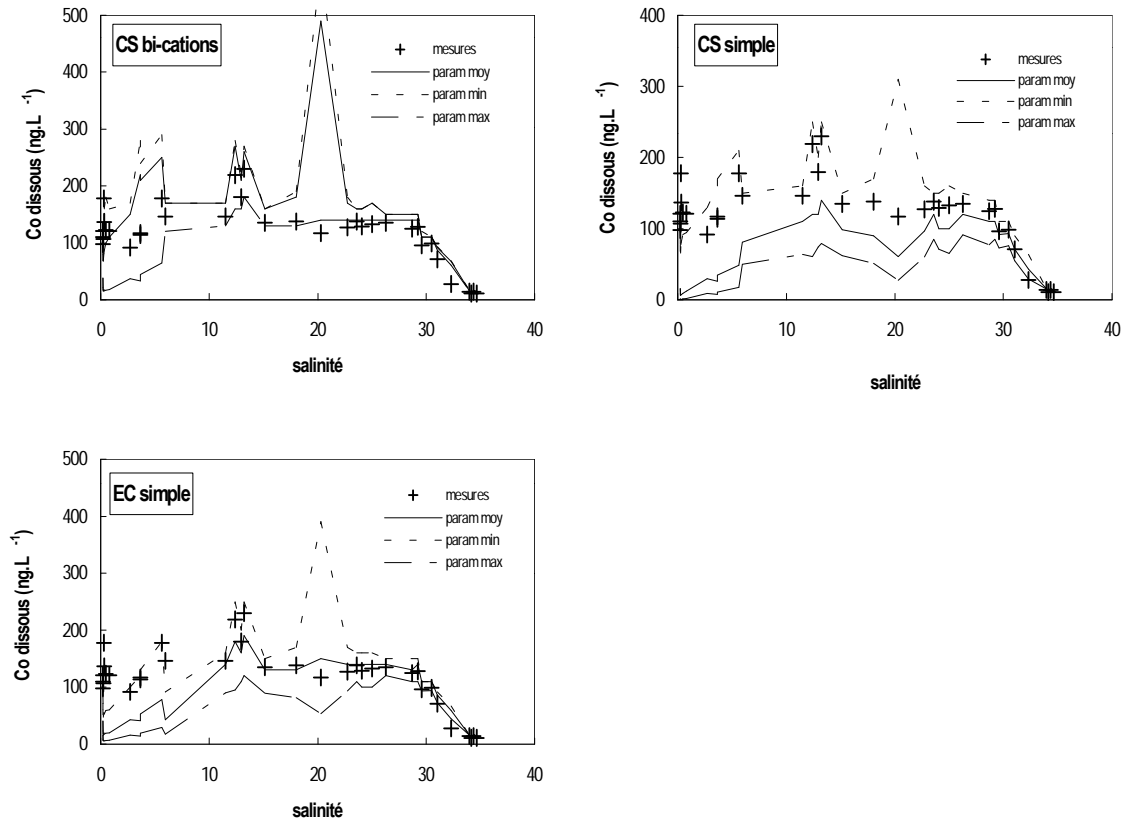


Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

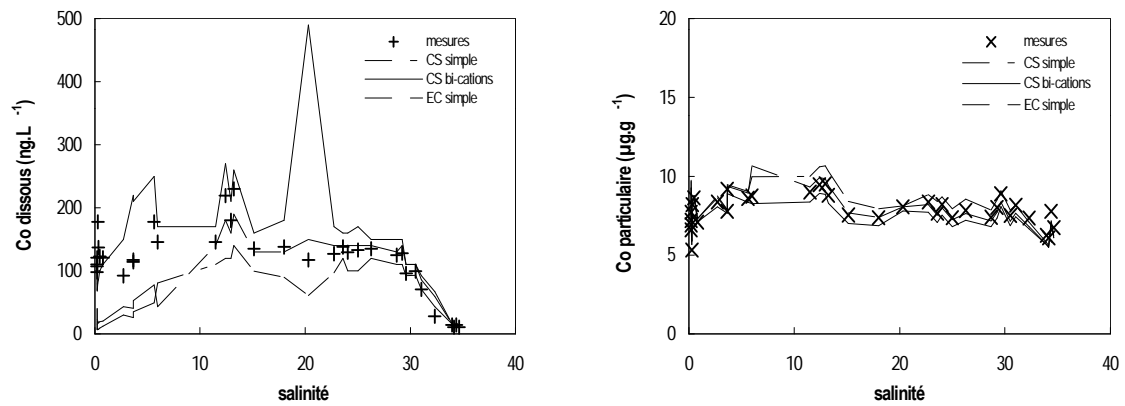


d. Campagne MARINA 5 (février 1995 ; forte crue : 1500 m³.s⁻¹)

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés

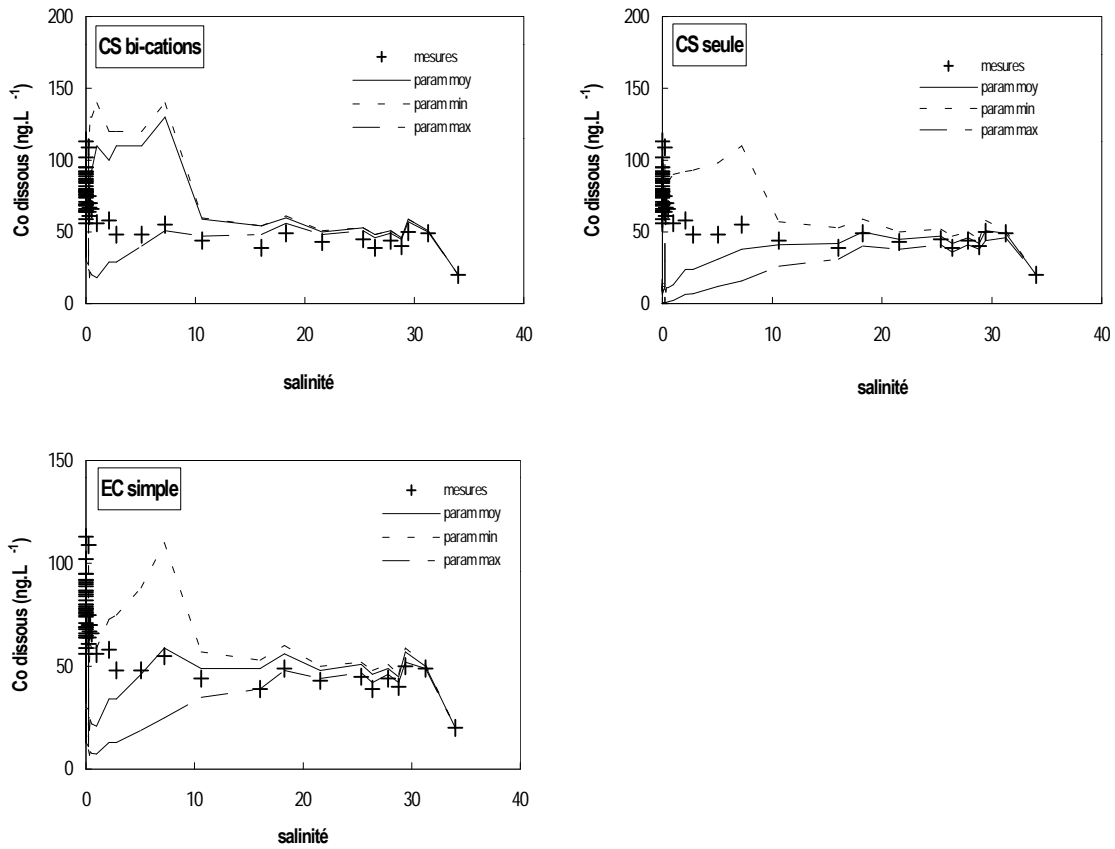


Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés



e. Campagne MARINA 6 (juin 1996 ; étiage prononcé : $130 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés



Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

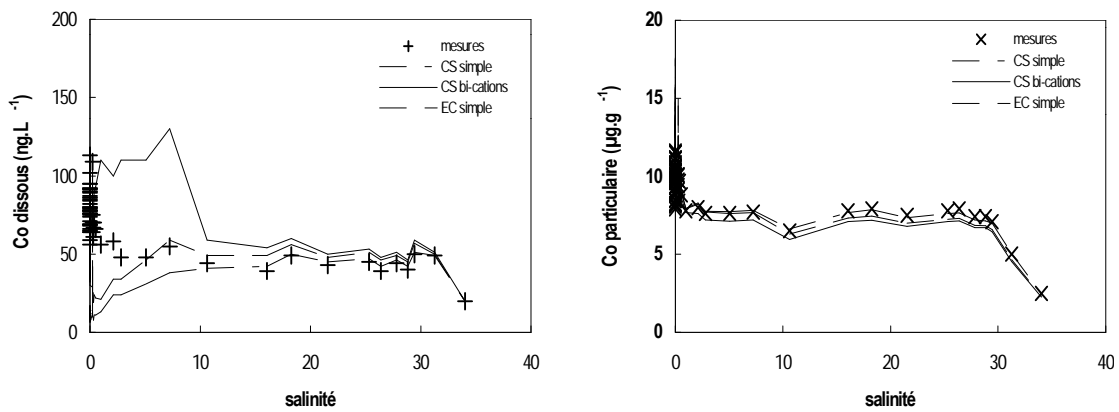
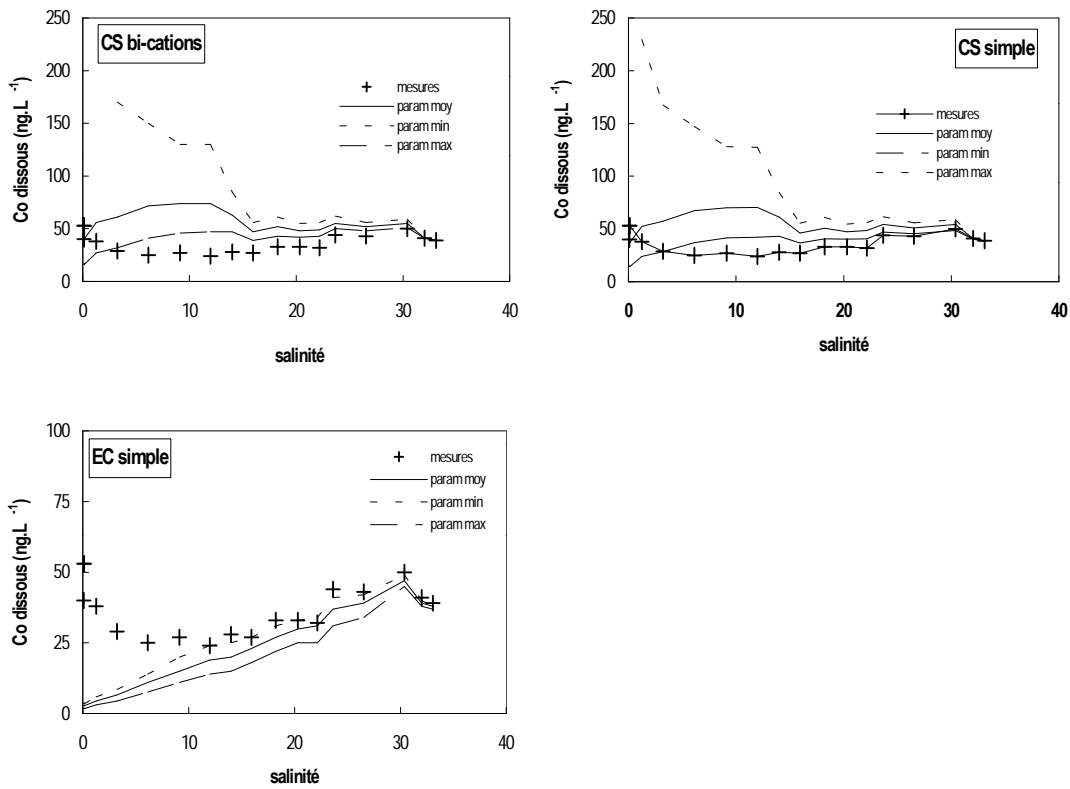


Figure X.6. Campagne LOIRE 2. Comparaison des concentrations en Co mesurées avec les concentrations simulées en prenant en compte différents processus : complexation de surface simple (CS simple), complexation de surface bi-cations (CS bi-cations) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans la table X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en Co de 3 %

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés



Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

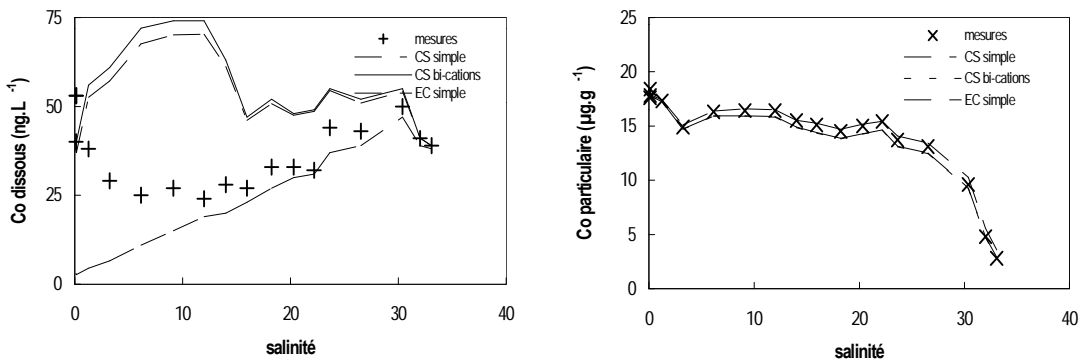
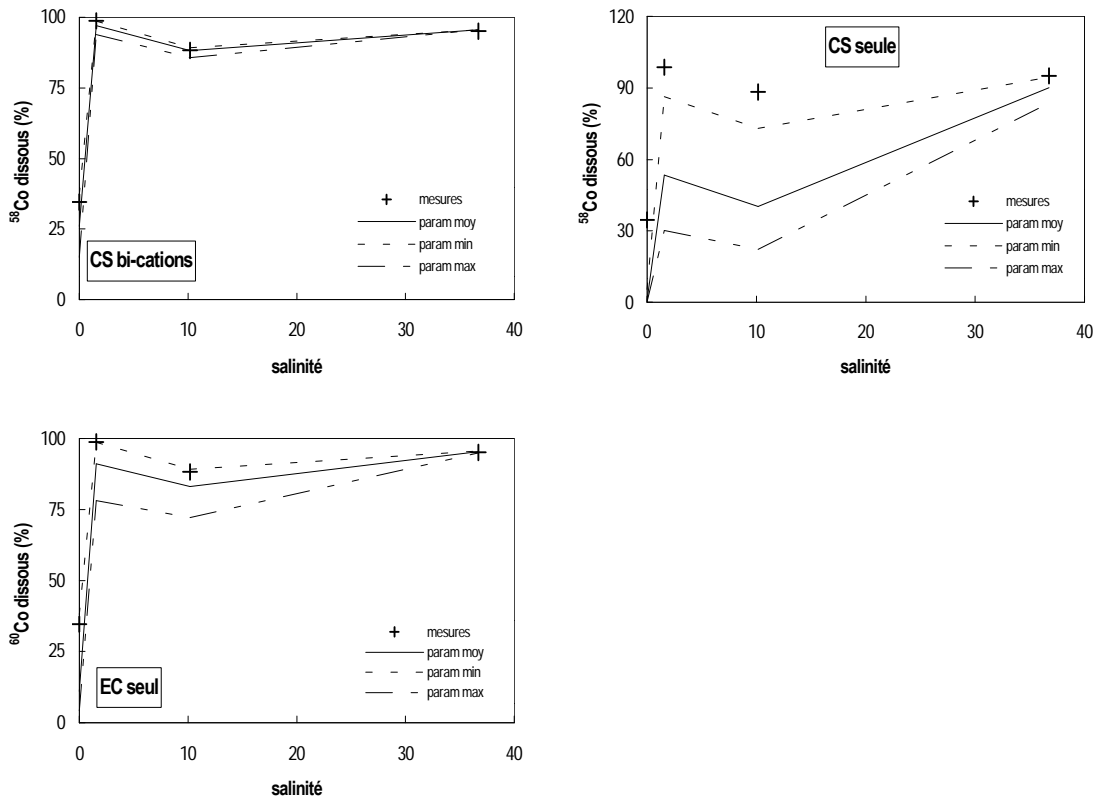


Figure X.7. Distribution des radioisotopes ^{58}Co et ^{60}Co dans l'estuaire du Rhône. Comparaison des pourcentages dissous et particulaires mesurés avec les pourcentages simulés en prenant en compte différents processus : complexation de surface simple (CS simple), complexation de surface bi-cations (CS bi-cations) et échange d'ions (EC simple). Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans la tableau X.2 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en radiocobalts de 10 %

a. 58 cobalt

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés



Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés

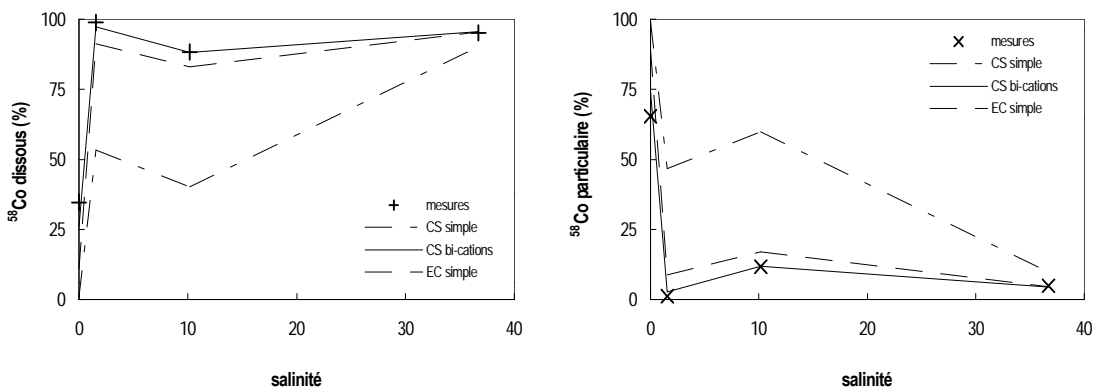
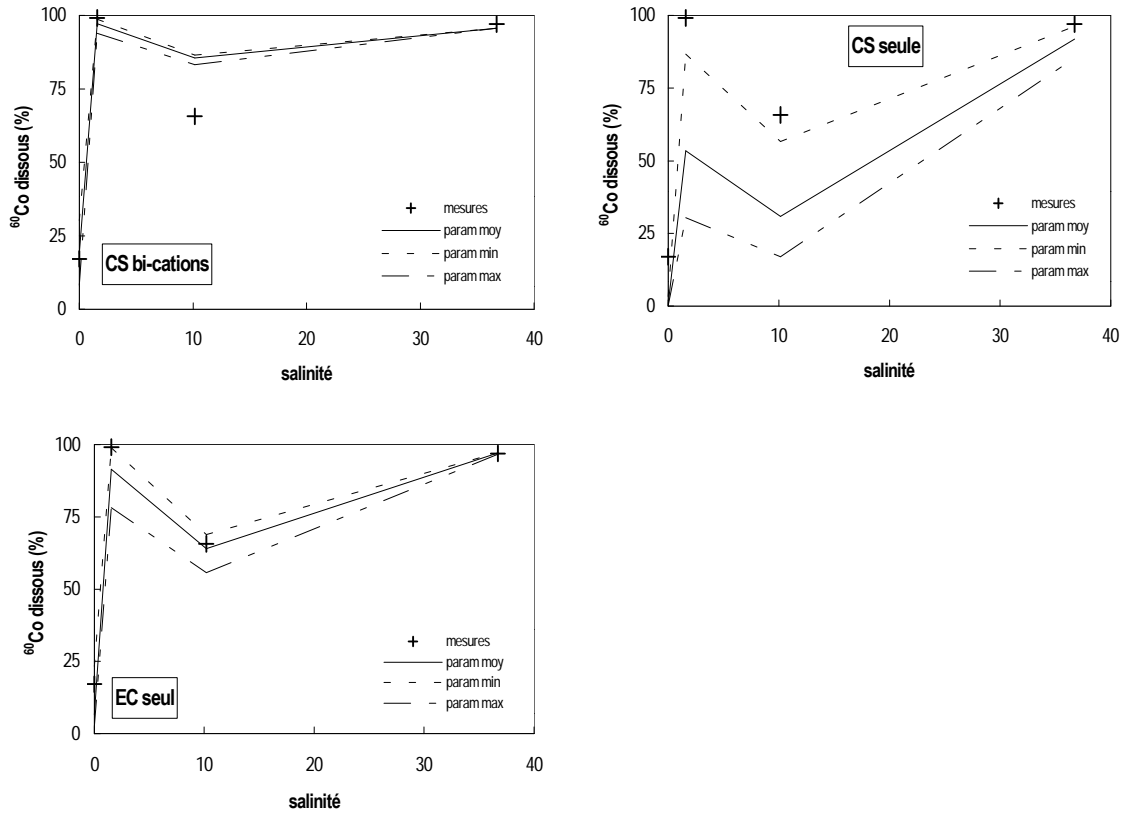


