

A la mémoire de mon père

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Roland Wollast pour avoir accepté de diriger cette recherche, pour ses judicieux conseils et pour beaucoup d'autres soutiens.

Je remercie également au département des sciences de la terre, Monsieur Alain Bernard pour la réalisation des analyses minéralogiques et Monsieur Alain Herbosch pour ses remarques fructueuses dans la partie statistique de ce travail.

Ma reconnaissance envers Monsieur Wartel, de l'université des sciences et technologies de Lille 1, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine, d'avoir accepté d'effectuer les analyses Mössbauer.

Je remercie Lei Chou, Michelle Loijens et tous les autres membres de service Océanographie Chimique, en particulier Farid El ghalbzouri.

Matières

Résumé

5

1. Introduction générale

7

- 1.1. Estuaires
- 1.2. Estuaire de l'Escaut
 - 1.2.1. Introduction
 - 1.2.2. Caractéristiques hydrodynamiques
 - 1.2.3. Transport et sédimentation
 - 1.2.4. Paramètres physico-chimiques
- 1.3. Diagenèse précoce des sédiments estuariens
- 1.4. But de la présente étude

2. Prélèvement et méthodes analytiques

39

- 2.1. Echantillonnage
- 2.2. Elutriation
- 2.3. Digestions
- 2.4. Titration acide
- 2.5. Techniques analytiques

3. Distribution et propriétés des éléments majeurs et des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut

57

- 3.1. Introduction
- 3.2. Résultats
 - 3.2.1. Distribution des éléments
 - 3.2.2. Composition et répartition géographique des dépôts
 - 3.2.3. Origine des dépôts
- 3.3. Discussions: traitement statistique
 - 3.3.1. Introduction
 - 3.3.2. Analyse de la matrice des corrélations
 - 3.3.3. Principe de l'analyse factorielle
 - 3.3.4. L'analyse factorielle de la composition chimique des sédiments estuariens de l'Escaut
 - 3.3.5. Interprétation des facteurs
- 3.4. Conclusions

4. Normalisation de l'effet granulométrique sur la distribution des métaux traces particulières dans les sédiments estuariens de l'Escaut

	97
4.1. Introduction	
4.2. Résultats	
4.2.1. Eléments majeurs	
4.2.2. Métaux traces	
4.2.3. Surface spécifique	
4.2.4. Analyse minéralogique	
4.3. Discussions	
4.3.1. Approche Physique	
4.3.2. Approche géochimique	
4.4. Conclusions	
5. Réactivité, mobilité et spéciation des métaux traces dans la phase particulière des sédiments estuariens de l'Escaut	130
5.1. Introduction	
5.2. Résultats	
5.2.1. Digestion ménagée	
5.2.2. Digestion sélective	
5.2.3. Titration acide	
5.3. Discussions	
5.3.1. Détermination et comportement des phases minéralogiques	
5.3.2. Mobilité et réactivité des métaux traces particulières	
5.3.3. Spéciation géochimique des métaux traces particulières dans les sédiments	
5.4. Conclusions	
6. Comportement biogéochimique des métaux traces et l'évolution historique de la pollution métallique dans les sédiments estuariens de l'Escaut	171
6.1. Introduction	
6.2. L'évolution historique et l'état actuel de la pollution métallique de l'estuaire de l'Escaut	
6.3. Comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut	
6.4. Conclusions	
7. Conclusions	191
Bibliographie	198
Annexes	

Résumé

L'objectif de cette étude est la détermination de la distribution et des propriétés des métaux traces dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut, en vue d'améliorer la compréhension de leur comportement biogéochimique. Dans ce but, les distributions des éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, matières organiques et pertes au feu) et mineurs (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn et Li) ont été examinées dans 59 échantillons de sédiments de surface. L'analyse factorielle des résultats de la composition des dépôts montre que le processus de piégeage dans la zone de turbidité maximale constitue le facteur le plus important qui explique les teneurs des métaux traces dans les sédiments.

De plus, la distribution de ces éléments a été étudiée dans différentes fractions granulométriques démontrant l'accumulation des métaux toxiques dans les fractions les plus fines. Elle permis de discuter de manière critique les méthodes de normalisation les plus utilisées dans la littérature et d'adopter la normalisation par le Li comme la méthode la plus adéquate dans le cas de l'Escaut, l'Al reste un bon élément de normalisation sauf pour les sables. La normalisation des concentrations métalliques des sédiments par le Li, montre une accumulation importantes du Cd, du Zn, du Cu, du Pb et du Mn limitée à la zone amont et un comportement conservatif pour le Cr, le Ni et le Co.

Une étude de spéciation géochimique des solides a été réalisée par une nouvelle approche basée sur la titration acide des sédiments mis en suspension. Cette méthode permet, contrairement à la méthode de digestion sélective, de préciser la spéciation, la mobilité et la réactivité des métaux traces dans les sédiments. Les fractions les plus réactives des métaux étudiés sont notées dans le cas du Cd (80%), du Pb (70%), du Cu (70%), du Zn (80%) et du Mn (80%), notamment dans les vases anaérobiques de la zone amont. Le piégeage de ces métaux d'origine anthropogénique s'explique par la précipitation du Cd et du Zn sous forme de sulfures, la précipitation du Mn avec les carbonates et le recyclage du Pb avec les oxyhydroxydes de Fer à l'interface eau/sédiment.

La comparaison des compositions actuelles des sédiments avec les analyses effectuées en 1976 montre une nette diminution des concentrations métalliques durant les deux dernières décennies. Malgré cette amélioration, les teneurs de certains métaux traces dans les sédiments restent trop élevés, notamment pour le Cd qui est très toxique et qui se caractérise par une mobilisation facile à pH 7 et une fraction réactive importante fixée par les sulfures.

Chapitre 1

Introduction générale

1.1. Estuaires

Définition. "Un estuaire est un petit bras de mer s'étendant dans la vallée d'une rivière jusqu'à la limite supérieure de la marée; il est généralement divisible en trois secteurs: (a) un estuaire marin ou inférieur, en connexion ouverte avec la mer, (b) un estuaire moyen, lieu de mélange principal entre eau salée et de rivière et (c) un estuaire supérieur ou fluvial caractérisé par de l'eau douce mais sujet à l'action quotidienne de la marée." (Fairbridge, 1980).