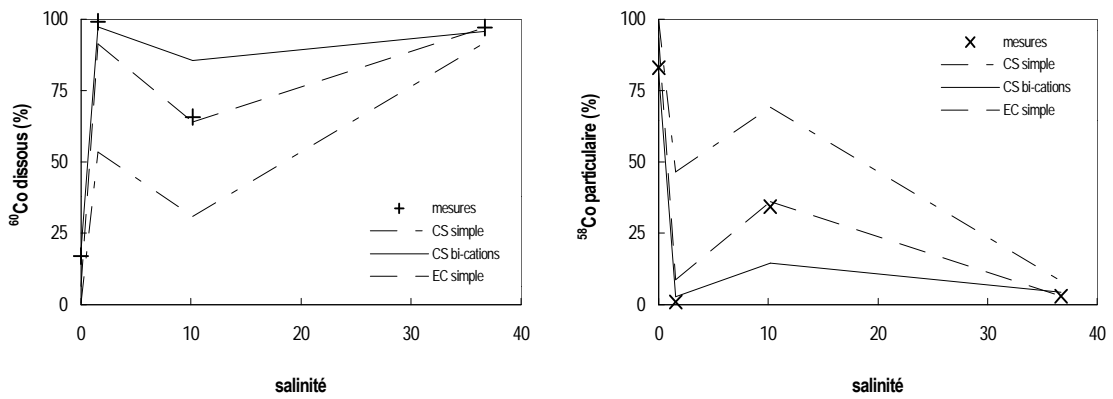
Figure X.7. (Suite)

b. ⁶⁰Co cobalt

Résultats obtenus à partir des 3 processus simulés



Résultats comparés obtenus avec les paramètres de sorption moyens à partir des 3 processus simulés



- ☑ le rôle des propriétés de sorption des particules du bouchon vaseux dans les surestimations fournies par le modèle dans cette partie de l'estuaire marquées par de fortes concentrations en MES. L'évaluation des caractéristiques physico-chimiques de surface et des capacités de sorption de MES directement prélevées au niveau du bouchon vaseux devrait permettre de répondre à cette question.

X.3. Simulation du comportement de Cs

Comparées aux deux autres éléments étudiés, l'étude de validité du modèle de spéciation choisi pour décrire le comportement en milieu estuarien demeurera malheureusement sommaire en raison du manque de données de terrain disponibles concernant la distribution de cet élément dans les estuaires français comme dans tout autre estuaire d'ailleurs. Les résultats succincts présentés ci-dessous concernent la simulation de la partition des radiocésiums dans l'estuaire du Rhône observée par Martin et Thomas (1990). Les paramètres de sorption associés aux particules rhodaniennes utilisés pour reproduire les profils des radiocésiums sont résumés dans le tableau X.3. Figurent également dans ce tableau les paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux relatifs aux particules de Seine, de Loire et de Gironde à titre de rappel.

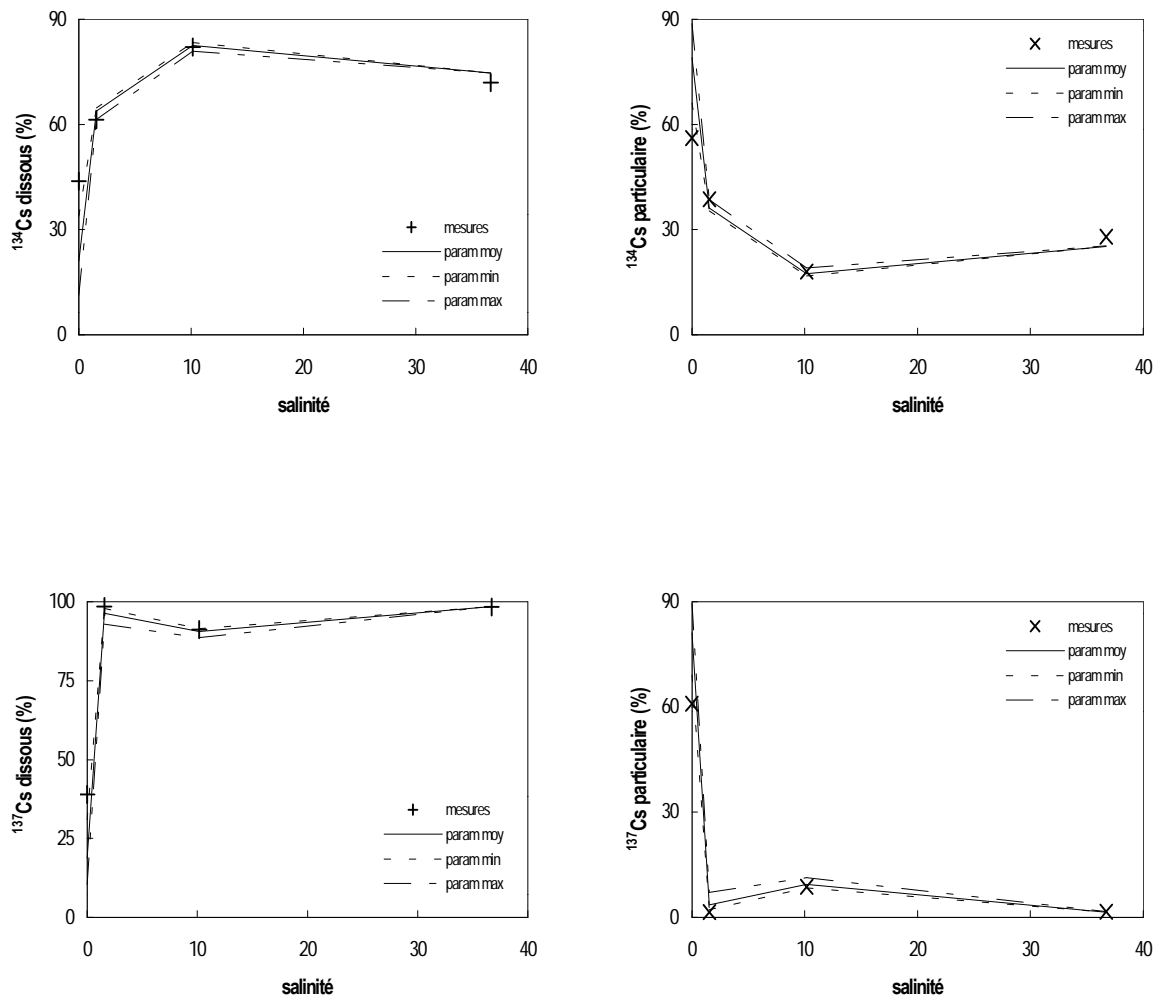
Les quelques résultats obtenus à l'aide du modèle MOCO vont dans le sens d'un comportement du césium effectivement régi par une compétition ionique entre Cs et K pour les sites d'échange des particules estuariennes (figure X.8). Néanmoins encore une fois, le manque de mesures disponibles nous oblige à rester prudent dans nos conclusions, même si les résultats obtenus par Sioud (1994) selon une approche analogue sont tous à fait satisfaisants.

Tableau X.3. Paramètres de sorption moyens, minimaux et maximaux et fractions particulières échangeables moyennes utilisés pour les simulations du comportement de Cs. Les paramètres de sorption ont été déterminés expérimentalement à partir de matériels particuliers prélevés dans les différents estuaires étudiés (cf. chapitre VII). Quant à la valeur de la fraction particulière échangeable indiquée pour l'estuaire du Rhône, elle a été fixée d'après les résultats des études de réversibilité des analogues radioactifs du cadmium et du césium obtenus suite aux marquages réalisées au cours des campagnes de terrain (cf. paragraphe VIII.2.2)

		CEC	$K_{EC} (K) \text{ int}^*$	$K_{EC} (Cs) \text{ int}$	CsPEch
		mol.g ⁻¹	L.kg ⁻¹	L.kg ⁻¹	%
	n	21			
SEINE	moyenne	2.88e-4	1.0e+4	4.0e+5	
	minimum	1.42e-4			
	maximum	4.95e-4			
	n	11			
GIRONDE	moyenne	3.41e-4	1.0e+4	3.0e+5	
	minimum	2.09e-4			
	maximum	5.04e-4			
	n	6			
LOIRE	moyenne	2.74e-4	1.0e+4	2.8e+5	
	minimum	2.50e-4			
	maximum	3.00e-4			
	n	13			
RHONE	moyenne	1.32e-4	1.0e+4		10
	minimum	6.17e-5			
	maximum	2.90e-4			

* constante d'échange issue des travaux de Sioud (1994)

Figure X.8. Distribution des radioisotopes ^{134}Cs et ^{137}Cs dans l'estuaire du Rhône. Comparaison des pourcentages dissous et particulaires mesurés avec les pourcentages simulés à l'aide du modèle d'échange ionique Cs/K. Les résultats présentés sont issus des simulations réalisées à partir des paramètres moyens, minimaux et maximaux résumés dans la table X.3 et en utilisant une fraction particulaire échangeable en radiocésiums égale à 10 %



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'essentiel des apports chimiques aux mers et aux océans, qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique, transite par les estuaires et les deltas. Zone d'interface privilégiée entre les eaux douces et les eaux marines, les embouchures fluviales constituent ainsi l'ultime exutoire de déchets de toute sorte disséminés dans les écosystèmes terrestres et aquatiques continentaux avant leur arrivée en mer (nutriments, substances organiques, métaux lourds, radionucléides, ...). Du fait de leur position de réceptacle des eaux drainant des bassins fortement urbanisés et industrialisés, les estuaires des quatre grands fleuves français (Seine, Loire, Gironde, Rhône) sont le siège d'une contamination importante par certains éléments traces métalliques, dont le cadmium qui fait partie des métaux les plus toxiques. Les teneurs en cadmium y sont deux à six fois supérieures aux concentrations mesurées dans les estuaires du Changjiang, du Huanghe, de l'Amazone ou de la Léna, pris comme fleuves de référence préindustrielle et peu affectés par les apports anthropiques. Ces estuaires sont aussi l'objet d'une contamination par les radionucléides rejetés par les installations nucléaires réparties le long des rives des fleuves parmi lesquels on compte les radiocésiums (^{134}Cs et ^{137}Cs) et les radiocobalts (^{58}Co et ^{60}Co). La très forte nucléarisation de l'ensemble du bassin rhodanien contribue à faire du Rhône la source majeure de radioactivité artificielle d'origine terrigène en mer Méditerranée occidentale. Les apports liquides et solides rhodaniens dans le Golfe du Lion sont essentiellement marqués par les rejets de l'usine de retraitement des combustibles irradiés de Marcoule, même après l'arrêt des activités de retraitement à compter de 1998.

Un grand nombre d'éléments traces présente un comportement non conservatif à leur arrivée en milieu estuarien. Les estuaires sont des milieux marqués par des changements rapides de la composition chimique des eaux (concentration en cations majeurs, concentration en ligands organiques et inorganiques dissous, ...) ainsi que des variables environnementales (force ionique, pH, concentration en particules, activité biologique, ...) et des propriétés physico-chimiques de surface des matières en suspension, ce qui favorise le déroulement de différents types de processus de sorption/désorption. La plupart des contaminants métalliques et des radionucléides qui parviennent aux embouchures fluviales majoritairement associés aux matériels en suspension se trouvent soumis à des phénomènes de redistribution dissous/particulaire dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux salées, les rendant beaucoup plus disponibles pour les organismes vivants. Aussi, si l'on veut être capable de connaître le devenir de ce type de contaminants transportées par les fleuves afin d'être en mesure de préserver l'intégrité et la qualité des zones côtières et de leurs ressources face à l'urbanisation et l'industrialisation croissantes, il est nécessaire de pouvoir étudier et comprendre les mécanismes de transfert et les variations physico-chimiques qui vont majoritairement affecter la distribution et la spéciation de ces éléments en zone d'estuaire. Le recours à la modélisation mathématique constitue une bonne voie d'étude et de compréhension de tels mécanismes ; elle permet par ailleurs de décrire l'évolution de ces phénomènes dans les écosystèmes aussi divers et complexes que sont les estuaires.

Ce travail est une contribution à l'étude et à la modélisation des processus d'échange à l'interface eau/particule qui régissent le comportement et la spéciation des éléments traces en milieu estuarien. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes spécifiquement intéressés au comportement des radiocésiums, des radiocobalts et du cadmium dans les embouchures de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône au sein desquelles une non conservativité de ces éléments est le plus souvent rapportée. Ces éléments ont été choisis en raison de leurs comportements *a priori* très différenciés, impliquant des processus représentatifs d'une partie des réactions d'échange susceptibles de se produire à l'interface eau/particule dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux marines et des processus physiques d'accumulation/resuspension sédimentaire recensés dans les milieux estuariens. Les enseignements et les données acquises dans le

cadre de cette étude ont permis d'adapter et d'utiliser un modèle de spéciation (MOCO) développé au sein du Département des Polluants Chimiques de l'Ifremer pour permettre de reproduire le comportement non conservatif du cadmium, du cobalt et du césium.

Pour mener à bien cet objectif, nous nous sommes appuyés sur les données disponibles dans la littérature concernant la (bio)géochimie des trois éléments en estuaire. Par ailleurs, nous avons bâti et mis en œuvre un certain nombre de plans d'expériences, en partie basés sur l'utilisation de traceurs radioactifs émetteurs gamma, que nous avons appliqué lors de campagnes réalisées au sein des estuaires de la façade atlantique et/ou en laboratoire. En complément des mesures et des observations de terrain, cette démarche nous a permis d'améliorer la compréhension des processus majeurs qui gouvernent le comportement et la spéciation du cadmium ainsi que des radiocobalts et radiocésiums et les variables environnementales qui les contrôlent. La méthodologie adoptée et les approches expérimentales mises en œuvre nous ont également permis de minimiser le nombre de paramètres empiriques dans la modélisation. Etant donné les éléments étudiés dans ce travail, les processus actuellement pris en compte dans le modèle MOCO sont des processus d'adsorption/désorption mettant en jeu des réactions de complexation de surface et des réactions d'échange ionique. Les paramètres utilisés dans le modèle pour rendre compte des propriétés physico-chimiques de surface et des caractéristiques de sorption de la phase particulaire ont été déterminés expérimentalement à partir de matériels naturels issus des différents estuaires étudiés de manière à permettre la portabilité du modèle dans ces embouchures. Ces grandeurs ont été estimées opérationnellement de manière tout à fait indépendante, sans aucun calage à l'aide du modèle à l'exception des constantes d'affinité des particules K_{CS} et K_{EC} vis-à-vis des métaux, ce qui constitue à la fois le point fort, l'originalité et l'intérêt de notre étude par ailleurs à d'autres approches de modélisation proposées par ailleurs.

Une partie importante des expérimentations conduites a donc été consacrée à l'évaluation des propriétés physico-chimiques de surface qui gouvernent la réactivité globale de surface des particules de chaque estuaire et leurs capacités de sorption vis-à-vis des éléments retenus. Nous avons déterminé la surface spécifique des particules estuariennes en question, leur capacité d'échange cationique, leur concentration en sites actifs de surface, leurs constantes d'acidité globales de surface moyennes et leurs

constantes de complexation et/ou d'échange vis-à-vis des ions Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Cs^+ . Le rôle des différentes fractions particulières (carbonates, oxyhydroxydes de fer et de manganèses, matière organique, argiles) dans la réactivité de ces substrats naturels a également été étudié de manière à tenter de préciser le lien entre leurs caractéristiques de sorption et leur nature géochimique. L'acquisition de ces paramètres a nécessité la mise en œuvre de différentes techniques de prélèvement et de préparation des échantillons sédimentaires et de suspensions collectés dans les différents estuaires (pompage *in situ*, carottages, centrifugation, attaques chimiques totales et extractions chimiques partielles, ...) ainsi qu'un certain nombre de méthodes expérimentales (titrages potentiométriques, mesure des index de saturation aux ions ammonium, expériences en batch menées à l'aide de traceurs radioactifs). Les résultats montrent que les propriétés physico-chimiques globales de surface et la réactivité des particules des estuaires de la Seine et du Rhône vis-à-vis de Cd et de Co sont fortement gouvernées par la matière organique qui ne représente pourtant peu ou prou qu'un dixième de la matrice particulaire totale. Cette contribution s'exprime aussi bien au niveau de la surface spécifique des particules de Seine et du Rhône, qu'au niveau de leur capacité d'échange, de leur comportement acido-basique et de leur affinité pour les espèces cationiques. La surface spécifique de ces substrats apparaît également liée aux aluminosilicates et aux oxy-hydroxydes de fer et de manganèse. Les carbonates contribuent dans une certaine mesure à leurs capacités d'échange cationique globales, même si celles-ci restent largement dominées par les fractions argileuses et organiques. La fraction organique joue également un rôle important dans la réactivité des particules des estuaires de la Loire et de la Gironde, mais son influence sur les caractéristiques physico-chimiques de surface (surface spécifique, capacité d'échange cationique, propriétés électrochimiques) et leurs capacités à sorber Cd et Co est modulée par les phases minérales, notamment par les minéraux argileux qui constituent près de la moitié de leur poids. De notre étude, il ressort que la matière organique joue un rôle important dans les réactions de transfert de protons et de cations à l'interface solution/solide dans l'ensemble des estuaires étudiés et qu'elle contrôle toutes ou partie des propriétés physico-chimiques de cette interface. Son rôle est particulièrement prépondérant dans le contrôle de la charge de surface des particules rhodaniennes et de Seine et dans leur réactivité globale de surface vis-à-vis des éléments traces. Ces résultats vont dans le sens d'un certain nombre de travaux qui soulignaient déjà ou laissaient supposer l'importance

de la matière organique adsorbée à la surface des particules dans le contrôle de la charge de surface des particules naturelles et de la distribution des métaux traces dans les estuaires. Les expérimentations conduites dans le cadre de ce travail ont permis de mettre clairement en évidence la contribution de la fraction organique grâce à des données expérimentales obtenues directement à partir de particules issues du milieu naturel et non à partir de particules naturelles reconstituées en laboratoire, par le biais de la formation de *coatings* organiques à la surface de d'oxydes minéraux tels que l'alumine par exemple.