Classification. Il existe deux types de classification des estuaires: l'une sur base topographique, et l'autre selon la circulation des eaux et des sels.

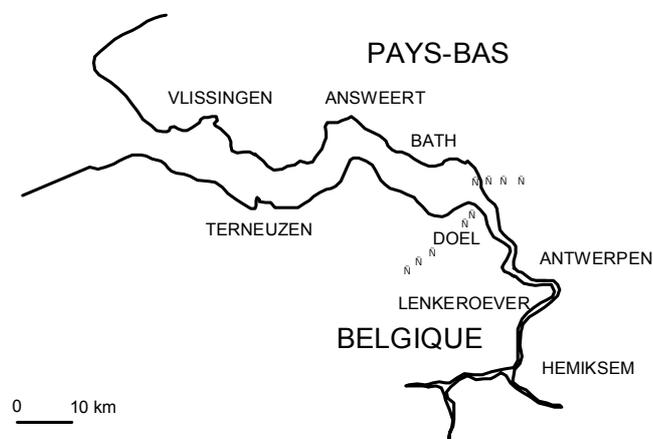
Topographiquement, les estuaires peuvent être classés en trois catégories: les estuaires de plaine côtière, les fjords et les estuaires à barre (Dyer, 1973). Les estuaires de plaine côtière tels que l'estuaire de l'Escaut, sont entièrement recouverts de sédiments d'épaisseur et de granulométrie variables: des vases dans la partie supérieure de l'estuaire et des sables vers l'embouchure.

Selon la circulation des eaux et des sels, les estuaires de plaine côtière présentent une grande diversité. Pritchard (1967) définit deux classes principales: les estuaires mélangés et non mélangés.

1.2. Estuaire de l'Escaut

1.2.1. Introduction.

La rivière de l'Escaut et ses affluents drainent une superficie de 21 600 Km² (Zwolsman *et al.*, 1996), dans le nord-ouest de la France, l'ouest de la Belgique, et le sud-ouest des Pays-Bas, (Figure: 1.1). Autre sa densité de population qui est très élevée, (10 millions d'habitants en Belgique) ce bassin hydrographique est caractérisé par une forte activité industrielle et agricole. Par conséquent,



l'estuaire de l'Escaut subit, de manière dramatique, l'impact de larges quantités de déchets domestiques, agricoles et industriels qui ne sont que partiellement traités (Wollast, 1988).

Figure 1.1. Carte de l'estuaire de l'Escaut

Ces matériaux, solides ou dissous, d'origine anthropogénique s'ajoutent aux apports naturels de la rivière par érosion. Il faut noter que l'Escaut traverse plusieurs formations géologiques depuis sa source jusqu'à l'embouchure: des sables glauconifères et argileux du Landéniens (Paléocène) au niveau de Valenciennes, puis des calcaires et calcschistes du Viseen et Tournaisien au

niveau d'Antoing, avant de passer par des gonfolites ferrugineuses du Cénomaniens au niveau de Tournai, des sables bruxelliens, des formations argileuse de Boom et finalement des couches de sables siliceux, calcaires et glauconifères près de l'embouchure (Gaspard, 1984).

Les faibles débits de la rivière et les fortes marées font de l'Escaut un estuaire à bon mélange vertical. Cependant, on observe une légère stratification de salinité et des courants en amont de l'estuaire (Peters et Sterling, 1976).

Des caractéristiques morphologiques, hydrauliques et d'autres caractéristiques physico-chimiques permettent de distinguer deux parties dans la zone de mélange estuarienne. Une partie continentale dite zone amont et une partie marine dite zone avale, situées respectivement entre 100 et 50 Km et entre 50 et 0 Km de l'embouchure (Wollast et Peters, 1978). De point de vue morphologique, la première partie est caractérisée par un chenal principal bien défini, alors que la deuxième est constituée d'un système complexe de chenaux. Ceux-ci sont appelés "de flot" ou "de jusant" suivant que les mouvement d'eaux y sont prépondérants au cours du flot ou de jusant (Peters et Sterling, 1976). Les sédiments de la zone amont sont formés de sables, des vases sableuses et des vases argileuses (Wartel, 1977). Par contre, la zone avale est constituée essentiellement de sables, à l'exception des vases de l'embouchure du canal Gand-Terneuzen situé au Km 20.

Le transport de solide et la sédimentation, liées aux conditions hydrodynamiques, sont deux phénomènes très importants déterminant le flux, vers la mer, de matière particulaire dans le système estuarien. La sédimentation est très efficace pour l'élimination des polluants de la colonne d'eau, et en particulier des métaux traces et les nutriments (Wollast et Peters, 1978; Bewers et Yeats, 1989; Regnier et Wollast, 1993).

Les systèmes estuariens, en général, sont caractérisés par de forts gradients des propriétés physico-chimiques de l'eau et souvent par une importante activité

biologique. En effet, la forte charge organique, le temps de séjour de la masse d'eau qui peut atteindre jusqu'à trois mois (Regnier *et al.*, 1997), ainsi que le brassage des eaux douces d'origine continentale et des eaux de mer, provoquent des modifications profondes des propriétés physico-chimiques (pH, potentiel rédox...) de l'estuaire de l'Escaut. Ces modifications entraînent à leur tour une série de transformations des espèces chimiques qui transitent dans l'estuaire et qui affectent leurs distributions (Duinker *et al.*, 1982; Turner *et al.*, 1993; Zwolsman *et Van Eck*, 1993; Paucot *et Wollast*, 1997).

Nous allons, dès lors, étudier les caractéristiques physico-chimiques de l'estuaire de l'Escaut qui nous permettront de comprendre la distribution et le comportement biogéochimique des métaux traces dans ce milieu.

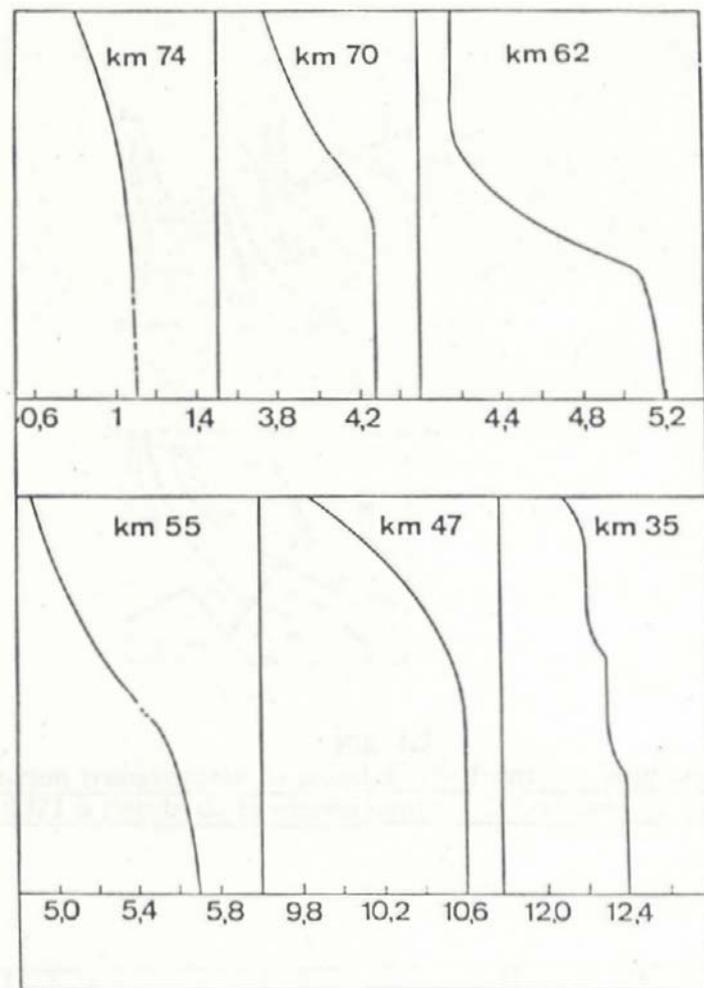
1.2.2. Caractéristiques hydrodynamiques

L'estuaire de l'Escaut est un estuaire de plaine côtière. Il a été longtemps classé parmi les estuaires à bon mélange (Codde, 1951). Cependant des mesures plus précises ont clairement révélé, à l'amont, des stratifications de salinité (Wollast *et al.*, 1973; Peters *et Wollast*, 1976) ainsi que des stratifications de courants (Peters *et Wollast*, 1976; Wollast, 1988).

Le paramètre hydraulique pour la classification des estuaires choisi par Pritchard (1967) est le rapport entre le volume d'eau remontant l'estuaire au travers d'une section transversale pendant le flot, et le volume d'eau douce descendant l'estuaire vers la mer au travers de cette même section, pendant un cycle complet de marée. Lorsque ce rapport est compris entre 10 et 100, il caractérise les estuaires à mélange partiel et quand il est très élevé de l'ordre de 1000 ou plus, l'estuaire est considéré comme bien mélangé. En effet, la rivière de l'Escaut est caractérisée par un débit moyen de 117 m³/s durant la période allant de 1991 à 1995, mais avec des fluctuations saisonnières considérables qui peuvent aller de 28 à 700 m³/s, (Paucot, 1997). Quant au volume d'eau de mer introduit dans l'estuaire, il est estimé à 10⁹ m³ à chaque marée, (Wollast *et*

Peters, 1978). La zone de mélange des eaux douces et de l'eau de mer, couvre une distance de 70 à 100 Km. L'amplitude de marée de l'estuaire est de 4 m à l'embouchure, elle est d'environ 6 m à Anvers. La profondeur d'eau moyenne est de 10 m.

Les gradients verticaux de salinité et des courants sont plus prononcés, pendant la crue, notamment dans la partie amont de l'estuaire, (figure: 1.3). Dans cette zone, le gradient de salinité peut atteindre 0.2 pss/m (Wollast,



1988).

Figure: 1.2. Profil vertical de salinité dans l'Escaut à différentes distances de l'embouchure, Mars 1971 (Wollast et al., 1973)

Le courant résiduel moyen (vitesse moyenne d'évacuation d'une particule d'eau douce, couvrant une période complète de marée et intégrée sur une section) varie de 0.08 m/s au Km 100, à 0.02 m/s au Km 50 (Wollast 1988). Les mouvements résiduels de l'eau sont donc faibles expliquant, ainsi, le temps de résidence relativement long de la masse d'eau dans la zone de mélange estuarienne. Ce temps varie de un à trois mois, selon le débit de la rivière. Ce qui entraîne de fortes accumulations de polluants et de profondes modifications des espèces chimiques qui transitent dans l'estuaire. L'amélioration notable de la qualité des eaux à l'aval de l'estuaire est la preuve, que d'importants processus physiques, chimiques et biologiques ont lieu dans sa partie amont.

1.2.3. Transport et sédimentation

Le courant résiduel près du fond, couvrant un cycle complet de marée est orienté vers l'amont dans la zone marine (0 - 50 Km), alors qu'il est orienté vers l'aval dans la zone fluviale (50 - 100 Km). Il s'annule à hauteur du port d'Anvers, qui est donc très favorable pour l'accumulation des sédiments et des polluants (Peters et Sterling, 1976).