Du point de vue de leur affinité pour les métaux qui ont fait l'objet de cette étude, nous avons établi que quelque soit les phases géochimiques qui gouvernent les propriétés physico-chimiques à leur interface, les particules des quatre estuaires présentent une réactivité globale analogue vis-à-vis de Cd, Co et Cs. Selon les éléments et les estuaires, celle-ci est exprimée par $K_{CS'}.[ZH]$, $K_{CS'}.[SOH]$ ou encore $K_{EC}.CEC$. Ceci signifie par conséquent que le cobalt ne présente pas une affinité plus importante pour les particules que les autres éléments contrairement à ce qui est souvent rapporté. Cette affinité apparemment plus importante tient à la mise en jeu de liaisons plus fortes dans le cas du cobalt, ce qui explique sa moins grande réactivité généralement observée en milieu estuarien et que nous avons pu également constater à l'échelle des estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde à travers les expériences de sorption/désorption réalisées par le biais d'incubations d'échantillons d'eau collectés le long du gradient salin et marqués à l'aide des émetteurs gamma ^{57}Co , ^{109}Cd et ^{134}Cs . Les expériences de sorption visaient à étudier la cinétique de sorption de Cd, Co et Cs sur les particules estuariennes. Les résultats obtenus au cours des campagnes de terrain montrent une fixation rapide de ces éléments, ce qui à l'échelle du temps de séjour de l'eau et des particules dans des conditions physico-chimiques données dans la colonne d'eau au cours du transit estuarien, permet de considérer les équilibres de sorption dans lesquels ils sont impliqués comme *quasi* instantanés. Les expériences de désorption ont fait apparaître une réversibilité très partielle des équilibres de sorption de Cd, Cs et Co, encore plus prononcée dans le cas du cobalt, avec une fixation irréversible d'une partie des éléments dès 4 heures de contact avec les particules de chaque site. La moins grande réactivité du cobalt en milieu estuarien que certains auteurs interprètent comme une plus grande affinité de ce métal pour les matières en suspension tient aussi au fait qu'il est peu sensible aux ligands inorganiques

dissous de l'eau de mer, particulièrement aux chlorures avec lequel il forme des complexes peu stables, contrairement au cadmium. Ceci explique que Cd et Cs sont les deux éléments les plus affectés par la variation de salinité. Nous avons en effet observé une forte réduction de la sorption de leurs analogues radioactifs le long du gradient de salinité, que celui-ci soit naturel ou reconstitué en laboratoire. Le césium est concurrencé par les cations majeurs pour l'échange cationique avec les sites de sorption argileux et/ou de la matière organique lorsque les particules sont riches en MOP (cas des particules de Seine et du Rhône). Dans le cas de Cd, en plus de l'éventuelle compétition des cations majeurs pour l'échange cationique, la complexation en solution par les chlorures est la cause principale de la réduction de la sorption avec l'accroissement de la salinité. La diminution de la quantité de cobalt fixé sur les particules avec la salinité résulte plutôt d'une compétition des ions alcalino-terreux pour les sites de complexation, même si l'existence d'une compétition entre le cobalt et ces mêmes cations pour l'échange cationique avec les sites négatifs des particules (groupements carboxyliques, sites d'échange des argiles) peut également intervenir.

Les différents enseignements obtenus à partir des protocoles d'incubation conduits dans des conditions *quasi in situ* et les paramètres de sorption évalués en laboratoire ont été mis à profit pour reproduire au mieux les phénomènes naturels dans les différents estuaires en tenant compte des processus majeurs d'adsorption/désorption pouvant survenir dans la zone de mélange des eaux douces et des eaux salées. Les résultats des simulations effectuées pour Cd à l'aide du modèle MOCO au sein des estuaires macrotidaux considérés dans ce travail indiquent généralement une bonne adéquation entre les mesures de terrain et les distributions dissous/particulaire calculées par le modèle de complexation de surface utilisé. Toutefois pour une mise au point tout à fait complète et satisfaisante, il conviendra de pouvoir préciser la variabilité saisonnière de la fraction échangeable particulaire de Cd dans les trois estuaires et d'évaluer les propriétés de sorption des MES dans l'estuaire de la Seine en période d'étiage poussé, épisode durant lequel nous avons établi des écarts assez conséquents entre les concentrations dissoutes totales déterminées par le modèle et les concentrations dissoutes totales mesurées.

La majorité des profils mesurés pour Co dans l'estuaire de la Seine font apparaître des phénomènes d'addition de cobalt dissous en fonction du gradient salin. Trois types de

processus d'adsorption/désorption ont été testés pour simuler cette redistribution : (1) une compétition des ligands inorganiques dissous sur la complexation de Co par les sites de surface ; (2) une bi-compétition de Co et des ions alcalino-terreux pour les sites de complexation ; (3) un phénomène d'échange ionique Co/(Ca, Mg) pour les sites d'échange. Les résultats obtenus nous ont permis d'éliminer l'hypothèse de l'échange d'ions. Des deux modèles de complexation de surface, il semble que le modèle bi-cations soit le mieux adapté pour reproduire les augmentations dissoutes de Co observés à basse salinité. La prise en compte des diminutions de pH dans cette zone de l'estuaire par le modèle de complexation simple ainsi que l'effet des seuls ligands inorganiques dissous semblent insuffisants pour simuler les *pools* de Co dissous. Toutefois, le manque de données plus complètes et plus affinées concernant la fraction particulaire échangeable de cet élément ne nous a pas permis de véritablement trancher en faveur de la complexation simple ou bi-compétitive. Des épisodes d'enlèvement du cobalt de la phase dissoute aux faibles salinités ont été mis en évidence dans l'estuaire de la Seine et de la Loire au cours de deux campagnes conduites en période estivale correspondant à un étiage prononcé. Dans ces conditions saisonnières, il semble qu'il faille envisager d'autres phénomènes que les seules réactions d'adsorption/désorption pour expliquer ce comportement : (1) processus de floculation et/ou coagulation qui pourraient être favorisés par le temps de séjour plus long des MES dans la première partie du mélange en période de très faible débit et/ou qui seraient masqués par les phénomènes majeurs de désorption lors d'apports importants en MES fluviales fraîches dans l'estuaire en période de plus fort débit ; (2) sorption de Co résultant d'une coprécipitation biocatalytique avec les oxydes de manganèse favorisée par les périodes de forte activité biologique comme cela a été mentionné par différents auteurs. Nous avons par ailleurs souligné des écarts entre les résultats fournis par le modèle bi-cations et/ou le modèle de complexation simple dans la région des fortes turbidités dans l'estuaire de la Seine (zone du bouchon vaseux). Ces écarts pourraient mettre en évidence l'existence d'autres phénomènes que les réactions d'adsorption/désorption au niveau du maximum de turbidité des estuaires macrotidaux, tels que des phénomènes de diffusion de cobalt dissous depuis les eaux interstitielles qui seraient essentiellement contrôlées par des réactions redox. Il serait intéressant de poursuivre les études en laboratoire afin de préciser le rôle des conditions redox dans la distribution du Co. La conduite d'expérimentations en réacteur (simulation des conditions du bouchon vaseux) et des suivis du gradient redox

dans la colonne d'eau lors de campagnes de terrain, parallèlement à la réalisation d'expériences de marquages et/ou de mesures directes de la partition du cobalt naturel permettrait d'éclaircir ce point. La conduite de campagnes en différentes saisons (été/hiver) au sein des quatre estuaires permettrait de préciser le rôle de l'activité biologique et des processus biocatalytiques sur le comportement du cobalt dans ces zones. En particulier, la réalisation d'expériences de sorption du ^{57}Co dans des conditions *quasi in situ* telles que celles mises en œuvre au cours de ce travail à partir d'échantillons bruts et les mêmes échantillons préalablement empoisonnés devrait apporter des éléments de réponse. Le marquage et l'incubation d'échantillons filtrés et ultrafiltrés collectés dans le cadre de nouvelles campagnes qui seraient menées en période de faible débit permettraient de préciser la contribution des phénomènes de floculation/coagulation du cobalt colloïdal dans la zone des faibles salinités. Enfin, la mesure des profils dissous et particuliers du cobalt naturel conjointement à la conduite d'incubations d'échantillons prélevés le long de la zone de mélange et marqués par le ^{57}Co permettrait une évaluation *ad hoc* de la fraction particulaire échangeable de Co dans chaque estuaire. La connaissance de ce paramètre, et notamment sa variabilité saisonnière et/ou intra-estuarienne le cas échéant, permettra vraisemblablement de trancher pour l'un ou l'autre des modèles de complexation pour simuler le comportement du cobalt en période de faible activité biologique. Une évaluation directe en laboratoire des constantes de complexation des ions calcium et magnésium vis-à-vis des sites de complexation des particules estuariennes apporterait un critère de validation supplémentaire du modèle à retenir. Celles-ci pourraient être estimées selon la même approche que celle mise en œuvre au cours de la présente étude pour déterminer les constantes de complexation relatives à Cd ou Co. L'analogue radioactif émetteur bêta ^{45}Ca du calcium présente une demi-vie suffisamment longue pour permettre de conduire ce genre d'expérimentations.

En ce concerne le césium, la méthodologie élaborée dans le cadre de ce travail nous a permis de confirmer le rôle de la fraction argileuse des matières en suspension dans les processus d'échange ionique régissant son comportement en milieu estuarien et de déterminer les constantes d'affinité des particules des estuaires de la Seine, de la Loire, de la Gironde et du Rhône pour cet élément. Toutefois, l'approche de modélisation utilisée n'a pas pu être complètement exploitée du fait du manque de données de terrain

disponibles, qu'il s'agisse de données concernant l'isotope stable 133 ou les radioisotopes 134 et 137. Pour les mêmes raisons, nous n'avons pas pu évaluer directement la fraction particulaire échangeable de cet élément au sein des différents estuaires étudiés. Une valeur de 10 % déduite des expériences de désorption du ^{109}Cd et du ^{134}Cs a été utilisée pour effectuer les quelques simulations présentées. Même si cette fraction apparaît du même ordre que les fractions particulières mobilisables le plus souvent rapportées pour les radiocésiums, celle-ci demande toutefois à être vérifiée.

Dans l'état des moyens analytiques actuels, il n'est pas possible de valider les calculs de spéciation du modèle MOCO, mais seulement de vérifier la justesse des distributions dissous/particulaire des éléments calculées par comparaison aux distributions effectives mesurées. Or, nous avons insisté lors de la présentation de la problématique générale dans laquelle s'inscrit cette étude sur l'importance de connaître les formes physico-chimiques sous lesquelles les contaminants métalliques et les radionucléides parviennent au domaine marin, de manière à évaluer l'impact de ces contaminants sur les zones côtières et leurs ressources. Un effort particulier devra donc être conduit dans les années à venir pour mettre au point un certain nombre de méthodes permettant de déterminer la spéciation des éléments traces en phase dissoute. A ce titre, les études menées actuellement dans le domaine des senseurs environnementaux tels que les gels à dialyse (*DGT = Diffusive Gel in Thin film*) constituent une voie particulièrement intéressante à suivre et à perfectionner. D'autres méthodes comme la technique de mesure des métaux traces par voltampérométrie à redissolution avec adsorption cathodique représentent également des techniques analytiques à approfondir et à adapter pour permettre leur application aux mesures de spéciation des éléments traces dans les milieux estuariens et au domaine marin. Ce n'est que lorsque de telles mesures seront rendues possibles qu'une validation complète et avérée des modèles géochimiques de spéciation pourra être garantie et que leur application à des études d'impact pourra être envisagée (problèmes environnementaux industriels et urbains, pollution accidentelle, ...).

L'approche méthodologique développée dans cette étude, alliant les expériences en laboratoire et de terrain à la modélisation des processus chimiques majeurs et des variables environnementales clé qui les gouvernent, a conduit à adapter un modèle de spéciation pour décrire le comportement de Cd, Cs et Co en milieu estuarien. Les résultats des

simulations obtenus dans le cas du cadmium apparaissent tout à fait satisfaisants. Dans le cadre du programme Seine-Aval, le modèle MOCO a été couplé à un modèle de transport multi-variable dissous/particulaire. Un tel couplage a permis de reproduire la dynamique de Cd dans l'estuaire de la Seine, ce qui apporte un crédit supplémentaire à la démarche expérimentale mise en œuvre. Les résultats obtenus pour le césium et le cobalt sont encourageants, même si certains points restent encore à préciser en particulier dans le cas de Co (flux diffusifs au niveau du bouchon vaseux, rôle des conditions redox et de l'activité biologique, nécessité d'introduire le cas échéant des réactions de précipitation de surface, ...). Même si le modèle d'échange ionique utilisé pour reproduire le comportement du césium paraît reproduire fidèlement la partition des radiocésiums, celui-ci devra être validé par d'autres données de terrain. Les hypothèses de base du modèle MOCO apparaissent donc adaptées pour reproduire les processus d'adsorption/désorption majeurs recensés dans les milieux estuariens à condition de ne tenir compte que des seules fractions particulaires échangeables des éléments traces qui peuvent effectivement être considérées comme étant adsorbées *quasi* instantanément et de manière totalement réversible. L'approche expérimentale mise au point et l'approche de modélisation utilisée constituent à elles deux une méthodologie efficace et applicable à d'autres éléments et à d'autres estuaires.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

A

- Abril G., Etcheber H., Le Hir P., Bassoulet P., Boutier B. et Frankignoulle M.**, 2000. Oxic/anoxic oscillations and organic carbon mineralization in an estuarine maximum turbidity zone (The Gironde, France). *Limnology and Oceanography*, **44**, 1304-1315.
- Achterberg E.P., van der Berg C.M.G., Boussemart M. et Davison W.**, 1997. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite water : a productive English lake with seasonal deep-water anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 5233-5253.
- Ackroyd D.R., Bale A.J., Howland R.J., Knox S., Millward G.E. et Morris A.W.**, 1986. Distributions and behaviour of dissolved Cu, Zn and Mn in the Tamar estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **23**, 621-640.
- Agalesdes P., Manesse D., Philippe M., Israël F. et Robeau D.**, 2000. Inventaire des sources de césium. *Le Césium - de l'environnement à l'Homme*. Coordinateurs : Robeau D., Daburon F. et Métivier H., Collection IPSN, EDP Sciences, 13-26.
- Alder D.M., Amdurer M. et Santshci P.H.**, 1980. Metal tracers in two marine microcosms : sensivity to scale and configuration In *Microcosms in ecological research*. Ed., Giesy J.P., DOE Symposium Series 52, 348-368.
- Allen G.P.**, 1972. Etude des processus sédimentaires dans l'estuaire de la Gironde. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I.
- Allen G.P., Salomon J.P., Bassoulet P., Du Penhoat Y. et Granpré C.**, 1980. Effects of tides on mixing and suspended sediment transport in macrotidal estuaries. *Sedimentological Geology*, **26**, 69-90.
- Aloïsi J.-C.**, 1986. Sur un modèle de sédimentation deltaïque. Contribution à la connaissance des marges passives. *Thèse de doctorat*, Université de Perpignan.
- Aloïsi J.-C., Monaco A., Millot C. et Pauc H.**, 1979. Dynamique des suspensions et mécanismes sédimentologiques sur le plateau continental du Golfe du Lion. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **289**, 879-882.
- Aloïsi J.-C., Cambon J.-P., Cauwet G., Millot C., Monaco A. et Pauc H.**, 1982. Origine et rôle du néphéloïde profond dans le transfert des particules au milieu marin. Application au Golfe du Lion. *Oceanologica Acta*, **5**, 481-491.
- Al-Shurkry R., Serpaud B., Matejka G. et Caullet C.**, 1992. Spéciation des métaux lourds d'un cours d'eau en aval d'un rejet industriel. *Environmental Technology*, **13**, 129-140.
- Amarcher M.C., Selim H.M. et Iskandar I.K.**, 1988. Kinetics of chromium (VI) and cadmium retention in soils ; a non-linear multireaction model. *Soil Science of Society America Journal*, **52**, 398-408.

- Amdurer M., Adler D.M. et Santschi P.H.**, 1981. Radiotracers in studies of trace metal behaviour in mesocosms : advantages and limitation. In *Marine mesocosms. Biological and chemical research in experimental ecosystems*. Eds., Grice G.D. et Reeve M.R., Springer, Berlin, 81-95.
- Amdurer M., Alder D. et Santschi P.H.**, 1982. Studies of the chemical forms of trace elements in sea water using radiotracers. In *Proceedings of the NATO Advanced Research Institute on Trace Metals in Sea Water*. Ed. Wong C.S., Erice, Sicily, Italy, Plenum Press.
- Aminot A.**, 1998. L'hydrologie marine en environnement côtier. Notions de base. Séminaire Hydrologie Côtière, 13-14 octobre 1998, Nantes. *Rapport interne IFREMER/DEL/Nantes*.
- Anderson R.F., Santschi P.H., Nyffeler U.P. et Schiff S.L.**, 1987. Validating the use of radiotracers as analogs of stable metal behaviour in enclosed aquatic ecosystem experiments. *Canadian Journal Fisheries and Aquatic Science*, **44**, 251-259.
- Antonetti G.**, 1974. Etude des complexes du cadmium avec des ligands mono- et multidentates. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Marseille.
- Apte S.C., Gardner M.J., Gunn A.M., Ravenscroft J.E. et Vale J.**, 1990. Trace metal in the Severn estuary : a reappraisal. *Water Pollution Bulletin*, **21**, 393-396.
- Armansson H., Buron J.D., Jones G.B. et Knap A.H.**, 1985. Trace metals and hydrocarbons in sediments from Southsampton Water Region with particular reference to the influence of oil refinery effluent. *Marine Environmental Research*, **15**, 31-44.
- Arnaud M.**, 1997. Synthèse bibliographique sur la distribution et le comportement des transuraniens en Méditerranée. *Rapport IPSN/SERE 97/023*.
- Arnaud-Fassetta G.**, 2000. Quatre mille ans d'histoire hydrologique dans le delta du Rhône. De l'âge du bronze au siècle du nucléaire. *Mémoire et documents de l'UMR PRODIG*, **11**.
- Arnosti C., Repeta D.J. et Blough N.V.**, 1994. Rapid bacterial degradation of polysaccharides in anoxic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2639-2652.
- Aston S.R. et Duursma E.K.**, 1973. Concentration effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru sorption by marine sediments with geochemical implications. *Netherlands Journal of Sea Research*, **6**, 225-240.
- Aston S.R. et Stanners D.A.**, 1979. The determination of estuarine sedimentation rates by $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ and other artificial radionuclide profiles. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **9**, 529-541.
- Aston S.R. et Stanners D.A.**, 1981. An improvement method of determining sedimentation rates by the use of artificial radionuclides. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **13**, 101-106.

- Auffret J.-P., Germain P., Guéguéniat P. et Lemosquet Y.**, 1971. Etude expérimentale de la fixation du césium 137 par certains sédiments de la Manche. *Les Cahiers Océanographiques*, **23**, 935-955.
- Avoine J.**, 1981. L'estuaire de la Seine : sédiments et dynamique sédimentaire. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Caen.
- Avoine J., Boust D. et Guillaud J.F.**, 1986. Flux et comportement des contaminants dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine. *Rapport de la 5^{ème} Réunion du Conseil International pour l'Exploration de la Mer (CIEM)*, **186**, 392-411.
- Avoine J., Lesueur P. et Rouault T.**, 1996. Evolution morphologique et couverture sédimentaire de l'estuaire de la Seine. Actualisation et fluctuations. Hydrodynamique et Transport Sédimentaire. *Programme scientifique Seine-Aval. Rapport 1995/Fin-*, 2-20.