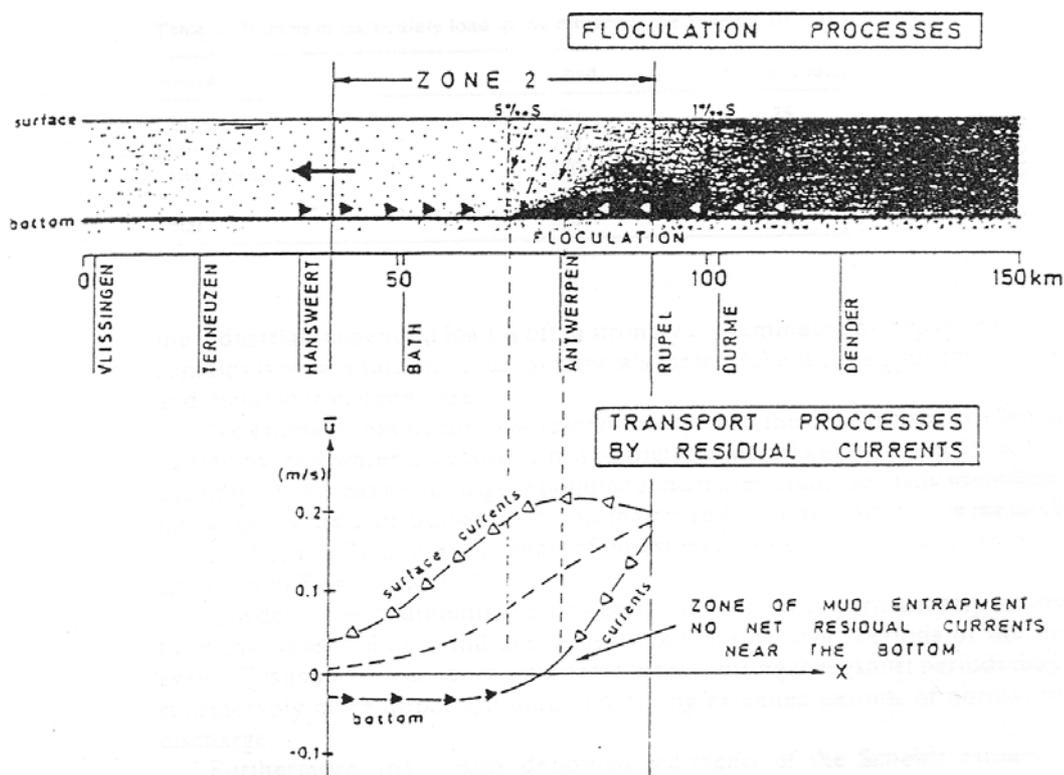
Cette caractéristique hydrodynamique de l'estuaire de l'Escaut, comme dans d'autres estuaires de plaine côtière, conditionne le transport et le dépôt de matériaux solides. On distingue deux mécanismes de transport qu'il faut prendre en considération (figure 1.4) (Wollast, 1976):

- Le transport par charriage, au voisinage du fond, de sables d'origine marine dont le mouvement net est dirigé vers l'amont par suite de l'existence de courants de densité (Einstein et Krone, 1962).

- La floculation et sédimentation des solides en suspension apportés par les eaux douces d'amont lors de l'accroissement de la salinité, responsables de la formation de dépôts vaseux. En effet, la matière en suspension transportée par la rivière est composée principalement de particules colloïdales. Ces colloïdes, organiques ou inorganiques, sont chargés négativement. Ils se repoussent dans les eaux douces et se maintiennent en suspension. L'augmentation de la force ionique, durant le mélange estuarien, compacte les charges de surface et permet l'adsorption des cations (Na^+ , Mg^{++} ...). Par conséquent, les particules se floculent rapidement et sédimentent plus facilement (Burton, 1976; Wollast et Peters, 1983; Gibbs *et al.*, 1989). De plus, il faut noter que la prolifération phytoplanctonique pourrait augmenter la taille des flocons comme il a été constaté en Loire fluviale (Migniot, 1983) ce qui augmenterait donc la vitesse de sédimentation pendant le printemps et l'été. Des expériences au laboratoires, sur la matière en suspension de la rivière de l'Escaut, montrent qu'une floculation importante a lieu, dès que la chlorinité atteint 1 pss, et elle est complète pour une chlorinité de 5 pss, (Wollast, 1988). Les valeurs optimales de salinité pour la floculation se situent donc dans la partie amont de l'estuaire l'Escaut. Les flocons ainsi formés, sédimentent rapidement et sont alors transportés préférentiellement près du fond dans la zone amont (Peters et Sterling, 1976). Dans cette zone, les particules sont transportées vers l'aval (vitesse résiduelle est orientée vers l'aval) contrairement à la zone marine où les sables sont charriés vers l'amont. Le maximum d'accumulation se trouve donc au niveau du port d'Anvers où la vitesse du courant s'annule.

Il est possible d'évaluer la contribution relative de ces deux phénomènes en utilisant des traceurs naturels ou artificiels: naturels comme les différences minéralogiques et les différences de compositions chimiques ou isotopiques, et artificiels comme les traceurs radioactifs (Salomons et Förstner, 1984). En effet, Wollast, (1976) a comparé la composition des sédiments déposés dans

une zone avec la composition moyenne des matières en suspension dans les eaux douces et celle des sables marins. Les estimations basées sur les teneurs en différents éléments majeurs concordent remarquablement. Ainsi pour la zone d'envasement située entre les kilomètres 50 et 100, 60 % des dépôts sont



d'origine continentale et 40 % d'origine marine. Des estimations plus récentes dans la même zone sont comparables aux valeurs précédentes avec respectivement 70 % et 30% (Salomons *et al.*, 1981; Martin *et al.*, 1994).

Figure: 1.4. Influence des courants sur les processus de transport des particules et accumulation de sédiments dans l'Escaut (Peters et Sterling, 1976).

Pour un apport annuel total de 570.000 tonnes de solide d'origine continentale (Wollast, 1988), 300.000 tonnes de sédiments se déposent annuellement dans la partie amont de l'estuaire, pour une quantité totale de sédiment de 430.000

tonnes/an estimée à partir des travaux de draguage, (Afdeling Maritieme Schelde et Tidal Water division, 1996, dans Paucot 1997). Dans la zone avale, les dépôts sont estimés par Van Maldegem *et al.* (1993), à 340.000 tonnes/an, compte tenu des études de vitesses de sédimentation réalisées sur certains de ses marges salées (Zwolsman *et al.*, 1993). Les sédiments de la zone amont, sont très riches en matière organique, métaux traces et polluants organiques. La sédimentation constitue donc un processus très important d'élimination des polluants de la colonne d'eau, empêchant leurs transferts vers la mer, en moins temporairement.

En effet, une des grandes difficultés de l'étude diagénétique des sédiments estuariens, est que ces sédiments sont très dynamiques étant sujets à des phénomènes de resuspension naturels, à cause des jeux de marées, et artificiels à cause des travaux de draguage (Duinker *et al.*, 1982).

Les sédiments fraîchement déposés ne sont pas définitivement éliminés de la colonne d'eau, car ils sont systématiquement soumis aux jeux de marées dont la vitesse près du fond peut atteindre jusqu'à 1 m/s dans la zone d'envasement de l'estuaire de l'Escaut (Peters et Sterling, 1976). On assiste donc à des phénomènes alternatifs de remise en suspension et de décantation, qui porte souvent sur le même matériel. D'autre part, les grandes crues parviennent à remettre en suspension les vases stabilisées et les entraîner vers la côte adjacente. Ce phénomène peut contribuer à 90 % du flux sédimentaire annuel vers la mer (Bero et Gibbs, 1990; Bremner et al., 1990).

Cette resuspension des sédiments pourrait constituer une source importante de métaux pour la colonne d'eau, sachant d'une part, que les vases sont peu consolidées et que d'autre part, dans les sédiments anoxiques, une grande partie de métaux serait associée au sulfures (Morse 1995). L'oxydation de ces derniers, lors de la remise en suspensions des sédiments anérobiques peut

libérer ces métaux dans la colonne d'eau qui est mieux oxygénée (Saulnier et Mucci, 1999).

D'après Wollast, (1988), la quantité de matière en suspension introduite dans l'estuaire de l'Escaut a fortement augmentée au cours des années soixante et soixante dix à cause de l'activité humaine.

L'utilisation d'engrais chimiques et l'utilisation plus intense et plus variée des terres arables ont provoqué une plus grande érosion dans le bassin hydrographique, le développement des réseaux d'égouts des villes et des villages, dont les superficies ne cessent d'augmenter et les travaux d'améliorations aux cours d'eau pour combattre les inondations ont accéléré l'évacuation de quantités croissantes de matière solide vers l'estuaire. De plus la disparition de la technique qui consiste à amender les terres arables des polders en les inondants régulièrement, pour permettre à la matière en suspension de s'y déposer, et la réduction naturelle ou artificielle des surfaces inondables du lit majeur ont également contribué à l'augmentation des teneurs en matière solide maintenue en suspension dans l'estuaire de l'Escaut (Wollast, 1976).

La matière en suspension peut être considérée, en elle même, comme un polluant puisqu'elle réduit la pénétration de la lumière et donc de la productivité du phytoplancton (Wollast, 1988). Sa floculation dans l'estuaire augmente le taux de sédimentation, en modifiant considérablement la vie benthique, comme dans le cas de la partie amont de l'estuaire de l'Escaut.

En plus de l'effet indirect de l'homme sur l'érosion, 2/3 de la matière en suspension introduite dans l'Escaut est directement liée à l'activité humaine (déchets domestiques et déchets industriels) (tableau 1.1).

Source	Charge $10^3\text{T}/\text{an}$	% du total
--------	------------------------------------	------------

Domestique	190	25
Industrielle	290	39
Erosion	270	36
Total	750	100

Tableau: 1.1. Sources de la charge particulaire dans l'estuaire de l'Escaut (10^3 T/an), (Wollast, 1988)

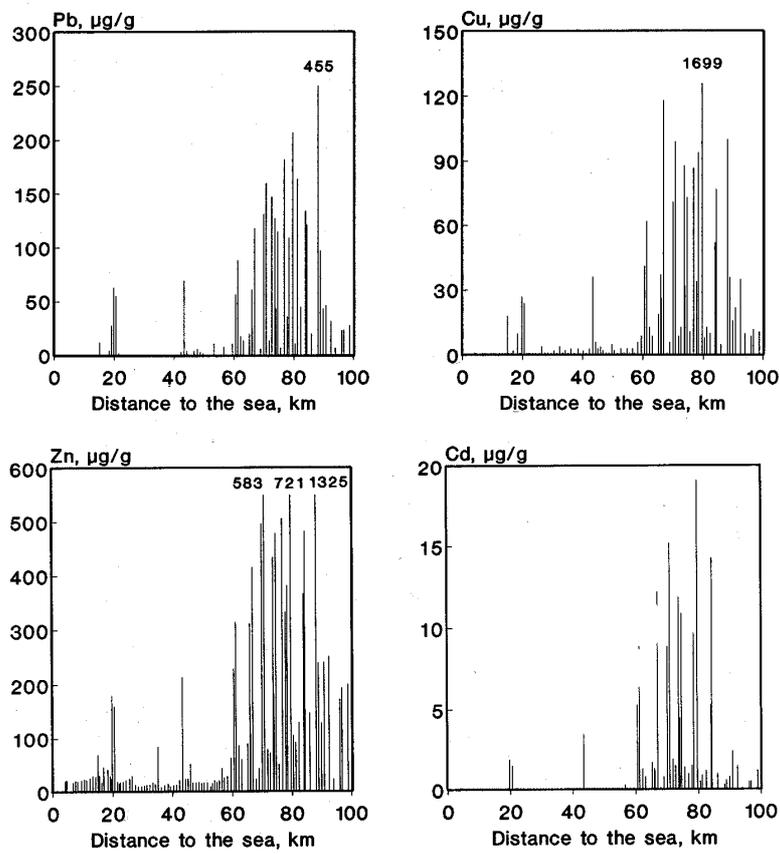


Figure: 1.5. Distribution des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut (Wollast et al., 1985).

Ces matériaux sont très riches en polluants et en particulier la matière organique et les métaux traces, (figure: 1.5) (Regnier et Wollast, 1993). A cause de cette réelle contamination du milieu estuarien, de nombreuses études ont été réalisées sur les métaux traces dans l'estuaire de l'Escaut (Valenta *et al.*, 1986; Zwolsman et Van Eck, 1990 et Zwolsman et Van Eck, 1993; Monteny *et al.*, 1993; Regnier et Wollast, 1993; Stronkhorst, 1993; Paucot et Wollast, 1996 et Paucot et Wollast, 1997; Zwolsman *et al.*, 1997; Baeyens *et al.*, 1998a et Baeyens *et al.*, 1998b).

Anciennement, les grands temps de séjours de l'eau douces et la charge plus faible de la matière organique assuraient un pouvoir d'auto-épuration suffisant dans l'estuaire de l'Escaut, tandis qu'actuellement ce pouvoir d'auto-épuration y est insuffisant. L'apport de grandes quantités de matières organiques, stimulant l'activité hétérotrophique des bactéries est un des facteurs les plus importants de modifications des conditions physico-chimiques dans l'estuaire.