B

- Bacon M.P. et Anderson R.F.**, 1982. Distribution of thorium isotopes between dissolved and particulate forms in the deep sea. *Journal of Geophysics Research*, **87**, 2045-2056.
- Baes C.F. et Mesmer R.E.**, 1976. The hydrolysis of cations. John Wiley, New York.
- Bale A.J. et Morris A.W.**, 1981. Laboratory simulation of chemical processes induced by estuarine mixing : the behaviour of iron and phosphate in estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **13**, 1-10.
- Balistrieri L.S. et Murray J.W.**, 1981. The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science*, **281**, 788-806.
- Balistrieri L.S. et Murray J.W.**, 1983. Metal-solid interaction in the marine environment : estimating apparent equilibrium binding constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1091-1098.
- Balistrieri L.S. et Murray J.W.**, 1986. The surface chemistry of sediments from the Panama Basin : the influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2235-2243.
- Balistrieri L.S., Brewer P.G. et Murray J.W.**, 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep-sea ocean. *Deep-Sea Research*, **28**, 101-121.
- Balls P.W.**, 1988. The control of trace metal concentrations in coastal sea water through partition onto suspended particulate matter. *Netherlands Journal of Sea Research*, **22**, 213-218.

- Balls P.W.**, 1989. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in european coastal waters : a compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands Journal of Sea Research*, **23**, 7-14.
- Bartschat B.M., Cabaniss S.E. et Morel F.M.M.**, 1992. Oligoelectrolyte model for cation binding by humic substances. *Environmental Science and Technology*, **26**, 284-294.
- Baruah N.K., Kotoky P., Bhattacharyya K.G. et Borah G.C.**, 1996. Metal speciation in Jhanji river sediments. *The Science of the Total Environment*, **193**, 1-12.
- Belot Y.**, 1981. Comportement des radionucléides dans le milieu marin. *Océanis*, **7**, 287-294.
- Belzile N., Lecomte P. et Tessier A.**, 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environmental Science and Technology*, **23**, 1015-1020.
- Benedetti M.F., Milne C.J., Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H. et Koopal L.K.**, 1995. Metal ion binding to humic substances : application of the Non-Ideal Competitive Adsorption model. *Environmental Science and Technology*, **29**, 446-457.
- Benyahya L. et Garnier J.-M.**, 2000. Comportement des radioéléments disséminés dans la Loire et leur devenir lors de leur passage en estuaire de la Loire : approche expérimentale et modélisation. Contrat CNRS/EDF, *Rapport de synthèse*.
- Benyahya L.**, 1996. Complexation de ligands organiques et de métaux-traces à la surface de la silice, de l'alumine et de la kaolinite : expérimentation et modélisation. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI.
- Benjamin M.M. et Leckie J.O.**, 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde. *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, 209-221.
- Benner R., Biddanda B., Black B. et McCarthy M.**, 1997. Abundance, size distribution and Stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, **57**, 243-263.
- Bermond A.P.**, 1992. Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Environmental Technology*, **13**, 1175-1179.
- Billen G., Cauwet G., Dessery S., Meybeck M. et Somville M.**, 1986. Origines et comportement du carbone organique dans l'estuaire de la Loire. *Rapport des Procès-verbaux de la Réunion du Conseil International pour l'Exploration de la Mer*, **186**, 375-391.
- Bittel R.**, 1968. Discussion bibliographique sur le comportement physico-chimique et la radioécologie du cobalt dans les systèmes hydrobiologiques. *Rapport CEA-BIB-130*.

- Biscan J., Rhebergen I., Juracic M., Martin J.-M. et Mouchel J.-M.**, 1991. Surface properties of suspended solids in stratified estuaries (Krka river estuary and Rhone river delta). *Marine Chemistry*, **32**, 235-252.
- Bishop J.K.B, Edmond D.R., Ketten M.P., Bacon M.P. et Silker W.B.**, 1977. The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400 m of the equatorial Atlantic Ocean. *Deep-Sea Research*, **24**, 511-548.
- Bittel R., Daburon F. et Madelmont C.**, 1977. Aspects pratiques du comportement du radiocésium dans l'environnement. *Rapport CEA-BIB-225*.
- Bordin G., Pertilä M. et Scheinen H.**, 1988. Distribution of total and ASV-labile cadmium, lead and copper in sea water in the northern parts of the Baltic Sea in 1985-86. *Marine Pollution Bulletin*, **19**, 325-327.
- Bose P. et Reckhow D.A.**, 1997. Modeling pH and ionic strength effects on proton and calcium complexation of fulvic acid : a tool for drinking water-NOM studies. *Environmental and Science Technology*, **31**, 765-770.
- Bourg A.C.M.**, 1983. Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux I.
- Bourg A.C.M.**, 1987. Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Continental Shelf Research*, **7**, 1319-1332.
- Boust D.**, 1981. Les métaux traces dans l'estuaire de la Seine et ses abords. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Caen.
- Boust D., Fischer J.-C., Ouddane B., Petit F. et Wartel M.**, 1999. Fer et manganèse : réactivités et recyclages. *Programme scientifique Seine-Aval*, **9**, Editions Ifremer, Plouzané.
- Boutier B. et Chiffoleau J.-F.**, 1986. La contamination par le cadmium en Gironde et son extension sur le plateau continental. *Rapport IFREMER DERO/86.12/Nantes*.
- Boutier B., Jouanneau J.-M., Chiffoleau J.-F., Latouche C. et Phillips I.**, 1989. La contamination de la Gironde par le cadmium. *Rapports Scientifiques et Techniques de l'IFREMER*, **14**, 105 pp.
- Boutier B., Chiffoleau J.-F., Auger D. et Truquet I.**, 1993. Influence of the Loire river on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **36**, 133-145.
- Boyle E.A., Scalter F. et Edmond J.M.**, 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, **263**, 42-44.
- Brannon J.M., Engler R.M., Rose J.R., Hunt P.G. et Smith I.**, 1976. Distribution of manganese, nickel, zinc, cadmium and arsenic in sediments and in the standard

- elutriate. *Dredged Material Research Program Miscellaneous Paper D-76-18*. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg, MS 39180, 39 pp.
- Brassard P., Macedo E. et Fish S.**, 1996. Diffusion and binding of protons in sediments. *Environmental Science and Technology*, **30**, 3216-3222.
- Breteler R.J. et Saksa F.I.**, 1985. The role of sediment organic matter on sorption-desorption reactions and bioavailability of mercury and cadmium in an intertidal ecosystem. In *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment : Seventh Symposium*, 17-19 avril 1983. *ASTM Special Technics Publications*, **854**, 454-468.
- Brewer P.G. et Hao W.M.**, 1979. Ocean elemental scavenging. In *Chemical modeling in aqueous systems-speciation, sorption, solubility and kinetics*. Eds., Jenne E.A., ACS Symposium Series 93. *American Chemical Society*, 261-274.
- Brewer P.G., Nozaki Y., Spencer D.W. et Fleer A.P.**, 1980. A sediment trap experiment in the deep subtropical Atlantic : isotopic and elemental fluxes. *Journal of Marine Research*, **38**, 703-728.
- Briggs M.R.P. et Funge-Smith S.J.**, 1996. The effects of zeolites and other aluminosilicate clays on water quality at various salinities. *Aquaculture Research*, **27**, 301-311.
- Brower E., Baeyens B., Maes A. et Cremers A.**, 1983. Cesium and rubidium ion equilibria in illite clay. *Journal of Physical Chemistry*, **87**, 1213-1219.
- Brown M.J. et Lester J.N.**, 1982. Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge. I. Effects of metal concentration. *Water Research*, **16**, 1549-1560.
- Bruland K.W., Franks R.P., Knauer G.A. et Martin J.H.**, 1979. Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater. *Analytica Chimica Acta*, **105**, 233-245.
- Bruland K.W. et Franks R.P.**, 1983. Mn, Ni, Cu, Zn and Cd in the Western North Atlantic. In *Trace Metals in Seawater*. Eds., Wong C.S. *et al.*, Plenum, New York, 394-414.
- Bruland K.W.**, 1989. Complexation of zinc by natural organic ligands in central North Pacific. *Limnology and Oceanography*, **34**, 269-285.
- Bruland K.W., Donat J.R. et Hutchins D.A.**, 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography*, **36**, 1555-1577.
- Brunauer S., Emmet P.H. et Teller E.**, 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Society*, **60**, 309.

- Buddmeier R.W. et Hunt J.R.**, 1988. Transport of colloidal contaminants in groundwater : radionuclide migration at the Nevada test site. *Applied Geochemistry*, **3**, 535-548.
- Buesseler K.O. et Benitez C.R.**, 1994. Determination of mass accumulation rates and sediment radionuclide inventories in the deep Black sea. *Deep-Sea Research*, **41**, 1605-1615.
- Buffle J.**, 1988. Complexation reactions in aquatic systems. Ellis Horwood, Chichester, UK.
- Burms R.G.**, 1975. The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 95-102.
- Bursik M.I.**, 1995. Theory of the sedimentation of suspended particles from fluvial plumes. *Sedimentology*, **42**, 831-838.

C

- Calmet D. et Fernandez J.-M.**, 1990. Caesium distribution in northwest Mediterranean seawater, suspended particles and sediment. *Continental Shelf Research*, **10**, 895-913.
- Campbell P.G.D., Twiss M.R. et Wilkinson K.J.**, 1997. Accumulation of natural organic matter on the surfaces of living cells : implications for the interaction of toxic solutes with aquatic biota. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **54**, 2543-2554.
- Carrio C.**, 1988. Contributions à l'étude dynamo-sédimentaire du delta rhodanien et du processus d'émersion de la plaine deltaïque associée. Exemple du domaine de la Palissade, Camargue, France. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Provence.
- Cauwet G.**, 1975. Optimisation d'une méthode de dosage du carbone organique dans les sédiments. *Chemical Geology*, **6**, 59-63.
- Cauwet G.**, 1985. Dynamique de la matière organique dans les milieux marins et polyhalins : son rôle dans les processus géochimiques aux interfaces. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Perpignan.
- Cauwet G., Elbaz F., Jaendel C., Jouanneau J.-M., Lapaquellerie Y., Martin J.-M., Thomas A.J.**, 1980. Comportement géochimique des éléments stables et radioactifs dans l'estuaire de la Gironde en période de crue. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, **27**, 5-33.
- CEA (Commissariat à l'Energie Atomique)**, 1985-1988. Surveillance de la radioactivité de l'environnement des installations du groupe CEA. *Bulletins trimestriels publiés par le Laboratoire d'Etudes Sanitaires*.

- CEC (Commission of the European Community)**, 1989. The radiological exposure of the population of the European Community from radioactivity in North European Marine waters. Project MARINA. Actes d'un congrès tenu à Bruges, 14-16 juin 1989, Luxembourg, *Report XI/4669/89-EN*.
- Charlet L., Wersin P. et Stumm W.**, 1990. Surface charge of MnCO_3 and FeCO_3 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 2329-2336.
- Charmasson S.**, 1998. Cycle du combustible et milieu marin. Devenirs des effluents rhodaniens en Méditerranée et des déchets immergés en Atlantique Nord-Est. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université d'Aix-Marseille III (*Rapport CEA-R-5826*).
- Charmasson S., Arnaud M., Piermattei S. et Romero L.**, 1994a. Sources of radioactivity in the Mediterranean sea. In Proceedings of the CEC seminar on *The radioecological exposure of the population of the european community from radioactivity in the Mediterranean Sea, Marina-Med Projec*, Rome, 17-19 mai 1994, Eds., Cigna A., Delfanti R. et Serro R., Report EUR-15564, *Radiation Protection*, **70**, 11-70.
- Charmasson S., Arnaud M. et Bouisset P.**, 1994b. Distribution of ^{137}Cs and ^{134}Cs in sediment near the mouth on the Rhone river (Gulf of Lions – Mediterranean Sea). In Proceedings of the CEC seminar on *The radioecological exposure of the population of the european community from radioactivity in the Mediterranean Sea, Marina-Med Project*, Rome, 17-19 mai 1994. Eds., Cigna A., Delfanti R. et Serro R., Report EUR-15564, *Radiation Protection*, **70**, 269-279.
- Charmasson S., Arnaud M., Bailly du Bois P., Bouisset P., Garcia K. et Masson M.**, 1996. Concentrations en divers radionucléides dans les eaux du Rhône et en mer au voisinage de l'embouchure du Grand Rhône. *Rapport IPSN/SERE 96/022*.
- Charmasson S., Barker E., Calmet D., Pruchon A. S. et Thébault H.**, 1999. Long term variations of man-made radionuclide concentrations in a bio-indicator *Mytilus galloprovincialis* from the French Mediterranean coast. *The Science of Total Environment*, **237/238**, 93-103.
- Chen J.S., Cheng C.Q. et Wang F.Y.**, 1991. Geographical tendency of geochemical characteristics and binding capacity of suspended matter from the five main rivers of East China for heavy metals. In *Heavy metals in the environment*. Ed. Vernet J.P.
- Cheng H.-S.**, 1965. Role of exchangeable potassium and magnesium on caesium absorption on marine sediments. *Soil Science*, **207**, 1010-1011.
- Cheng H.-S. et Hamaguchi H.**, 1968. Studies on the adsorption of radioisotopes on marine sediments. I. Role of exchangeable cations on the adsorption of caesium and exchange equilibria. *Health Physics*, **14**, 353-363.
- Cheng M.H.**, 1973. Interactions of heavy metals in the activated sludge process. *Thèse de doctorat*, Institut de Technologie de l'Illinois, Chicago.

- Chesselet R. et Lalou C.**, 1988. The use of natural radionuclides in oceanography : an overview. In *Radionuclides : a tool for oceanography*. Eds., Guary J.-C., Guéguénat P. et Pentreath R.J., Elsevier, Applied Sciences, 1-11.
- Chester R.**, 1965. Adsorption of zinc and cobalt on illite in sea water. *Nature*, 206, 884-886.
- Chester R. et Hughes M.J.**, 1967. A chemical technique for the separation of ferromanganese minerals, carbonate minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments. *Chemical Geology*, 2, 249-262.
- Chester R., Kudoja W.M., Thomas A. et Towner J.**, 1985. Pollution reconnaissance in stream sediments using non-residual trace metals. *Environmental Pollution*, 10, 213-238.
- Chiffolleau J.-F., Cossa D., Auger D. et Truquet I.**, 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47, 145-158.
- Chiffolleau J.-F., Michel P., Cossa D., Auger D., Averty B., Chartier E., Sanjuan J. et Truquet I.**, 1996. Distribution des contaminants métalliques dans l'estuaire de la Seine en période de crue (février 1995). *Programme Scientifique Seine-Aval. Rapport 1995/Fin-3*, 38-49.
- Chiffolleau J.-F., Auger D., Chartier E. et Truquet I.**, 1997. Identification et devenir des apports intra-estuariens de métaux traces dans l'estuaire de la Seine. *Programme Scientifique Seine-Aval. Rapport 1996/Fin-3*, 5-23.
- Chiffolleau J.-F., Auger D. et Chartier E.**, 1998. Contribution à la modélisation du comportement du cadmium dans l'estuaire de la Seine. Etude des phénomènes de sorption et du rôle des colloïdes. *Programme Scientifique Seine-Aval. Rapport 1997/Fin-3*, 12-27.
- Chiffolleau J.-F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Gonzalez J.-L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C. et Petit F.**, 1999. La contamination métallique. *Programme scientifique Seine-Aval*, 8, Editions Ifremer, Plouzané.
- Christensen T.H.**, 1989. Cadmium sorption at low concentration : correlation with soil parameters. *Water, Air and Soil Pollution*, 44, 71-82.
- Ciffroy P., Garnier J.-M. et Pham M.K.**, 2001. Kinetics of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd adsorption in freshwater : experimental and modelling approaches. *Journal of Environmental Radioactivity*, 55, 71-91.
- Cigna A., Delfanti R. et Serro L.**, 1994. The radiological exposure of the population of the European Community to radioactivity in the Mediterranean Sea. Marina-Med project. *Actes d'un congrès tenu à Rome*, 17-19 mai 1994, Report EUR 15564 EN.

- Clegg S.L. et Sarmiento J.L.**, 1989. The hydrolytic scavenging of metal ions by marine particulate matter. *Progress in Oceanography*, **23**, 1-21.
- Comans R.N.J. et Hockley D.E.**, 1992. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1157-1164.
- Comans R.N.J. et Middelburg J.J.**, 1987. Sorption of trace metals by calcite : applicability of the surface precipitation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2587-2591.
- Comans R.N.J. et van Dijk C.P.G.**, 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, **336**, 151-154.
- Comans R.N.J., Middelburg J.J., Zonderhuis J. et al.**, 1989. Mobilization of radiocaesium in pore water of lake sediments. *Nature*, **339**, 367-369.
- Comans R.N.J., Hilton J., Voitsekhovitch O., Laptev G., Popov V., Madruga M.J., Bulgakov A., Smith J.T., Movchan N. et Konoplev A.**, 1998. A comparative study of radiocaesium mobility measurements in soil and sediments from the catchment of a small upland oligotrophic lake (Devoke water, UK). *Water Research*, **32**, 2846-2855.
- Comans R.N.J.**, 1999. Kinetics and reversibility of radiocaesium sorption on illite and sediments containing illite. In *Mineral-water reactions : kinetics and mechanisms*. Eds., Sparks D.L. et Grundl T., ACS symposium Series, **715**, 179-201.
- Comber S.D.W., Gunn A.M. et Whalley C.**, 1995. Comparison of the partitioning of trace metals in the Humber and Mersey estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, **30**, 851-860.
- Coquery M.**, 1994. Biogéochimie du mercure en milieu estuarien et côtier. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Paris VI.
- Cornell R.M.**, 1993. Adsorption of cesium on minerals : a review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **171**, 483-500.
- Cosovic B., Degobbis D., Bilinski H. et Branica M.**, 1982. Inorganic cobalt species in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 151-158.
- Cossa D. et Lassus P.**, 1989. Le cadmium en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. *Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer*, **16**.
- Cossa D. et Martin J.-M.**, 1991. Mercury in the Rhone delta and the adjacent areas. *Marine Chemistry*, **36**, 291-302.
- Cossa D., Michel P., Noel J. et Auger D.**, 1992. Vertical mercury profile in relation to arsenic, cadmium and copper in the Eastern North Atlantic ICES reference station. *Oceanologica Acta*, **15**, 603-608.

Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z. et Bomble B., 1994. Etude pilote des apports contaminants par la Seine. Rapport final. *Rapport IFREMER DEL/94.13/Nantes*.

Cossa D. et Ficht A., 1999. La dynamique du mercure. *Programme Scientifique Seine-Aval*, **11**, Editions Ifremer, Plouzané.

Cremers A., Elsen A., De Preter P. et Maes A., 1988. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*, **335**, 247-249.

CRII-RAD, 1994. Etudes radioécologiques du bassin rhodanien. *Synthèse des résultats CRII-RAD*.

Crist R.H., Martin J.R., Carr D., Watson J.R., Clarke H.J. et Crist D.R., 1994. Interactions of metals and protons with algae. 4. Ion exchange vs adsorption models and a reassessment of Scatchard plots ; ion exchange rates and equations. *Environment Science and Technology*, **28**, 1859-1866.

D

Da Costa A.C.A. et De Franca F.P., 1996. Cadmium uptake by biosorbent seaweeds : adsorption isotherms and some process conditions. *Separative Science Technology*, **31**, 2373-2393.

Dai M., Martin J.M. et Cauwet G., 1995. The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu, and Ni) in the Rhone delta (France). *Marine Chemistry*, **51**, 159-175.

Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S. et Zhang K., 1982. Trace metal determination in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamates into freon. *Analytical Chimica Acta*, **144**, 183-188.

Das N.C. et Bandyopadhyay M., 1992. Selectivity sequence of adsorption of heavy metals by vermiculite. *Asian Environment*, **3**, 13-20.