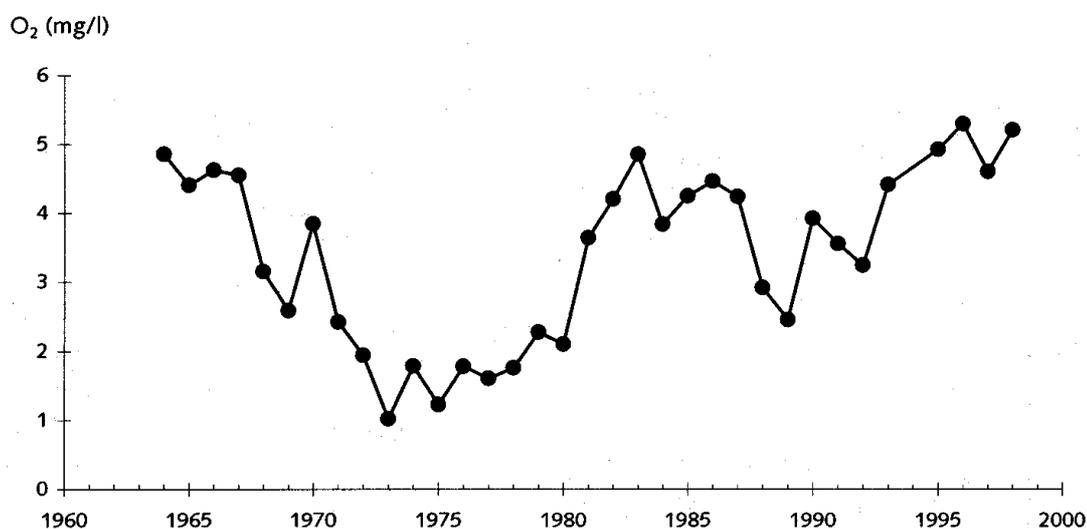


Figure 1.6. L'évolution des concentrations d'oxygène dissous dans l'estuaire de l'Escaut à la frontière Belgo-Nerlandaise entre 1964 et 1998. (donnée par Water Quality Monitoring Programme of The Netherlands, dans Zwolsman, 1999).

Toutefois, une tendance générale croissante des niveaux d'oxygène dissous dans la colonne d'eau, est notée à partir des années quatre vingt qui, sans équivoque, due à la diminution des rejets polluants (figure 1.6), (Zwolsman, 1999). Cette amélioration peut avoir des répercussions importantes sur le devenir des métaux traces piégés dans les sédiments anaérobiques.

1.2.4. Paramètres physico-chimiques

L'estuaire est une zone très réactive où des processus physico-chimiques très complexes ont lieu, (floculation, dissolution, précipitation, coprécipitation, adsorption, désorption, complexation et interactions diverses). Dans l'estuaire de l'Escaut, l'apport de quantités considérables de matières en suspension chargées en polluants (matière organique, nutriments, métaux lourds ...etc.), et le temps de séjour prolongé de la masse d'eau influencent profondément ces processus.

La salinité, la turbidité, l'oxygène dissous et le pH sont les principales variables physico-chimiques caractérisant un estuaire. Les profils longitudinaux de ces variables sont très contrastés entre la zone amont et la zone aval et ils sont fortement influencés par le débit fluvial (Regnier et Wollast 1993).

Salinité. Le profil longitudinal de la salinité montre une décroissance relativement rapide entre le km 50 et le km 70 pendant l'étiage (figure: 1.7).

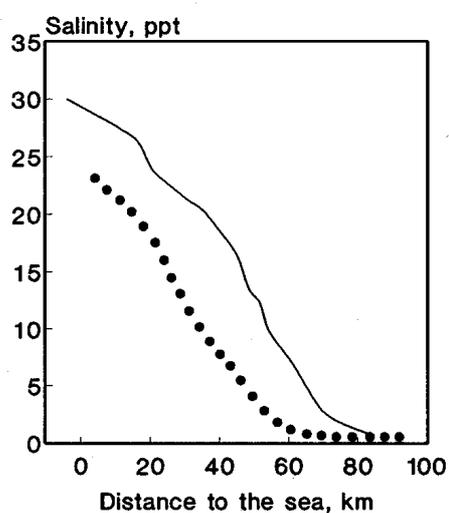


Figure: 1.7. Profil de salinité dans l'estuaire de l'Escaut, • crue, – étiage (Regnier et Wollast, 1993).

Comme mentionné précédemment, la floculation de la matière en suspension dans l'estuaire de l'Escaut a lieu entre la salinité 1 pps et 5 pps. D'après le profil de la salinité cette zone de turbidité maximale est située en amont du km 50 et 70 suivant le débit amont (Regnier et Wollast 1993).

Turbidité. La turbidité dans l'estuaire de l'Escaut est liée, en grande partie, à la resuspension des sédiments du fond par les marées et les grandes crues. Dans les conditions hydrodynamiques normales, la turbidité est proportionnelle à la vitesse du courant du fond liée à la propagation de la masse d'eau salée. Ceci est confirmé par les travaux de P. Wollast (non publié) dans l'estuaire de l'Escaut, qui montrent que la turbidité est maximale durant les périodes d'augmentation et de diminution de la salinité, qui correspondent aux fortes vitesses de courants au voisinage du fond et elle est minimale aux étales de marées (vitesses minimales au voisinage du fond) (figure: 1.8). Il n'y a donc pas de relation simple entre le débit fluvial et la turbidité.