Davis J.A., 1980. Adsorption of natural organic matter from freshwater environmental by aluminium oxide. In *Contaminants and Sediments. Volume 2 : Analysis, Chemistry, Biology*. Ed., Baker R.A., Ann Arbor Science Publishers, 279-304.

Davis J.A., 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 2381-2393.

Davis J.A., 1984. Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 679-691.

Davis J.A. et Kent D.B., 1990. Surface complexation modelling in aqueous geochemistry. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Eds., Hochella M.F. et White A.F., *Review in Mineralogy*, **23**, 177-260.

- Davis J.A. et Leckie J.O.**, 1978a. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environmental Science and Technology*, **12**, 1309-1315.
- Davis J.A. et Leckie J.O.**, 1978b. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 2. Surface properties of amorphous iron and oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **67**, 90-105.
- Davis J.A. et Leckie J.O.**, 1980. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **74**, 32-43.
- Davis J.A., Füller C.C. et Cook A.D.**, 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface : adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1477-1490.
- Davis J.A., Kent D.B., Rea B.A., Maest A.S. et Garabedian S.P.**, 1990. Influence of redox environment and aqueous speciation on metal transport in groundwater : preliminary results of tracer injection studies. In *Metal in Groundwater*. Eds., Allen H., Brown D. et Perdue E.M., Lewis Publishers, Chelsea.
- Davis-Colley R. J., Nelson P. O. et Williamson K. J.**, 1984. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environmental Science and Technology*, **18**, 491-499.
- Davis-Colley R. J., Nelson P. O. et Williamson K. J.**, 1984. Copper and cadmium uptake by estuarine sedimentary phases. *Environmental Science and Technology*, **18**, 491-499.
- De Koning A., Geelhoed-Bonouvrie P.A. et Comans R.N.J.**, 2000. Comparing in situ distribution coefficients and exchangeability of radiocaesium in freshwater sediments with laboratory predictions. *The Science of the Total Environment*, **257**, 29-35.
- De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H. et Nederlof M.M.**, 1990. Analysis of ion binding on humic substances and the determination of intrinsic affinity distributions. *Analytica Chimica Acta*, **232**, 189-207.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Kirchgraber P.R., O'Byrne A.L., Pasquale L.R. et Piccirilli D.C.**, 1986. Effects of non-reversibility, particle concentration and ionic strength on heavy metal sorption. *Environmental Science and Technology*, **20**, 55-61.
- Donard O.**, 1983. Biogéochimie et hydrodynamisme d'un système estuarien macrotidal : application à l'étude du comportement du mercure et du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. Optimisation d'une méthode de dosage de Hg total. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Bordeaux I.
- Dong D., Nelson Y.M., Lion L.W., Shuler M.L. et Ghiorse W.C.**, 2000. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions : new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, **34**, 427-436.

- Dryden H.T. et Weatherley L.R.**, 1987. Aquaculture water treatment by ion-exchange. 2. Selectivity studies with clinoptilolite at 0 degree 0,1 N. *Aquacultural Engineering*, **6**, 51-68.
- Dufrancatel P.**, 1997. Résolution de systèmes d'équations non linéaires et ajustement de paramètres. Application au modèle MOCO. *Rapport de stage de fin d'études*, Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var.
- Duinker J.C.**, 1980. Suspended matter in estuaries : adsorption and desorption processes. In *Chemistry and Biochemistry of Estuaries*. Eds., Olausson E. et Cato I., 121-151.
- Duinker J.C.**, 1983. Effects of particulate size and density on the transport of metals to the oceans. In *Trace metals in sea water*. Eds., Wong C.S. et al., Plenum Press, New York, 209-226.
- Duinker J.C., Hillebrand M.T.J., Nolting R.F. et Wellershaus S.**, 1982. The river Elbe : processes affecting the behaviour of metals and organochlorides during estuarine mixing. *Netherlands Journal of Sea Research*, **15**, 141-169.
- Dumont-Ravat C.**, 1998. Interaction de résidus issus de matières végétales avec les métaux lourds. Etude à l'interface solide-liquide. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Dunnivant F.M., Jardine P.M., Taylor D.L. et McCarthy J.F.**, 1992. Cotransport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer materials. *Environmental Science and Technology*, **26**, 360-368.
- Dupont J.-P., Lafite R., Huault M.F., Mommeril P., Meyer R., Cossa D. et Ficht A.**, 1994. Continental/marine ratio changes in suspended and settled matter accross a macrotidal estuary (the Seine estuary, northwestern France). *Marine Geology*, **120**, 27-40.
- Dupont J.-P., Guézennec L., Lafite R., Le Hir P. et Lesueur P.**, 1999. *Programme scientifique Seine-Aval*, **4**, Editions Ifremer, Plouzané.
- Duursma E.K.**, 1976. Radioactive tracers in estuarine chemical studies. In *Estuarine Chemistry*. Eds., Burton J.D. et Liss P.S., Academic Press, 159- 183.
- Dyer K.R.**, 1994. Estuarine sediment transport and deposition. In *Sediment Transport and Depositional Processes*. Ed. by P.K., Oxford, 193-218.
- Dyrssen D. et Wedborg M.**, 1973. Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawater. In *The sea*. Ed., Goldberg, Wiley Inter-Science, 181-195.
- Dyrssen D. et Wedborg M.**, 1980. Major and minor elements, chemical speciation in estuarine waters. In *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. Eds., Olausson E. et Cato I., Wiley and Sons, 71-119.

Dzombak D.A. et Morel F.M.M., 1990. Surface complexation modeling : hydrous ferric oxides. John Wiley & Sons, New York.

E, F

Eaton A., 1979. Observations on the geochemistry of soluble copper, iron, nickel and zinc in the San Francisco Bay Estuary. *Environmental Science and Technology*, **13**, 425-432.

Edmond J.M., Spivack A., Grant B.C., Hu M.H., Chen Z.X., Chen S. et Zhong X.S., 1985. Chemical dynamics of the Changjiang estuary. Sediment dynamics of the Changjiang estuary and the adjacent East China Sea. *Continental Shelf Science*, **4**, 17-34.

Elbaz-Poulichet F., 1988. Apports fluviaux de Pb, Cd et Cu à l'océan ; comparaison avec l'apport atmosphérique. *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Elbaz-Poulichet F., Huang W.W., Jednacak-Biscan J., Martin J.-M. et Thomas A.J., 1982. Trace metals behavior in the Gironde estuary : the problem revisited. *Thalassia Jugoslavica*, **18**, 61-95.

Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Huang W.W. et Martin J.-M., 1984. Lead cycling in estuaries illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature*, **308**, 409-414.

Elbaz-Poulichet F., Martin J.-M., Huang W.W. et Zhu J.X., 1987. Dissolved Cd behaviour in some French and Chinese estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Marine Chemistry*, **22**, 125-136.

Elbaz-Poulichet F., Guan D.M., Seyler P., Martin J.-M., Morley N.H., Statham P.J., Burton J.D., Mart L. et Klahre P., 1989. Dissolved trace metals and metalloids in the Rhone river/estuarine system. In *Water Research Pollution Report 13*. Eds., Martin J.-M. et Barth H., 395-422.

Elbaz-Poulichet F., Garnier J.-M., Guan D.M., Martin J.-M. et Thomas A.J., 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and As in the surface plume of stratified estuaries : example of the Rhone river (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **42**, 289-310.

El-Sayed M., 1988. Contribution à l'étude du comportement géochimique de quelques métaux traces (cuivre, fer, manganèse et zinc) et de la matière organique dans le milieu estuarien. Cas de l'estuaire de la Loire et de la rade de Brest. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bretagne Occidentale.

Erel Y. et Morgan J.J., 1991. The effect of surface reactions on the relative abundances of trace metals in deep-sea ocean water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1807-1813.

- Etcheber H.**, 1979. Répartition et comportement du Zn, Pb, Cu et Ni dans l'estuaire de la Gironde. *Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, **25**, 121-147.
- Etcheber H.**, 1983. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien : comportement, bilan, propriétés. Cas de la Gironde. *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux I.
- Evans D.A., Alberts J.J. et Roy A.C.**, 1983. Reversible ion-exchange of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 1041-1049.
- Eyrolle F.**, 1998. Rôle des substances colloïdales dans les mécanismes de transfert des radionucléides drainés par le Rhône vers la Méditerranée. *Rapport final de post-doctorat*.
- Eyrolle F., Benedetti M.F., Benaim J.Y. et Fevrier D.**, 1996. The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3643-3656.
- Eyrolle F. et Charmasson S.**, 2000a. Ultrafiltration of large volumes for the determination of colloiddally bound artificial radionuclides in natural waters. *Applied Radiation and Isotopes*, **52**, 927-936.
- Eyrolle F. et Charmasson S.**, 2000b. Distribution of organic carbon, selected stable elements and artificial radionuclides among dissolved, colloidal and particulate phases in the Rhone river (France) : preliminary results. *Journal of Environmental Radioactivity*, **0**, 1-11.
- Fairbridge R.W.**, 1980. The estuary : its definition and chemical role. In *Chemistry and Biochemistry of estuaries*. Eds., Cato E. et Olausson I., John Wiley & Sons, Chichester.
- Farrah H. et Pickering W.F.**, 1977. Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels. *Water, Air and Soil Pollution*, **8**, 189-197.
- Farrah H., Hatton D. et Pickering W.F.**, 1980. The affinity of metals ions for clays surfaces. *Chemical Geology*, **28**, 55-68.
- Ferrer M.-C.**, 1983. Etude expérimentale du comportement de huit radionucléides artificiels dans le cours terminal du Rhône : fixation sur les matières en suspension. Etude des formes physico-chimiques, désorption dans le milieu marin. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Bordeaux I.
- Figueira M.M., Volesky B., Ciminelli V.S.T. et Roddick F.A.**, 2000. Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Research*, **34**, 196-204.
- Fiol S., Brandariz I. et de Vicente M.S.**, 1995. the protonation constants of glycine in artificial seawater at 25°C. *Marine Chemistry*, **49**, 215-219.

- Fisher N.S.**, 1986. On the reactivity of metals for marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, **31**, 443-449.
- Förstner U.**, 1977. Metal concentrations in recent lacustrine sediments. *Archives für Hydrobiologie*, **80**, 172-191.
- Fox L.E. et Wofsy S.C.**, 1983. Kinetics of removal of iron colloids from estuaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 211-216.
- Frenet M.**, 1981. The distribution of mercury, cadmium and lead between water and suspended matter in the Loire estuary as a function of the hydrological regime. *Water Research*, **15**, 1343-1350.
- Freundlich H.**, 1906. On adsorption in solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **57**, 385-471.
- Fristoe B.R. et Nelson P.O.**, 1983. Equilibrium chemical modeling of heavy metals in activated sludge. *Water Research*, **17**, 771-778.
- Fu G., Allen H.E. et Cao Y.**, 1992. The importance of humic acids to proton and cadmium binding in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **11**, 1363-1372.
- Fuhrmann M.**, 1997. Sorption and desorption of radionuclides on natural materials. *Thèse de doctorat*, Université de New York.
- Fukay R. et Murray C.N.**, 1974. Environmental behaviour of radiocobalt and radiosilver released from nuclear power stations into aquatic systems. In *Radioactivity in the Sea*, Vienne, IAEA, **40**, 217-242.
- Fuller C.C. et Davis J.A.**, 1987. Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1491-1502.

G

- Gallenne B.**, 1974. Les accumulations turbides de l'estuaire de la Loire. Etude de la crème de vase. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Nantes.
- Gallenne B. et Chevet C.**, 1989. Qualité des eaux de l'estuaire de la Loire. Nature et composition. *Document édité par la Direction des Accès et de l'Environnement maritimes du port Autonome de Nantes - Saint-Nazaire*, 18-19.
- Gandon R.**, 1982. Les mécanismes d'adsorption des espèces minérales cationiques et anioniques sur les hydroxydes polymères du fer ferrique et les produits d'oxydation du fer ferreux en milieu aqueux, *Thèse de doctorat*, Université de Nantes.

- Gardiner J.**, 1974. Chemistry of cadmium in natural water. *Water Research*, **8**, 157-164.
- Gardner M. et Ravenscroft J.**, 1991. The behaviour of copper complexation in rivers and estuaries : two studies in North East England. *Chemosphere*, **23**, 695-713.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M. et Thomas A.J.**, 1990. Surface properties of particulates and distribution of selected pollutants in the Rhone delta and the Gulf of Lions. In *Water Pollution Research Report 20*. Eds, Martin J.M. et Barth H., 501-523.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M. et Thomas A.J.**, 1991. Surface reactivity of the Rhone suspended matter and relation with trace element sorption. *Marine Chemistry*, **36**, 267-289.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M. et Thomas A.J.**, 1993. Surface properties and characterisation of suspended matter in the Ebro delta (Spain) : to an application to trace metal sorption. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **36**, 315-332.
- Garnier J.-M., Martin J.-M., Mouchel J.-M. et Sioud K.**, 1996. Partitioning of trace metals between the dissolved and particulate phases surface reactivity in the Lena river estuary and the Laptev sea (Russia). *Marine Chemistry*, **53**, 269-283.
- Gaudaire J.-M.**, 1999. Etude de la spéciation du ⁶⁰Co dans les effluents de l'usine de retraitement de combustibles irradiés de la Hague ; devenir après rejet dans les eaux de la Manche. *Rapport CEA-R-5867*.
- Gaultier V.**, 1994. Contribution à l'étude des échanges de phosphate à l'interface eau-sédiment en milieu fluvial. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- Giani M., Gabellini M., Pellegrini D., Costantini S., Beccaloni E. et Giordano R.**, 1994. Concentration and partitioning of Hg, Cr and Pb in sediments of dredge and disposal sites of the northern Adriatic sea. *The Science of the Total Environment*, **158**, 97-112.
- Gibbs R.J.**, 1973. Mechanisms of trace metal transport in rivers. *Science*, **180**, 71-73.
- Gibbs R.J.**, 1977. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geology Society American Bulletin*, **88**, 829-843.
- Glangeaud L.**, 1938. Transport et sédimentation dans l'estuaire et l'embouchure de la Gironde. Caractères pétrographiques des formations fluviales, saumâtres, littorales et néritiques. *Bulletin de la Société de Géologie de France*, **8**, 599-631.
- Glasby G.P.**, 1984. Manganese in the marine environment. *Oceanography and Marine Biology, an Annual Review*, **22**, 169-194.

- Gobeil C., Sundby B. et Silverberg N.**, 1981. Factors influencing particulate organic matter geochemistry in the St Lawrence estuary turbidity maximum. *Marine Chemistry*, **10**, 123-140.
- Gonzalez J.-L.**, 1992. Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagénèse précoce et flux à l'interface eau-sédiment en zone littorale. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Bordeaux I.
- Gonzalez J.-L., Boutier B., Chiffoleau J.-F., Auger D., Noël J. et Truquet I.**, 1991. Distribution of Cd et Hg in the Bay of Marennes-Oléron. *Oceanologica Acta*, **14**, 559-568.
- Gonzalez J.-L., Thouvenin B. et Tomasino C.**, 1997. Etude des processus qui contrôlent la dynamique du cadmium dans l'estuaire. *Programme Scientifique Seine-Aval. Rapport 1996/Fin-3*, 24-40.
- Gonzalez J.-L., Chiffoleau J.-F., Miramand P., Thouvenin B. et Guyot T.**, 1999. Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire. *Programme scientifique Seine-Aval*, **10**, Editions Ifremer, Plouzané.
- Gonzalez J.-L., Dange C., Labry C., Herbland A., Delmas D. et Boutier B.**, 2000. Expériences d'incubation de ^{109}Cd *in situ* : contribution à l'étude du rôle de l'activité phytoplanctonique sur le cycle du cadmium en milieu côtier. *Actes du VII^{ème} Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne*, Biarritz, 4-6 avril 2000.
- Gonzalez J.-L., Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A. et Chiffoleau J.-F.**, 2001. Modeling of cadmium speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, **24**, 1041-1055.
- Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J.M., Perez-Peña J. et Millero F.J.**, 1995. Binding of Cu (II) to the surface and exudates of the alga *Dunaliella tertiolecta* in seawater. *Environmental Science and Technology*, **29**, 289-301.
- Got H. et Pauc H.**, 1970. Etude de l'évolution dynamique récente au large de l'embouchure du Grand Rhône par l'utilisation des rejets du centre nucléaire de Marcoule. *Compte rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **271**, 1956-1959.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. et McCarthy J.F.**, 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide : mechanisms and models. *Environmental Science and Technology*, **28**, 38-46.
- Guan D.M.**, 1991. Eléments traces dissous en milieu fluvial, estuarien et marin : distribution, spéciation et biochimie. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Paris VI.
- Guéguéniat P. et Ancellin J.**, 1971. Observations sur le mode de contamination par le césium-137 de sédiments marins du secteur de la Hague. In *Radioecology applied to the*

- protection of man and his environment*, Rome, 7-10 septembre 1971, Luxembourg, 1221-1237.
- Guéguéniat P. et Carbonne M.**, 1976. Contamination de sédiments marins par le ^{137}Cs en fonction de leur composition en argiles et en carbonates. *Rapport de la Commission Internationale sur la Mer Méditerranée*, **23**, 133-135.
- Guézennec L.**, 1998. Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidal : l'exemple de l'estuaire de la Seine. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Rouen.
- Guézennec L., Romaña L.-A., Goujon R. et Meyer R.**, 1999. Seine-Aval : un estuaire et ses problèmes. *Programme scientifique Seine-Aval*, **1**, Editions Ifremer, Plouzané.
- Guiou C., Martin J.-M., Thomas A.J. et Elbaz-Poulichet F.**, 1991. Atmospheric versus river inputs of metals (Cd, Co, Fe, Mn, Ni and Pb) to the Gulf of Lions : total concentrations, partitioning and fluxes. *Marine Pollution Bulletin*, **22**, 176-183.
- Guilcher A.**, 1967. Origin of sediments in estuaries. In *Estuaries*. Ed., Lauff G.H., American Association Advances Science, Washington, 149-157.
- Guillaud J.F. et Romaña L.-A.**, 1984. La gestion des estuaires en France. *Noréis*, **121**, 97-112.
- Gulmini M., Zelano V., Daniele P.G., Prenesti E. et Ostacoli G.**, 1996. Acid-base properties of a river sediment : potentiometric titrations. *Analytical Chimica Acta*, **329**, 33-39.
- Gunn A.M., Hunt D.T. et Winnard D.A.**, 1989. The effect of heavy metal speciation in sediment on bioavailability to turbificid worms. *Hydrobiologica*, **188/189**, 487-496.
- Guo L., Wen L.-S., Tang D. et Santschi P.H.**, 2000. Re-examination of cross-flow ultrafiltration for sampling aquatic colloids : evidence from molecular probes. *Marine Chemistry*, **69**, 75-90.
- Gupta S.K. et Chen K.Y.**, 1975. Partitioning of trace metals in selective chemical fractions of nearshore sediments. *Environmental Letters*, **10**, 129-158.
- Guy R.D. et Chakrabarti C.L.**, 1976. Studies of metal organic interactions in model systems pertaining to natural waters. *Canadian Journal of Chemistry*, **54**, 2600-2611.
- Guy R.D., Chakrabarti C.L. et Shramm L.L.**, 1975. The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter. *Canadian Journal of Chemistry*, **53**, 661-669.