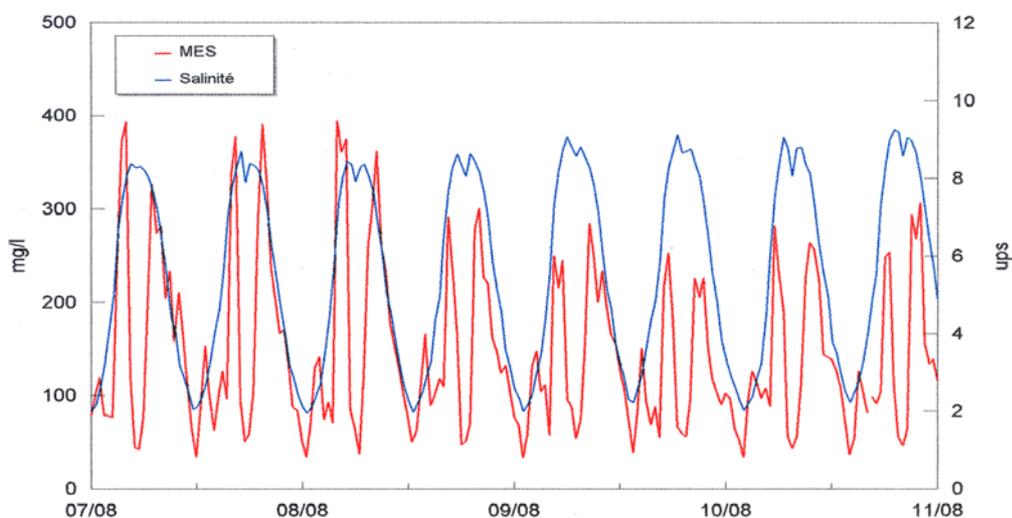


Figure 1.8. Effet de la marée sur la turbidité de la colonne d'eau dans l'estuaire de l'Escaut (P. Wollast, non publié)

Néanmoins, seules les grandes crues parviennent à remettre en suspension les vases stabilisées. Ces dernières sont des vases dont la teneur en eau est relativement faible et dont la cohésion est assez grande pour résister à l'agitation normales des eaux à l'interface benthique. Ce type de vase marque le début de l'incorporation à la série sédimentaire. Aussi faut-il noter que la grande agitation des eaux suite à ces fortes crues, réduit nettement la taille des flocons, et augmente donc considérablement la quantité de matière particulaire transférée vers la mer (Migniot, 1983). En effet, face à des grandes crues, le bouchon vaseux se déplace de plusieurs kilomètres vers l'aval de l'estuaire de l'Escaut (Wollast 1988). Par ailleurs, la comparaison des résultats de turbidité obtenus dans l'estuaire de l'Escaut durant une période d'étiage en septembre 1992 (étiage) aux résultats de turbidité pendant la crue de janvier 1995 (figure: 1.9), montre clairement que pendant les grandes crues, la zone de turbidité maximale est déplacée de plusieurs km vers l'embouchure. D'autre part les valeurs de turbidité pendant cette période de crue sont largement élevées par rapport à la période d'étiage.

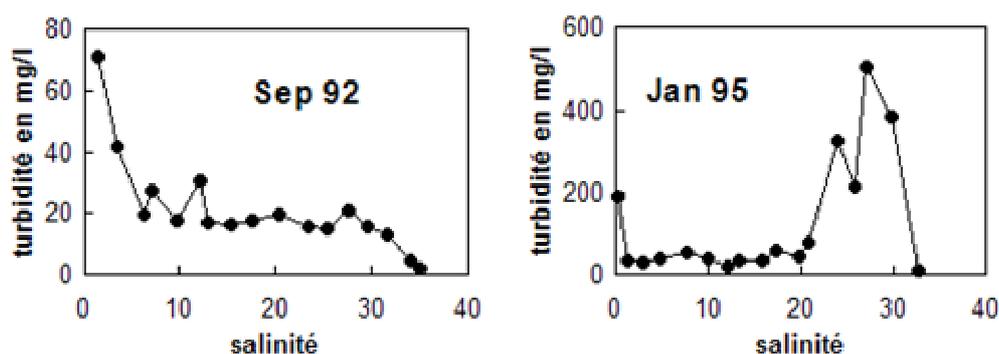


Figure: 1.9. Les mesures de turbidité dans l'estuaire de l'Escaut pendant la crue (janvier 1995) et pendant l'étiage (août 1994).

Il s'agit d'une remise en suspension des sédiments du fond pendant la grande crue de Janvier 1995, suivie d'un transport rapide de matière vers

l'embouchure. Le transfert des particules vers la mer, pendant ces courtes périodes, peut être beaucoup plus important que durant les longues périodes de débits normaux de la rivière (Wollast 1988). La majeure difficulté pour la modélisation des processus estuariens est que des conditions de très courte durée sont souvent beaucoup plus importants que ceux de longue durée.

Oxygène dissous. Le profil longitudinal de l'oxygène dissous est très contrasté entre la zone amont et la zone aval (figure: 1.10). En étiage, la forte turbidité qui réduit considérablement la photosynthèse, la dégradation intensive de la matière organique par les bactéries hétérotrophes favorisée par l'augmentation de la température en été, et le temps de séjour élevé diminuent remarquablement la concentration de l'oxygène dissous dans la zone amont. Par contre, la colonne d'eau qui se débarrasse de sa charge particulaire riche en matière organique dans la zone amont, devient plus claire et plus "propre" dans la zone aval. Par conséquent, la consommation d'oxygène par la biodégradation de la matière organique est fort réduite dans cette zone. Par ailleurs, la dilution des eaux de rivière par les eaux marines enrichit le milieu en oxygène. Une oxygénation généralisée de l'estuaire de l'Escaut est observée pendant la crue, mais une zone anoxique permanente persiste près du fond sur une trentaine de kilomètres dans la zone amont (Wollast, 1988).

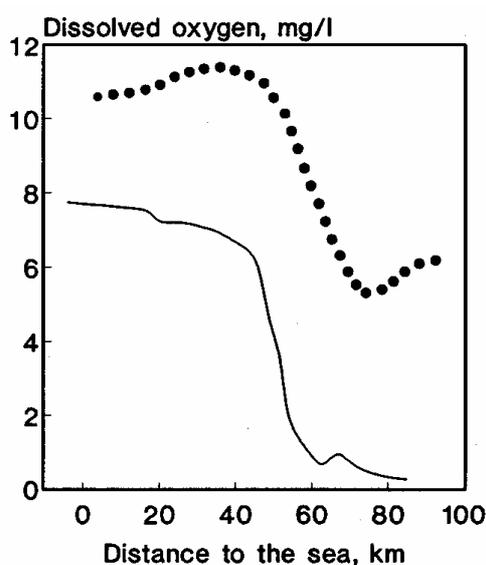


Figure 1.10. Profil de l'O₂ dans l'estuaire de l'Escaut, • crue, – étiage (Regnier et Wollast, 1993).