H

- Hanor J.S. et Chan L.H.**, 1977. Non-conservative behaviour of barium during mixing of Mississippi river and Gulf of Mexico waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **37**, 242-250.
- Hansen A.M. Leckie J.O. et Mee L.D.**, 1992. Cobalt (II) interactions with near-coastal marine sediments. *Environmental Geology and Water Science*, **19**, 97-111.
- Harleman M. et Ippen A.T.**, 1969. Salinity intrusion effects in estuary shoaling. *Proceedings of American Society Civil Engineering*, **95**, 9-27.
- Harper D.J.**, 1988. Dissolved cadmium and lead in the Thames estuary. *Marine Pollution Bulletin*, **19**, 535-538.
- Hart B.T. et Davies S.H.**, 1976. Physico-chemical forms of trace metals and the sediment-water interface. Interactions between sediments and fresh water. In *Proceedings of an international symposium held*, Amsterdam, 398-402.
- Hassan S.M., Garrison A.W., Allen H.E., Di Toro D.M. et Ankley G.T.**, 1996. estimation of partition coefficients for five trace metals in sandy sediments and application to sediment quality criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **15**, 2198-2208.
- Hayes K.F., Redden G., Ela W. et Leckie J.O.**, 1991. Surface complexation models : an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data. *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 448-469.
- Heaton B.**, 1982. The effect of salinity on the adsorption and desorption of caesium 134 from sediments. 3th International Symposium on the Radiological Protection-advances in Theory and practice, Inverness, 6-11 juin 1982. *Society for Radiological Protection*, **1**, 126-131.
- Helffferich F.**, 1974. Ion exchange. Ed., McGroew-Hill, New York.
- Helgeson H.C.**, 1979. Mass transfer among minerals and hydrothermal solution. In *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Ed., Barnes H.L., 568-610.
- Hem J.D.**, 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 599-609.
- Herbelin A.L. et Westall J.C.**, 1996. FITEQL. A computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data. *Version 3.2, Report 96-01*, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon.
- Hesslein R.H., Broecker W.S. et Schindler D.W.**, 1980. Fates of metal radiotracers added to a whole lake : sediment-water interactions. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **37**, 378-386.

- Hirano S. et Koyanagi T.**, 1980. A study on the chemical forms of radionuclides in seawater. II. Chloride and sulfate complexes of ^{60}Co . *Journal of Oceanographic Society of Japan*, **36**, 35-38.
- Högfeldt E.**, 1993. A Three-parameter model for summarizing data in ion exchange. In *A Series of Advances*. Eds., Marinsky J.A. et Marcus Y., Ion exchange and solvent extraction, Marcel Dekker, New York, 237-334.
- Hohl H. et Stumm W.**, 1976. Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, **55**, 281-288.
- Honeyman B.D. et Leckie J.O.**, 1986. Macroscopic partitioning coefficients for metal ion adsorption : proton stoichiometry at variable pH and adsorption density. In *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*. Eds., Davis J.A. et Hayes K.F., ACS Symposium Series 323. *American Chemical Society*, 162-190.
- Honeyman B.D. et Santschi P.H.**, 1988. Metal in aquatic systems. *Environmental Science and Technology*, **22**, 862-871.
- Honeyman B.D., Balistrieri L.S. et Murray J.W.**, 1988. Oceanic trace metal in aquatic systems. *Deep-Sea Research*, **35**, 227-246.
- Honeyman B.D. et Santschi P.H.**, 1992. The role of particles and colloids in the transport of radionuclides and trace metals in the oceans. In *Environmental Particles*, volume 1. Eds., Buffle J. et van Leeuwen H.P., IUPAC Environmental Analytical and Physical Chemistry Monograph Series, Lewis Publishers, 379-423.
- Hong H. et Kester D.R.**, 1985. Chemicals forms of iron in the Connecticut river estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **21**, 449-459.
- Horsch C.M.**, 1984. The use of a natural zeolite as both an ion-exchange and biological filter media at Eagle Creek National fish Hatchery. *Salmonid.*, **7**, 12-15.
- Huang C.P. et Stumm W.**, 1973. Specific adsorption of cations on hydrous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Colloid and Interface Science*, **22**, 231-259.
- Huang F., Ye C., Wen X., Yan J. et Zhang N.**, 1994. Characteristics of salinity and active range of saline wedge in Hungmaohai Bay. *Marine Science Bulletin*, **13**, 33-39.
- Huang X., Xia F. et Chen B.**, 1997. Study of specific adsorption of Cd (II) on Fe_2O_3 , nH_2O and interface electroproperties in estuary water. *Journal of the East China Normal University*, **1**, 55-61.
- Huizenga D.L. et Kester D.R.**, 1979. Protonation equilibria of marine dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, **24**, 145-150.
- Hunt C.D.**, 1981. Regulation of sedimentary cation exchange capacity by organic matter. *Chemical Geology*, **34**, 131-149.

Hunter K.A., 1980. Microelectrophoretic properties of natural surface-active organic matter in coastal seawater. *Limnology and Oceanography*, **25**, 807-822.

I, J

Ibanez C., Pont D. et Prat N., 1997. Characterization of the Ebro and Rhone estuaries : a basis for defining and classifying salt-wedge estuaries. *Limnology and Oceanography*, **42**, 89-101.

Jackson T.A., Kipphut G., Hesslein R.H. et Schindler D.W., 1980. Experimental study of trace metal chemistry in soft-water lakes at different pH levels. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **37**, 387-402.

Jalton V., 1997. Bilan des flux de métaux lourds, métalloïdes et de radioéléments vers les grands estuaires et delta français (Seine, Loire, Gironde, Rhône). *Rapport de Mastère*, Institut Supérieur d'Ingénierie et de Gestion de l'Environnement.

James R. et Sampath K., 1999. Effect of the ion-exchanging agent, zeolite, on reduction of cadmium toxicity : an experimental study on growth and elemental uptake in *Heteropneustes fossilis* (Bloch). *Journal of Aquaculture in the Tropics*, **14**, 65-74

Jannasch H.W., Honeyman B.D., Balistrieri L.S. et Murray J.W., 1988. Kinetics of trace element uptake by marine particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 567-577.

Jeandel C., Martin J.-M. et Thomas A.J., 1980. Origine et comportement des isotopes du plutonium et du césium-137 dans l'estuaire de la Seine. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **291**, 125-128.

Jeandel C., Martin J.-M. et Thomas A.J., 1981. Artificial radionuclides in French estuaries. Proceedings of an international symposium on the impacts of radionuclide releases into the marine environment jointly organized by the International Atomic Agency and the OECD Nuclear Energy Agency and Held, Vienne, 6-10 octobre 1980. *Proceedings Series IAEA*, 15-32.

Jednacak-Biscan J. et Juracic M., 1987. Organic matter and surface properties of solid particles in the estuarine mixing zone. *Marine Chemistry*, **22**, 257-263.

Jenne E.A., 1968. Control on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water : the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In *Trace Inorganics in Water*. Advances in Chemistry Series 73, American Chemical Society.

Jenne E.A., 1977. In *Biological Implications of Metals in the Environment*. Eds., Drucker H. et Wildung R. E., 15th Hanford Life Sciences Symposium, Richland, WA, 110-143.

Jensen A., Brunk B., Jirka G. et Lion L.W., 1999. Simulating entrainment and particle fluxes in stratified estuaries. *Journal of Environmental Engineering*, **125**, 351-359.

Jouanneau J.-M. 1982. Matières en suspension et oligo-éléments métalliques dans le système estuarien girondin : comportement et flux. *Thèse de doctorat d'Etat*, Université de Bordeaux I.

K, L

Kay D.L.C., 1983. The interaction of cobalt, amino acids, and cobalt amino acid complexes with sediment surfaces. *Dissertation Abstracts International. Part B. Science and Engineering*, **44**.

Kent D.B., Tripathi V.S., Ball N.B. et Leckie J.O., 1986. Surface complexation modeling of radionuclide adsorption in sub-surface environments. In *Stanford Civil Engineering Technical Report*, **294**.

Kern D.M., 1960. The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemical Education*, **37**, 14-35.

Kershaw P. et Young A., 1988. Scavenging of ^{234}Th in the Eastern Irish sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, **6**, 1-23.

Kerner M. et Krogmann D., 1994. Partitioning of trace metals in suspended matter from the Elbe estuary fractionated by a sedimentation method. *Netherlands Journal of Sea Research*, **33**, 19-27.

Kersten M. et Förstner U., 1989. Speciation of trace elements in sediments. In *Trace element speciation : analytical methods and problems*. Ed., Batley G.E, 245-317.

Kheboian C. et Bauer C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedure for metal speciation in model aquatic sediments. *Analytical Chemistry*, **59**, 1417-1423.

Khoo K.H., Ramette R.W., Culberson C.H. et Bates R.G., 1977. determination of hydrogen ion concentration in seawater from 5 to 40°C : standard potentials at salinities from 20 to 45 ‰. *Analytical Chemistry*, **49**, 29-34.

Kinniburgh D.G., 1986. General purpose adsorption isotherms. *Environmental Science and Technology*, **20**, 895-904.

Kinniburgh D.G., Jackson M.L. et Syers J.K., 1976. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminium. *Soil Science Society of America Proceedings*, **61**, 1421-1436.

- Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F., Pinheiro J.P., Filius J., Koopal L.K. et van Riemsdijk W.H.**, 1996. Metal ion binding by humic acid : application of the NICA-Donnan model. *Environmental Science and Technology*, **30**, 1687-1698.
- Knauer G.A. et Martin J.H.**, 1981. Phosphorus-cadmium cycling in Northeast Pacific waters. *Journal of Marine Research*, **39**, 65-76.
- Kodukula P.S., Patterson J.W. et Surampalli R.Y.**, 1995. Sorption of cadmium and nickel in activated sludge. *Water Quality Research Journal Canada*, **30**, 277-297.
- Koshy E., Desai M.V.M. et Ganguly A.K.**, 1969. Studies on organo-metallic interactions in the marine environment ; Part I : with dissolved organic substances in seawater ; Part II : with humic acid from a marine sediment, **38**, 555-558 ; **24**, 582-586.
- Kostaschuk R.A. et Atwood L.A.**, 1990. River discharge and tidal controls on salt wedge position and implication for channel shoaling : Fraser River, British Columbia. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **17**, 452-459.
- Kotrlý S. et Sucha L.**, 1985. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Chichester.
- Kotska J.E. et Luther G.W.**, 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 1701-1710.
- Kraepiel A.M., Chiffoleau J.-F., Martin J.-M. et Morel F.M.M.**, 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1421-1436.
- Kratochvil D. et Volesky B.**, 1998. Biosorption of Cu from ferruginous wastewater by algal biomass. *Water Research*, **32**, 2760-2768.
- Kurup G.R., Hamilton D.P. et Patterson J.C.**, 1998. Modelling the effect of seasonal flow variations on the position of salt wedge in a microtidal estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **47**, 191-208.
- Lambrechts A., Foulquier L. et Pally M.**, 1992. Synthèse des connaissances sur la radioécologie du Rhône. *Rapport IPSN/DPRE/SERE effectué par le Laboratoire de Radioécologie Continentale de Cadarache à la demande de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse*.
- Langmuir I.**, 1915. Modelling of adsorption. *Physics Review*, **6**, 79-80.
- Lapaquellerie Y. et Maillet N.**, 1993. Evaluation du cadmium stocké dans les sédiments fins de la zone aval du Bassin du Lot et de son éventuelle remobilisation. Echantillonnage des eaux et des matières en suspension. *Centre de Recherche sur les Environnements Sédimentaires Océaniques*.

- Lapicque G.**, 1974. Etude de l'environnement marin d'une usine atomique et du comportement des traceurs rejetés (circulation, diffusion, fixation, sédimentation) ; essai de méthodologie de spectrométrie gamma et caractéristiques des ensembles utilisés.
- Lazerte B.D. et Burling K.**, 1990. Manganese speciation in dilute waters of the precambrian shield. *Canada. Wat. Res.*, **24**, 1097-1101.
- Le Douarec P.**, 1978. L'intrusion saline dans l'estuaire interne de la Loire. Etude du front de salinité et de ses variations saisonnières. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Nantes.
- Lee J.G. et Morel F.M.M.**, 1995. Replacement of zinc by cadmium in marine phytoplankton. *Marine Ecological Progress Series*, **127**, 305-309.
- Lee J.G., Roberts S.B. et Morel F.M.M.**, 1995. Cadmium : a nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography*, **40**, 1056-1063.
- Lesueur P., Lesourd S., Auffret J.-P., Avoine J., Bassoullet P., Brun-Cottan, J.-C., Dupont J.-P., Guezennec L., Lafite R. et Poupinet N.**, 1999. Sables, chenaux, vasières: dynamique des sédiments et évolution morphologique. *Programme scientifique Seine-Aval*, **3**, Editions Ifremer, Plouzané.
- L'Her Roux Loïc, Le Roux S. et Appriou P.**, 1998. Behaviour and speciation of metallic species Cu, Cd, Mn and Fe during estuarine mixing. *Marine Pollution Bulletin*, **36**, 56-64.
- Li Y.-H., Burkhardt L. et Terakoa H.**, 1984a. Desorption and coagulation of trace elements during estuarine mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1879-1884.
- Li Y.-H., Burkhardt L., Buchholtz M., O'hara P. et Santschi P.H.**, 1984b. Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2011-2019.
- Li Z.-H. et Hu A.-Y.**, 1987. Rapid concentration and analysis of ¹³⁷Cs in water environment using native natural zeolite. *Marine and Environmental Science*, **6**, 38-43.
- Liu Q., Parrish C.C. et Helleur R.**, 1998. Lipid class and carbohydrate concentrations in marine colloids. *Marine Chemistry*, **60**, 177-188.
- Lochet F. et Leveau M.**, 1990. Transfers between a eutrophic ecosystem, the river Rhone and an oligotrophic ecosystem, the North-Western Mediterranean sea. *Hydrobiologia*, **207**, 95-103.
- Loganathan P. et Bureau R.G.**, 1973. Sorption of heavy metal ion by a hydrous manganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 1277.
- Loijens M. et Wollast R.**, 1991. *In situ* incorporation experiments of radioactive trace metals in the water column of the Gulf of Lions. In *Water Pollution Research Report 87*. Eds., Martin J. M. et Barth H., 309-320.

- Long D.T. et Angino E.E.**, 1977. Chemical speciation of Cd, Cu, Pb and Zn in mixed freshwater, seawater and brine solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 1183-1191.
- Loring D.H. et Rantala R.T.T.**, 1990. Sediments and suspended particulate matter : total and partial methods of digestion. *Techniques of Environmental Sciences, ICES*, **9**, 14 pp.
- Loux N.T., Brown D.S., Chafin C.R., Allison J.D. et Hassan S.M.**, 1989. Chemical speciation and competitive cationic partitioning on sandy aquifer materials. *Journal of Chemical Speciation and Bioavailability*, **1**, 111-125.
- Lum K.R. et Egard D.G.**, 1980. Determination of the chemical forms of cadmium and silver in sediments by Zeeman effect flame atomic absorption spectrometry, *Analyst*, **108**, 918-924.
- Luoma S.N. et Bryan G.W.**, 1981. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants. *The Science of the Total Environment*, **17**, 165-196.

M

- Mahara Y. et Kudo O.A.**, 1981. Fixation and mobilization of cobalt-60 on sediments in coastal environments. *Health Physics*, **41**, 645-655.
- Malcolm R.L., Jenne E.A. et McKinley P.W.**, 1970. Conditional stability constants of a North Carolina soil fulvic acid with Co^{2+} and Fe^{3+} . In *Proceedings of the Symposium on Organic Matter in Natural Waters*, Institut of Marine Science, Université de l'Alaska. Ed., Hood D.W., **1**, 479-483.
- Manickam S.**, 1982. Etude hydrologique et sédimentologique de la zone de transition entre la Loire fluviale et l'estuaire. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Nantes.
- Mantoura R.F.C., Dickson A. et Riley J.P.**, 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **6**, 387-408.
- Marchand M.**, 1974. Considérations sur les formes physico-chimiques du cobalt, manganèse, zinc, chrome et fer dans une eau de mer enrichie ou non en matière organique. *Journal du Conseil International pour l'Exploration de la Mer*, **35**, 130-142.
- Marin B.**, 1998. Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée nord-ouest, France). *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Perpignan.

- Marinsky J.A.**, 1993. A Gibbs-Donnan-based analysis of ion-exchange and related phenomena. In *A Series of Advances*. Eds., Marinsky J.A. et Marcus Y., Ion exchange and solvent extraction, Marcel Dekker, New York, 237-334.
- Marmier N.**, 1994. Etude expérimentale et modélisation de la fixation d'éléments en trace sur des oxydes minéraux. Contribution à l'étude des propriétés adsorbantes des solides naturels. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Reims Champagne-Ardenne.
- Marquardt D.W.**, 1963. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **2**, 431-441.
- Martin J.-M. et Salvadori F.**, 1974. Comportement géochimique de la matière en suspension dans les estuaires. *Mémoires de l'Institut de Géologie du Bassin d'Aquitaine*, **7**, 415-425.
- Martin J.-M., Mouchel J.-M. et Nirel P.**, 1986. Some recent developments in the characterization of estuarine particulates. *Water Science Technology*, **18**, 83-92.
- Martin J.-M., Nirel P. et Thomas A.J.**, 1987. Sequential extraction techniques : promises and problems. *Marine Chemistry*, **22**, 313-341.
- Martin J.-M. et Thomas A.J.**, 1990. Origins, concentrations and distributions of artificial radionuclides discharged by the Rhone river to the Mediterranean sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, **11**, 105-139.
- Martin J.-M., Guan D. et Seyler P.**, 1991. Arsenic and selenium in the Rhone delta and in the Gulf of Lions. In *Water Pollution Research Report 28*. Eds, Martin J.-M. et Barth H., 415-433.
- Martin J.-M., Guan D.M., Elbaz-Poulichet F., Thomas A.J. et Gordeev V.V.**, 1993. Preliminary assessment of the distributions of some trace elements (As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb and Zn) in a pristine aquatic environment : the Lena river estuary. *Marine Chemistry*, **43**, 185-199.
- Mat I., Maah J. et Johari A.**, 1994. Trace metal geochemical associations in sediments from the culture-bed of *Anadara granosa*. *Marine Pollution Bulletin*, **28**, 319-323.
- Maubert H.**, 1977. Study of the movement of saline wedge in non-mixed estuaries. *Master of Science : Environmental and Water Resources Engineering*, Nashville.
- Maurice L.**, 1993a. Modélisation du cycle de dégradation bactérienne de la matière organique. Application à la zone de turbidité maximale de l'estuaire de la Loire. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Institut national polytechnique de Toulouse.
- Maurice L.**, 1993b. La qualité des eaux dans l'estuaire de la Gironde. 2. Synthèse. *Rapport IFREMER DEL/93.17/Toulon*.

- Mauvais J.-L., Bassoullet P., Loizeau V., Monbet Y. et Morin J.**, 1995. Synthèse des connaissances sur l'estuaire de la Seine. *Rapport IFREMER DEL/DRV*.
- Mayer L.M.**, 1988. Geochemistry of chromium in the oceans. In *Advances in environmental Science and Technology*, 173-187.
- McBride M.B.**, 1979. Chemisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces. *Soil Science Society of America Journal*, **41**, 693-698.
- McDuffie B., El-Barbary I., Hollod G.J. et Tiberio R.D.**, 1976. Trace metals in rivers speciation, transport and role of sediments. *Trace Substances and Environmental Health*, **10**, 85-95.
- McKee B.A., De Master D.J. et Nittrouer C.A.**, 1986. Temporal variability in the partitioning of thorium between the dissolved and the particulate phases in the Amazon shelf : implications for the scavenging of particles reactive species. *Continental Shelf Research*, **6**, 87-106.
- McKinley I.G. et Alexander W.R.**, 1992. Constraints on the applicability of *in situ* distribution coefficient values. *Journal of Environmental Radioactivity*, **15**, 19-34.
- Menon M.G., Gibbs R.J. et Phillips A.**, 1998. Accumulation of muds and metals in the Hudson river estuary turbidity maximum. *Environmental Geology*, **34**, 214-222.
- Metayer-Piret M., Gerber G.B., Konings J., Foulquier J., Colard J. et Koch G.**, 1981. Behaviour of long-lived radionuclides released into a smallriver by a nuclear installation of Mol in Belgium. In *Environmental migration of long-lived radionuclides, Knoxville, Tennessee, 27-31 juillet 1981*, Vienne, AIEA, 153-158.
- Métivier H. et Lorthioir S.**, 2000. Propriétés physiques et chimiques du césium. *Le Césium - de l'environnement à l'Homme*. Coordinateurs : Robeau D., Daburon F. et Métivier H., Collection IPSN, EDP Sciences, 3-11.
- Midorikawa T., Tanoue E. et Sigimura Y.**, 1990. Determination of complexing ability of natural ligands in sea water for various metal ion using ion selective electrodes. *Analytical Chemistry*, **62**, 1737-1746.
- Millward G.E., Glassow D.R., Glegg G.A., Titley J.G. et Morris A.W.**, 1989. Molecular probe analyses of estuarine particles. In *Developments in Estuarine and Coastal Study Techniques*. Eds., McManus J. et Elliot M., Olsen and Olsen Fredensbay, Denmark, 115-120.
- Misaelides P. et Godelitsas A.**, 1995. Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials : the case of mercury (II). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **51**, 21-29.
- Moran S.B. et Moore R.M.**, 1989. The distribution of colloidal aluminium and organic carbon in coastal and open ocean waters off Nova Scotia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2519-2527.

- Moran S.B. et Buesseler K.O.**, 1992. Short residence time of colloids in the upper ocean estimated from ^{238}U - ^{234}Th disequilibria. *Nature*, **359**, 221-223.
- Moran S.B. et Buesseler K.O.**, 1993. Size-fractionated ^{234}Th in continental shelf waters off New England : implications for the role of colloids in oceanic trace metal scavenging. *Journal of Marine Research*, **51**, 893-922.
- Moran S.B., Yeats P.A. et Balls P.W.**, 1996. On the role of colloids in trace metal solid-solution partitioning in continental shelf waters : a comparison of model results and field data. *Continental Shelf Research*, **16**, 397-408.
- Malher P.**, 1985. Comportement du césium-137, chrome-51, cobalt-60, manganèse-54, sodium-22 et zinc-65 en milieux d'embouchure simulés : influence des particules minérales en suspension et des matières organiques dissoutes. *Rapport CEA-R-5319*.
- Morel R.**, 1996. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris.
- Morel F.M.M. et Hering J.G.**, 1993. Principles and applications of aquatic chemistry. John Wiley & Sons, New York.
- Morley N.H., Fay C.W. et Stathman P.J.**, 1988. Design and use of a clean shipboard handling system for seawater samples. *Advances in Underwater Technology*, **16**, 283-289.
- Morley N.H. et Burton J.D.**, 1991. Dissolved trace metals in the Northern West Mediterranean sea : spatial and temporal variations. In *Water Pollution Research Report 28*. Eds., Martin J.-M. et Barth H., 279-291.
- Morris A.W., Bale A.J. et Howland R.J.M.**, 1982. The dynamics of estuarine manganese cycling. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **14**, 175-192.
- Morrison S.J., Spangler R.R. et Tripathi V. S.**, 1995. Adsorption of uranium (VI) on amorphous ferric oxyhydroxide at high concentrations of dissolved carbon (IV) and sulfur (VI). *Journal of Contaminant Hydrology*, **17**, 333-346.
- Morse J.W.**, 1986. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters : an overview. *Marine Chemistry*, **20**, 91-112.
- Mota A.M., Rato A., Brazia C. et Simoes Gonçalves M.L.**, 1996. Competition of Al^{3+} in complexation of humic matter with Pb^{2+} : a comparative study with other ions. *Environmental and Science Technology*, **30**, 1970-1974.
- Mouchel J.-M.**, 1988. Contribution à l'évaluation des flux de métaux en milieu estuarien. *Thèse de doctorat d'Etat*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- Mouchel J.-M.**, 1990. Fractionation of selected metals between the dissolved and particulate phases in the Rhone river estuary. In *Water Pollution Research Report 20*. Eds., Martin J.M. et Barth H., 525-545.

- Mouchel J.-M., Jednacak-Biscan J. et Garnier J.-M.**, 1989. Surface properties of suspended matter and adsorption of trace metals in the Rhone delta waters. Preliminary results. In *Water Pollution Research Report 13*. Eds., Martin J. M. et Barth H., 268-287.
- Mouvet C., Corberar P. et Bourg A.C.M.**, 1982. Répartition du Pb, Cu et Zn entre la phase dissoute et les matières en suspension dans l'Orne et la Moselle ; comparaison entre les valeurs expérimentales et celle calculées par un modèle mathématique. *Journal Français d'Hydrologie*.
- Mouvet C. et Bourg A.C.M.**, 1983. Speciation of copper, lead, nickel and zinc in the Meuse river. *Water Research*, **17**, 641-649.
- 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**, 43-60.
- Mumpton F.A. et Fishman P.H.**, 1977. The application of natural zeolites in animal science and aquaculture. *Journal of Animal Science*, **45**, 1188-1203.
- Murphy F. M., Zachara J. M., Smith S. C. et Phillips J. L.**, 1992. The sorption of humics acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. *The Science of the Total Environment*, **117/118**, 413-423.
- Murray J.W.**, 1975. The interaction of cobalt with hydrous manganese dioxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **39**, 635-647.
- Murray R.S. et Quirk J.P.**, 1990. Surface area of clays. *Langmuir*, **6**, 122-124.
- Musani L., Valenta P., Nurnberg H.W., Konrd Z. et Branica M.**, 1980. On the chelation of toxic metals by humic of marine origin. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **11**, 639-649.
- Musani Lj., Juracic M. et Vertacnik A.**, 1986. Surface properties of sediments from cores at locations Micevec and Jakusevac. Concentrations of minor and major elements. In *Investigations of critical pathways of pollutants in Crnkovec Aquifer*. Eds., Musani Lj. et Kvastek K., Center for Marine Research, Rudjer Boskovic Institute , Zagreb, 80-127.

N, O

- Naudin J.-J., Cauwet G., Leveau M., Lochet F., Pauc H., Romano J.-C. et Sempere R.**, 1992. Le néphéloïde benthique au large du Rhône. Transferts particuliers à l'interface continent-océan. *Oceanologica Acta*, **15**, 621-638.
- Nelson P.O., Chung A.K. et Hudson M.C.**, 1981. Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **53**, 1323-1333.

- Nirel P.M.V. et Morel F.M.M.**, 1990. Pitfalls of sequential extractions. *Water Research*, **24**, 1055-1056.
- Noël M.-H.**, 1996. Le plutonium comme traceur du transfert et de l'accumulation des apports particuliers du Rhône en Méditerranée Nord-Occidentale. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Paris XII.
- Nordstrom D.K., Plummer L.M., Wigley T.M.L., Wolery T.J., Ball J.W., Jenne E.A., Bassett R.L., Crerar D.A., Florence T.M., Fritz B., Haffman M., Hochen G.R., Lafon G.M., Mattigod S.V., McDuff R.E., Morel F., Reddy M.M., Sposito G. et Trailkall J.**, 1979. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. Eds, Jenne E.A., ACS Symposium Series 93, Washington, 857-892.
- Nyffeler U.P., Li Y.-H. et Santschi P.H.**, 1984. A kinetic approach to describe trace element distribution between particles and solution in natural aquatic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1513-1522.
- Nyffeler U.P., Santschi P.H. et Li Y.-H.**, 1986. The relevance of scavenging kinetics to modeling of sediment-water interactions in natural waters. *Limnology and Oceanography*, **31**, 277-292.
- Oackley S.M., Nelson P.O. et Williamson K.J.**, 1981. Model of trace metal partitioning on marine sediment. *Environmental Science and Technology*, **15**, 474-480.
- O'Connor O. et Connolly J.P.**, 1980. the effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research*, **14**, 1517-1523.
- Okbah M.A. et Tayel F.T.**, 1997. Chemical availability and transformations of trace metals (Fe, Mn, Zn, Co and Ni) in Lake Maryut sediments, Alexandria, Egypt. *Chemistry and Geology*, **14**, 55-67.
- Olsen C.R., Cutshall N.H. et Larsen I.L.**, 1982. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments : a review. *Marine Chemistry*, **11**, 501-533.
- Oregioni B., Huynh-Ngoc L. et Fukai R.**, 1979. Mediterranean rivers as sources of trace metals in coastal waters. In *Proceedings of The international workshop on the Pollution of the Mediterranean*, Antalya, 24-27 Novembre 1978, International Commission for the Scientific Exploration of the Mediterranean sea, Monaco, 71-75.
- Osaki S., Kuroki Y., Sugihara S. et Takashima Y.**, 1990. Effects of metal ions and organic ligands on the adsorption of Co(II) onto silicagel. *The Science of the Total Environment*, **99**, 93-103.
- Oudanne B., Martin E., Boughriet A., Fisher J.C. et Wartel M.**, 1997. Speciation of dissolved and particulate manganese in the Seine river estuary. *Marine Chemistry*, **58**, 189-201.

Oughton D.H., Borretzen P., Salbu B. et Tronstad E., 1997. Mobilisation of ^{137}Cs and ^{90}Sr from sediments : potential sources to Arctic waters. *The Science of the Total Environment*, **202**, 155-165.

Ouki S.K. et Kavannah M., 1997. Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents. *Waste Management and Research*, **15**, 383-394.

P, R

Pabalan R.T. et Turner D.R., 1997. Uranium (6+) sorption on montmorillonite : experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry*, **2**, 203-236.

Paalman M.A.A., Van der Weijden C.H. et Loch J.P.G., 1994. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions : competition and complexation with major seawater ions. *Water, Air and Soil Pollution*, **73**, 49-60.

Pansini M., Colella C. et De Gennaro M., 1991. Chromium removal from water by ion exchange using zeolite. *Desalination*, **83**, 145-157.

Pauc H., 1989. Salt intrusion and suspended material dynamics at a river-seawater interface : flood- and low-water stages in the Qued mazafran (West of Algiers). In *Marine Geolog : Geological Aspects and Tectonic Evolution of Mediterranean Seas*. Ed., Makris J., **87**, 95-102.

Paucot H. et Wollast R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, **58**, 229-244.

Peech M., Cowan R.L. et Baker J.H., 1962. A critical study of the BaCl_2 -triethalonamine and the ammonium acetate methods for determining the exchangeable hydrogen of soils. *Proceedings of the Soil Science Society*, 37-40.

Pérès J.-M., 1984. Distribution de six radioéléments entre les phases soluble et particulaire à l'interface eau douce-eau de mer. *Rapport CEA-R-5285*.

Pham M.K., 1997. Comportement des métaux traces rejetés en milieu fluvial : application à la Vienne (Civaux, France). *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Paris VI.

Pham M.K., Martin J.-M., Li Z., Boutier B. et Chiffolleau J.-F., 1997. On the possibility of using commercially available ECOs model to simulate Cd distribution in the Gironde estuary (France). *Marine Chemistry*, **58**, 163-172.

Philipps I., 1980. Qualité des eaux de la Gironde. Répartition et comportement des sels minéraux dissous : azote, phosphore et silice. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Bordeaux I.

- Pickering R.J., Carrigan P.H., Tamura T., Abee H.H., Beverage J.W. et Andrew R.W.**, 1966. Radioactivity in bottom sediment of the Clinch and Tennessee rivers. In *Proceedings of the Symposium on Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters*, Vienne, 1966, IAEA, 57.
- Plummer L.N., Wigley T.M. L. et Parkhurst D.L.**, 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5-60°C and 0.0-1.0 atm. CO₂. *American Journal of Science*, **278**, 179-216.
- Poinssot C., Baeyens B. et Bradbury H.**, 1999. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica*, **63**, 3217-3227.
- Poma V.**, 1997. Rôle des processus d'adsorption/désorption sur la spéciation et le devenir des contaminants métalliques en zone littorale : approche expérimentale et modélisation. Application au cadmium. *Rapport de DEA de Sciences de l'Environnement Marin*, Université d'Aix-Marseille II.
- Poulton D.J., Simpson K. J., Barton D.R. et Lum K.R.**, 1988. Trace metal and benthic invertebrates in sediments of nearshore lake Ontario at Hamilton harbour. *J. Great Lakes Res.*, **14**, 52-65.
- Price N.M. et Morel F.M.M.**, 1990. Cadmium and cobalt substitution for zinc in marine diatom. *Nature*, **344**, 658-661.
- Pritchard D.W.**, 1952. Salinity distribution and circulation in the Chesapeake Bay system. *Journal of Marine Research*, **11**, 106-123.
- Pritchard D.W.**, 1955. Estuarine circulation patterns. *Proceedings of American Society Civil Engineering*, **81**, 1-11.
- Pritchard D.W.**, 1967. What is an estuary ? Physical point of view. In *Estuaries*. Ed., Lauff G.H., Washington. *American Association for Advancement of Science*, **83**, 158-179.
- Prohic E. et Kniewald G.**, 1987. Heavy metal distribution in recent sediments of the Krka river estuary : an example of sequential extraction. *Marine Chemistry*, **22**, 279-297.
- Pruchon-Zhen S.**, 1995. Radioactivité en mer Méditerranée. Sources et mesures dans l'environnement marin (sédiments, moules). Application au delta du Grand Rhône. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Université de Paris VI.
- Radakovitch O., Charmasson S., Arnaud M. et Bouisset P.**, 1999. ²¹⁰Pb and caesium accumulation in the Rhone delta sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **48**, 77-92.
- Ramamoorthy S. et Kushner D.J.**, 1975. Heavy metals binding sites in river water. *Nature*, **256**, 399-401.

- Rashid M.A. et Leonard J. O.**, 1973. Modifications in the solubility and precipitation behaviour of various trace metals as a result of their interaction with sedimentary humic acid. *Chemical Geology*, **11**, 89-97.
- Rauret G., Rubio R. et Lopez-Sanchez J.F.**, 1989. Optimization of Tessier procedure for the metal solid speciation in river sediments. *Environmental Science and Technology*, **36**, 69-83.
- Rees T.F. et Ranville J.F.**, 1990. Collection and analysis of colloidal particles transported in the Mississippi river, USA. *Journal of Contaminant Hydrology*, **6**, 241-250.
- Regazzoni A.E., Blesa M.A. et Maroto A.J.G.**, 1983. Interfacial properties of zirconium dioxide and magnetite in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, **91**, 560-570.
- Regnier P., Hoening M., Chou L. et Wollast R.**, 1990. Trace metals in the suspended matter collected in the mixing zone of the Rhone estuary. In *Water pollution Research Report 20*. Eds., Martin J.-M. et Barth H., 385-396.
- Regnier P. et Wollast R.**, 1993. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary. *Marine Chemistry*, **43**, 3-19.
- Regnier P., Chou L. et Wollast R.**, 1992. Trace metals in the suspended particulate matter in the N.W. Mediterranean sea. In *Water Pollution Research Report 30*. Eds., Martin J.-M. et Barth H., 321-329.
- Reid J.D et McDuffie B.**, 1981. Sorption of trace cadmium on clay minerals and river sediments : effects of pH and Cd (II) concentrations in a synthetic river water medium. *Water, Air and Soil Pollution*, **15**, 375-386.
- Rendell P.S., Batley G.E. et Cameron A.J.**, 1980. Adsorption as a control of metal concentrations in sediments extracts. *Environmental Science and Technology*, **14**, 314-318.
- RNO (Réseau National d'Observation)**, 1974-2000. Surveillance du milieu marin. *Bulletins annuels édités par l'Ifremer et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement*.
- Robbe D.**, 1975. Influence des matières minérales en suspension sur la qualité des eaux de surface. *Rapport de recherche du laboratoire central des Ponts et Chaussées, BRGM*, **49**.
- Robertson D.E. et al.**, 1973. Transport and depletion of radionuclides in the Columbia river. In *Proceedings of the Symposium on Radioactive Contamination of the Marine Environment*, Seattle, 1972, 141-158.

- Romaña L.-A.**, 1998. Fonctionnalités de l'estuaire de la Seine. *Programme Seine-Aval, Bulletin Hors Série édité à l'occasion du Colloque Seine-Aval*, Rouen, 17-19 novembre 1999.
- Rosental R., Eegle G.A. et Orren M.J.**, 1986. Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **22**, 303-324.
- Rubin A.J.**, 1974. Aqueous environmental chemistry of metals. Ed., Rubin A.J.
- Rule J.H. et Alden R.W.**, 1992. Partitioning of Cd in geochemical fractions of anaerobic estuarine sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **34**, 487-499.
- Rule J.H. et Alden R.W.**, 1995. Interactions of Cd and Cu in anaerobic estuarine sediments. I. Partitioning in geochemical fractions of sediments. *Environmental Chemistry*, **15**, 460-465.

S

- Sadiq M.**, 1989. Marine chemistry of cadmium : a comparison of theoretical and field observations. *Environmental Technology Letters*, **10**, 1057-1070.
- Salomon J.C.**, 1988. Oceanographic characteristics of the Seine estuary. In *Hydrodynamics of Estuaries. II. Estuarine Case Studies*. Ed., Kjerfve B., 79-88.
- Salomons W.**, 1980. Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries. *Environmental Technology Letters*, **1**, 356-365.
- Salomons W. et Förstner U.**, 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. II. Evaluation environmental impact. *Environmental Technology Letters*, **1**, 506-517.
- Sand L.B. et Mumpton F.A.**, 1978. Natural zeolites : occurrence, properties, use. Pergamon Press, Oxford, UK.
- Santschi P.H.**, 1984. Particle flux and trace metal residence time in natural waters. *Limnology and Oceanography*, **29**, 1100-1108.
- Santschi P.H., Carson S.H. et Li Y.-H.**, 1982. Natural radionuclides as tracers for geochemical processes in MERL mesocosms and Narragansett Bay. In *Marine mesocosms : biological and chemical research in experimental ecosystem*. Ed., Grice G.D., 97-109.
- Santschi P.H., Adler D. et Amdurer M.**, 1983. The fate of particles and particle-reactive trace metals in coastal waters : radioisotope studies in microcosms. In *Trace metals in sea water*. Eds., Wong W.S., Boyle E., Bruland K., Burton J.D. et Goldberg E.D., Plenum Press, 331-350.

- Santschi P.H., Nyffeler U.P., Anderson R.F., Schiff S.L., O'Hara P. et Hesslein R.H.**, 1986. Response of radioactive trace metals to acid-base titrations in controlled experimental ecosystems : evaluation of transport parameters for application to whole-lake radiotracer experiments. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **43**, 60-77.
- Santschi P.H., Honeyman B.D. et Quigley M.S.**, 1993. The "Zero order Model" revisited : Paul Schindler's influence on the development of trace metal scavenging models. *Aquatic Sciences*, **55**, 230-239.
- Santschi P.H., Lenhardt J.J. et Honeyman B.D.**, 1997. Heterogeneous processes affecting trace element distribution in estuaries : the role of natural organic matter. *Marine Chemistry*, **58**, 99-125.
- Schiewer S. et Volesky B.**, 1996. Modelling multi-metal ion exchange in biosorption. *Environmental Science and Technology*, **30**, 2921-2927.
- Schiewer S.**, 1999. Modelling complexation and electrostatic attraction in heavy metal biosorption by *Sargassum* biomass. *Journal of Applied Phycology*, **11**, 79-87.
- Schindler D.W., Hesslein R.H., Wagemann R. et Broecker W.S.**, 1980. Effects of acidification on mobilization of heavy metals and radionuclides from the sediments of a fresh-water lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, **37**, 373-377.
- Schindler P.W.**, 1975. Removal of trace metals from the oceans : a zero order model. *Thalassia Jugoslavica*, **11**, 101-111.
- Schindler P.W.**, 1981. Surface complexes at oxide-water interface. In *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces*. Eds., Anderson M. et Rubin A., Ann Arbor Science, 1-49.
- Schindler P.W. et Kamber H.R.**, 1968. Die acidität von silanolgruppen. *Helvetica Chimica Acta*, **51**, 1781-1786.
- Schindler P.W., Fürst B., Dick R. et Wolf P.**, 1976. Ligand properties of silanol groups. I. Complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . *Journal of Colloid and Interface Science*, **55**, 469-475.
- Schindler P.W. et Stumm W.**, 1987. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxides minerals. In *Aquatic Surface Chemistry*. Ed., Stumm W., John Wiley & Sons, New York, 83-110.
- Schnitzer M. et Hansen E.H.**, 1970. Organic-metallic interactions in soils : 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. *Soil Science*, **109**, 333-340.
- Schoer J. et Förstner U.**, 1985. Chemical forms of artificial radionuclides in fluvial, estuarine and marine sediments compared with their stable counterparts, *Proceedings of*

- the CEC Seminar on the Behaviour of Radionuclides in Estuaries*, CEC, Luxembourg, 27-54.
- Seyler P et Martin J.-M.**, 1990. Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries : dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs. *Marine Chemistry*, **29**, 277-294.
- Shao M. et Wang Z.**, 1991. Fractionation of Co, Ni, Fe and Mn in suspended particulate from Changjiang river estuary. *Selective Acta Scientiae Circumstantiae*, **11**, 432-438.
- Sholkovitz E.R.**, 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of a river water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 831-845.
- Sholkovitz E.R.**, 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters.*, **41**, 77-86.
- Sholkovitz E.R., Boyle E.A. et Price N.B.**, 1978. The removal of dissolved humic acids and iron during estuarine mixing. *Earth and Planetary Science Letters*, **40**, 130-136.
- Sholkovitz E.R. et Copland D.**, 1981. The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **45**, 181-189.
- Sigg L., Stumm W. et Behra P.**, 1994. Chimie des milieux aquatiques. Ed., Masson.
- Sillen L.G. et Martell A.E.**, 1964. Stability constants of metal-ion complexes. *Chemical Society Special Publications*, **17**, London.
- Simmons H.B.**, 1955. Some effects of upland discharge on estuaries hydraulics. *Proceedings of American Society Civil Engineering*, **81**, 1-20.
- Simpson W.R.**, 1981. A critical review of cadmium in the marine environment. *Progress in Oceanography*, **10**, 1-70.
- Singh O.V. et Tandon S.N.**, 1977. Studies of the adsorption of cesium and strontium radionuclides on hydrated manganese oxides. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **28**, 701-704.
- Singh S.K. et Subramanian V.**, 1984. Hydrous Fe and Mn oxides .Scavengers of heavy metals in the aquatic environment. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, **14**, 33-90.
- Sioud K.**, 1994. Transfert de métaux entre eaux et suspensions dans les estuaires. *Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle*, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées de Paris.
- Sirinawin W., Turner D.R., Westerlund S. et Kanatharana P.**, 1998. Trace metals study in the outer Songkla Lake, Thale Sap Songkla, a southern Thai estuary. *Marine Chemistry*, **62**, 175-183.

- Sjöberg E.L. et Rickard D.T.**, 1984. Calcite dissolution kinetics : surface speciation and the origin of the variable pH dependence. *Chemical Geology*, **42**, 119-136.
- Smith J.T. et Comans R.N.J.**, 1996. Modelling the diffusive transport and remobilisation of ^{137}Cs in sediments : the effects of sorption kinetics and reversibility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 995-1004.
- Span D.**, 1984. Etude du fractionnement chimique de la distribution des métaux traces dans les sédiments marins récents : le delta du Rhône, les golfes de St Raphaël et de Cannes-La Napoule. *Thèse de doctorat*, Université de Paris VI.
- Span D. et Gaillard J.-F.**, 1986. An investigation of a procedure for determining carbonate-bound trace metals. *Chemical Geology*, **56**, 135-141.
- Spark K.M., Johndon B.B. et Wells J.D.**, 1995a. Characterizing heavy metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. *European Journal of Soil Science*, **46**, 621-631.
- Spark K.M., Johndon B.B. et Wells J.D.**, 1995b. Characterizing trace metal adsorption on kaolinite. *European Journal of Soil Science*, **46**, 633-640.
- Sposito G.**, 1982. On the use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena. II. The two-surface Langmuir equation. *Soil Science Society of America Journal*, **46**, 1147-1152.
- Sposito G.**, 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- Stamoulis S., Gibbs R.J. et Menon M.G.**, 1996. Geochemical phases of metals in Hudson river estuary sediments. *Environment International*, **22**, 185-194.
- Stephens R. et Imberger J.**, 1996. Dynamics of the Swan River estuary : the seasonal variability. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, **47**, 517-529.
- Stevenson F.J.**, 1976. Stability constants of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} complexes with humic acids. *Soil Science Society of America Journal*, **40**, 665-672.
- Stommel H. et Farmer G.**, 1952. Abrupt change in width in two-layer open channel flow. *Journal of Marine Research*, **11**, 205-214.
- Stumm W.**, 1987. Chemical processes at the particle-water interface. In *Aquatic Surface Chemistry*. Ed., Stumm W., John Wiley & Sons, New York.
- Stumm W., Huang C.P. et Jenkins S.R.**, 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chimica Acta*, **42**, 223-245.
- Stumm W. et Bilinsky H.**, 1973. Trace metals in natural waters : difficulties of interpretation arising from our ignorance on their speciation. In *Advances in water pollution research*. Ed., Pergamon Press, Oxford, 39-52.

Sugai S.F., 1990. Transport and sediment accumulation of ^{210}Pb and ^{137}Cs in two southeast alaskan fjords. *Estuaries*, **13**, 380-392.

Suriya B. et Branica M., 1995. Distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *The Science of the Total Environment*, **170**, 101-118.

T, U

Tada F. et Suzuki S., 1982. Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Water Research*, **16**, 1489-1494.

Taillefert M.P., 1998. The distribution of trace elements cobalt and lead at the oxic-anoxic transition of a stratified lake : analytical speciation and modeling. *Dissertation Abstracts International. Part B. Science and Engineering*, **58**, 6154.

Tappin A.D., Burton J.D., Millward G.E. et Statham P.J., 1997. A numerical transport model for predicting the distributions of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the southern North sea : the sensitivity of model results to the uncertainties in the magnitudes of metal inputs. *Journal of Marine Systems*, **13**, 173-204.

Tessier A., 1992. Sorption of trace elements in natural particles in oxic environments. In *Environmental Particles*, volume 1. Eds., Buffle J. et van Leeuwen H.P., IUPAC Environmental Analytical and Physical Chemistry Monograph Series, Lewis Publishers, 425-453.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-850.

Tessier A. et Campbell P.G.C., 1988. Comments on the testing of the accuracy of an extraction procedure for determining the partitioning of trace metals in sediments. *Analytical Chemistry*, **60**, 1475-1476.

Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1991. Comments on "Pitfalls of sequential extractions" by Nirel P.M.V. and Morel F.M.M., *Water Research*, **24**, 1055-1056 (1990). *Water Research*, **25**, 115-117.

Tessier A., Fortin, D., Belzile N., De Vitre R.R. et Leppard G.G., 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter : narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 387-404.

Thomas A.J., 1997a. Input of artificial radionuclides to the Gulf of Lions and tracing the Rhone influence in marine surface sediments. *Deep Sea Research*, **44**, 577-595.

- Thomas A.J.**, 1997b. Bilan des études sur la radioactivité du Rhône. *Rapport de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse*.
- Thomas A. J. et Huang W. W.**, 1996. Les métaux traces particuliers et dissous (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans le Rhône à Arles durant le cycle annuel juin 1994-mai 1995 : origines, concentrations et flux. *Rapport de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse sur l'évaluation des charges polluantes du Rhône à la Méditerranée*.
- Thompson M.L., Zhang H., Kazemi M. et Sandor J.A.**, 1989. Contribution of the organic matter to the cation exchange and specific area fractionated soil materials. *Soil Science*, **148**, 250-257.
- Thorne L.T. et Nickless G.**, 1981. The relation between heavy metals and particle size fractions within the Severn estuary (UK) intertidal sediments. *The Science of the Total Environment*, **19**, 270-213.
- Thouvenin B., Le Hir P. et Romaña L.-A.**, 1994. Dissolved oxygen model in the Loire estuary. In *Changes in fluxes in estuaries : implications from science to management*. Eds., Dyer K.R. et Orth R.J., Academic Press, 169-178.
- Thouvenin B., Gonzalez J.-L. et Boutier B.**, 1997. Modelling of pollutant behaviour in estuaries : application in the Loire estuary. *Marine Chemistry*, **58**, 147-161.
- Thouvenin B., Billen G., Even S., Fischer J.-C., Gonzalez J.-L., Le Hir P., Loizeau V., Mouchel J.-M., Olivier C. et Silva Jacinto R.**, 1999. Les modèles : outils de connaissance et de gestion. *Programme scientifique Seine-Aval*, **16**, Editions Ifremer, Plouzané.
- Tiffreau C. et Trocellier P.**, 1998. Modelling the sorption of mercury (II) on (hydr)oxides : application of ion beam analysis to analysis to sorption processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **136-138**, 308-312.
- Tipping E.**, 1986. Some aspects of the interactions between particulate oxides and aquatic humic substances. *Marine Chemistry*, **18**, 161-169.
- Tipping E.**, 1998. Humic ion-binding model VI : an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry*, **4**, 3-48.
- Tipping E. et Cooke D.**, 1982. The effect of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in fresh waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 75-80.
- Tipping E., Hetherington N.B., Hilton J., Thompson D.W., Bowles E. et Hamilton-Taylor J.**, 1985. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. *Analytical Chemistry*, **57**, 1944-1946.

- Tipping E. et Hurley M.A.**, 1992. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3627-3641.
- Tipping E., Lofts S. et Lawlor A.J.**, 1998. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *The Science of the Total Environment*, **210/211**, 63-77.
- Tison A.**, 1985. Fixation des métaux lourds sur les sédiments. Influence de la composition chimique du milieu aqueux. *Thèse de doctorat*, Université de Paris Val de Marne.
- Titley J.G., Glegg G.A., Glasson D.R. et Millward G.E.**, 1987. Surface areas and porosities of particulate matter in turbid estuaries. *Continental Shelf Research*, **7**, 1363-1366.
- Todorovic M., Milonjic S.K., Comor J.J. et Gal I.J.**, 1992. Adsorption of radioactive ions $^{137}\text{Cs}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$ and $^{60}\text{Co}^{2+}$ on natural magnetite and hematite. *Separation Science and Technology*, **27**, 671-679.
- Törstenfelt B., Andersson K. et Allard B.**, 1982. Sorption of strontium and cesium on rocks and minerals. *Chemical Geology*, **36**, 123-137.
- Tremillon B.**, 1965. Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Ed., Gauthier-Villar, Paris.
- Tricart J. et Bravard J.-P.**, 1991. L'aménagement des trois plus grands fleuves européens : Rhin, Rhône, et Danube. Problèmes et méfaits. *Annales de Géographie*, **561/562**, 668-713.
- Triquet C.**, 1973. Etude de la contamination d'Arenicola marine L (annélide polychète) par le cobalt-60. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, **276**, 645-648.
- Turner A.**, 1996. Trace metal partitioning in estuaries : importance of salinity and particle concentration. *Marine Chemistry*, **54**, 27-39.
- Turner A., Millward G.E., Schuchardt B., Schirmer M. et Prange A.**, 1992a. Trace metal distribution coefficients in the Weser estuary (Germany). *Continental Shelf Research*, **12**, 1277-1292.
- Turner A., Millward G.E., Bale A.J. et Morris A.W.**, 1992b. The solid-solution partitioning of trace metals in the southern north Sea in situ radiochemical experiments. *Continental Shelf Research*, **12**, 1311-1329.
- Turner A., Millward G.E., Bale A.J. et Morris A.W.**, 1993. Application of the K_D concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **36**, 1-13.

- Turner A. et Millward G.E.**, 1994. Partitioning of trace metals in a macrotidal estuary. Implications for contaminant transport models. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **39**, 45-58.
- Turner D.R.**, 1995. Problems in trace speciation modelling. In *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, volume 3. Eds., Tessier A. et Turner D.R., IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry, Wiley and Sons, Chichester.
- Turner D.R., Whitfield M. et Dickson A.G.**, 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 855-881.
- Turner D.R., Knox S., Penedo F., Titley J.G., Hamilton-Taylor J., Kelly M. et Williams G.L.**, 1991. Surface complexation modelling of plutonium adsorption on sediments on the Esk estuary, Cumbria. In *Radionuclides in the Study of Marine Processes*. Eds., Kershaw P.J. et Woodhead D.S., Elsevier Applied Science.
- Uncles R.J., Woodrow T.Y. et Stephens J.A.**, 1987. Influence of long term sediment transport on contaminant dispersal in a turbid estuary. *Continental Shelf Research*, **7**, 1489-1493.

V, W

- Valenta P., Duursma E.K., Merks A.G.A., Rützel H. et Nürnberg H.W.**, 1986. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the Eastern Scheldt and Western Scheldt estuary. *The Science of the Total Environment*, **53**, 41-76.
- Van Cappellen P., Charlet L., Stumm W. et Wersin P.**, 1993. A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3505-3518.
- Van der Weijden C.H.**, 1975. Sorption of zinc and cadmium from freshwater and seawater. *RCN Report N°RCN-221*.
- Van der Weijden C.H., Arnoldus M.J.H.L. et Meurs C.J.**, 1977. Desorption of metals from suspended material in the Rhine estuary. *Netherlands Journal of Sea Research*, **11**, 130-145.
- Vermeer R.**, 1996. Interactions between humic acid and hematite and their effects on metal ion speciation. *Thèse de doctorat*, Wageningen, Agricultural University.
- Vertacnik P., Strohal P. et Lulic S.**, 1979. Fixation of ^{60}Co et ^{137}Cs on natural sorbents from phenol-polluted water. *Health Physics*, **36**, 491-496.

- Wang F., Chen J. et Forsling W.**, 1997a. Surface properties of natural aquatic sediments. *Water Research*, **31**, 1796-1800.
- Wang F., Chen J. et Forsling W.**, 1997b. Modeling sorption of trace metals on natural sediments by surface complexation model. *Environmental Science and Technology*, **31**, 448-453.
- Wangersky P.J.**, 1986. Biological control of trace metal residence time and speciation : a review and synthesis. *Marine Chemistry*, **18**, 269-297.
- Webster I.T., Hancock G.J. et Murray A.S.**, 1995. Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2469-2476.
- Wen L., Santschi P.H., Gill G.A., Paternostro C.L. et Lehman R.D.**, 1997a. Colloidal and particulate silver and estuarine waters of Texas. *Environmental Science and Technology*, **31**, 723-731.
- Wen L., Santschi P.H. et Tang D.**, 1997b. Interactions between radioactively labeled colloids and natural particules : evidence for colloid pumping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2867-2878.
- Wen L., Santschi P.H., Gill G.A. et Paternostro C.L.**, 1999. Estuarine trace metal distributions in Galveston Bay : importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry*, **63**, 185-212.
- Westall J.C.**, 1982. FITEQL. A program for the determination of chemical equilibrium constants from experimental data. *User's guide, Version 1.2*, Chemistry Department, Oregon State University Corvallis, Oregon.
- Westall J.C. et Hohl H.**, 1980. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Advances in Colloidal Interface Science*, **12**, 265-294.
- Whitehead N.E. et Huynh-Ngoc L.**, 1990. A study of the speciation of ⁶⁰Co added to coastal pore-water. *Oceanologica Acta*, **13**, 211-217.
- Wiley J.O. et Nelson P.O.**, 1984. Cadmium adsorption by aerobic lake sediments. *Environmental Engineering*, **110**, 226-243.
- Windom H., Byrd J., Smith R., Hungspreugs M., Dharmvanij S., Thumtrakul W. et Yeats P.**, 1991. Trace metal-nutrient relationships in estuaries. *Marine Chemistry*, **32**, 177-194.
- Wolfe D.A.**, 1971. Fallout Caesium – 137 in clams from the Neuse river estuary, North Carolina. *Limnology and Oceanography*, **16**, 797-805.
- Wollast R. et Loijens M.**, 1989. Uptake of labeled trace metals by marine particles. In *Water Pollution Research Report 13*. Eds., Martin J.M. et Barth H., 241-250.

Wollast R. et Loijens M., 1991. Study of the scavenging of trace metals in marine systems using radionuclides. In *Radionuclides in the Study of Marine Processes*. Eds., Kershaw P.J. et Woodhead D.S., Elsevier Applied Science, London and New York, 154-163.

Wong J.W.C. et Wang G.L., 1995. The cadmium adsorption capacity of contaminated marine sediments from Hong Kong. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **52**, 231-241.

X, Y, Z

Xianghua W., Qing D. et Hongxiao T., 1997. Heavy metal adsorption on the Le An river sediment. The adsorption model. *Journal of Environmental Sciences*, **9**, 59-70.

Yan L., Stallard R.F., Crerar D.A. et Key R.M., 1992. Experimental evidence on the behavior of metal-bearing colloids in the low-salinity estuarine water. *Chemical Geology*, **100**, 163-174.

Yeats P.A., 1990. The distribution of trace metals in ocean waters. *The Science of the Total Environment*, **72**, 131-149.

Zachara J.M., Kittrick J.A. et Harsh J.B., 1989. Solubility and surface spectroscopy of zinc precipitates on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 9-19.

Zachara J.M., Cowan C.E. et Resch C.T., 1991. Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1549-1562.

Zachara J.M., Resch C.T. et Smith S.C., 1994. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogical components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 553-566.

Zhang Z. et Liu L., 1988. A theory of interfacial stepwise ion exchange for interaction of trace metals and suspended matter in seawater. *Proceedings of the Third Chinese Oceanological and Limnological Science Conference*, 4 juillet 1984, Qingdao (Chine).

Zhang H. et Wollast R., 1990. Distributions of dissolved cobalt and nickel in the Rhone and the Gulf of Lions. In *Water pollution Research Report 20*. Eds., Martin J.-M. et Barth H., 397-414.

Zhang H. et Wollast R., 1992. Distributions and speciation of cobalt and nickel in the Mediterranean sea. In *Water Pollution Research Report 30*. Eds, Martin J.-M. et Barth H., 151-161.

- Zhang J., Huang W.W et Wang J.H.**, 1994. Trace metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China-examination of data from *in situ* measurements and laboratory approach. *Chemical Geology*, **114**, 83-94.
- Zhao H., Liu L. et Zhang Z.**, 1997. The anion-exchange of phosphate on solid particles in seawater : the plateau isotherms of phosphate on solid particles in seawater.
- Zuo Z., Eisma D. et Berger G.W.**, 1991. Determination of sediment accumulation and mixing rates in the Gulf of Lions, Mediterranean sea. *Oceanologica Acta*, **14**, 253-262.
- Zwolsman J.J.G., van Eck G.T.M. et van der Weijden C.H.**, 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands : impact of seasonal variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1635-1652.
- Zwolsman J.J.G. et van Eck G.T.M.**, 1999. Geochemistry of major and trace metals in suspended matter in the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine Chemistry*, **66**, 91-111.

ANNEXES

Les annexes sont disponibles dans la version complète de cette thèse accessible sur le site du Département Polluants Chimiques (DEL/PC) à l'adresse http://www.ifremer.fr/delpc/pdf/these_dange.pdf