En absence de l'oxygène, les bactéries vont devoir utiliser, dès les premiers centimètres du sédiment, d'autres oxydants comme les nitrates, le fer, le manganèse, les sulfates (figure 1.11) (Elghalbzouri, non publié) le CO₂ et la fermentation de la matière organique. Ceci est aussi confirmé par la présence de H₂S dans la colonne d'eau qui ne peut s'expliquer que par sa diffusion à partir des eaux interstitielles des sédiments anoxiques, où la sulfato-réduction est abondante (Regnier et Wollast, 1993). D'autre part, des émanations abondantes de méthane sont observées en amont de l'estuaire, en particulier pendant l'été.

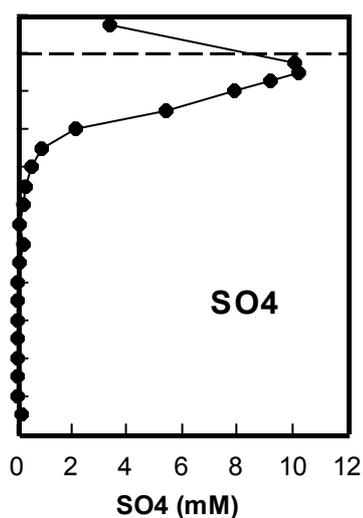


Figure: 1.11. Distribution des sulfates dans les eaux interstitielles d'un sédiment estuarien de l'Escaut au niveau de Doel. F. El ghalbzouri, (communication personnelle)

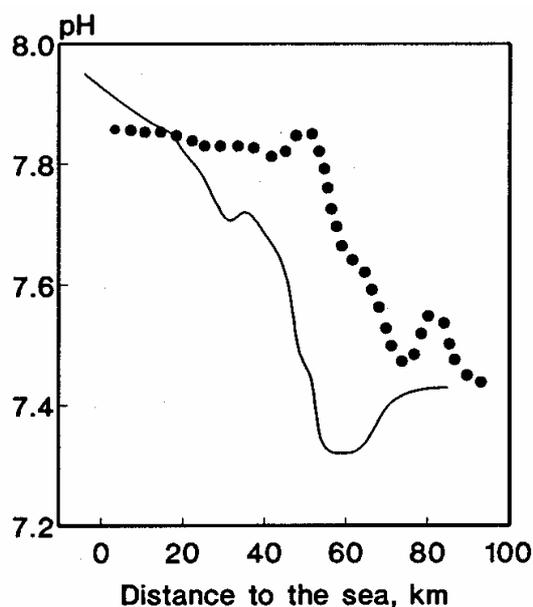


Figure: 1.12. Profil du pH dans l'estuaire de l'Escaut, • crue, – étiage (Regnier et Wollast, 1993).

pH. Comme l'oxygène dissous, le profil longitudinal du pH est très contrasté entre l'amont et l'aval de l'estuaire (figure: 1.12). Ce profil est le résultat de plusieurs processus chimiques et biologiques. Le pH dans l'estuaire l'Escaut est essentiellement contrôlé par la concentration totale du carbone inorganique dissous (DIC) et l'alcalinité des carbonates (Vanderborght *et al.*, in presse). Ces deux paramètres sont influencés par de nombreux processus ayant lieu dans l'estuaire dont les plus importants sont la respiration, la photosynthèse, la nitrification, la dénitrification et l'échange de CO_2 avec l'atmosphère. Les valeurs minimales du pH observées dans la zone amont de l'estuaire sont dues à une forte nitrification qui libère les protons et acidifie le milieu à cet endroit (Frankignoulle *et al.*, 1996), (figure 1.13).

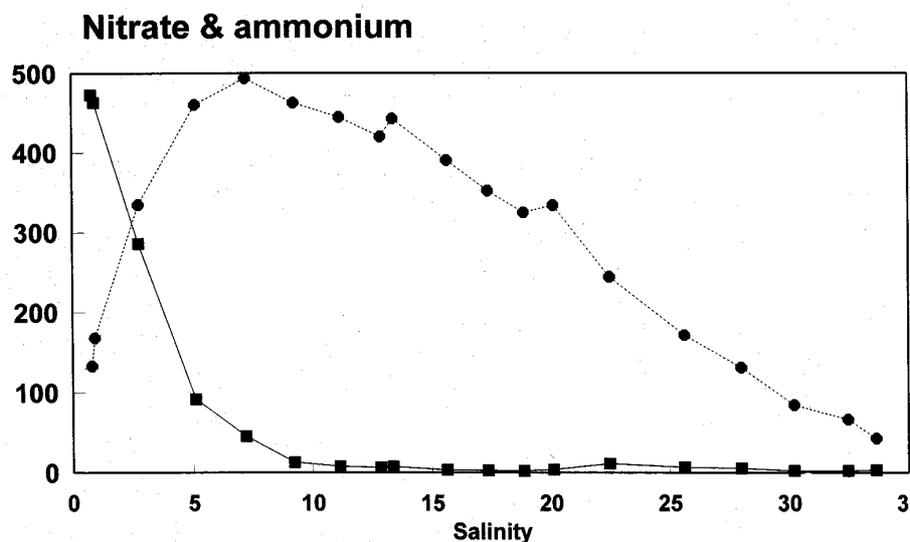


Figure: 1.13. Distribution de l'ammonium (■, μmol/kg) et du nitrate (●, μmol/kg) en fonction de la salinité dans l'estuaire de l'Escaut, mars 1993 (Frankignoulle et al., 1996)

Par contre, le transfert de CO_2 vers l'atmosphère atténue cet effet d'acidification, sachant que la pression de ce gaz carbonique dans l'eau est considérablement supérieure à celle dans l'air. L'Escaut constitue donc une source remarquable de CO_2 pour l'atmosphère sur toute son étendue (Frankignoulle *et al.*, 1996). Le flux intégral de transfert de CO_2 de tout l'estuaire vers l'atmosphère est estimé à 225 tonnes de carbone par jour.

1.3. Diagénèse précoce des sédiments estuariens

Les sédiments sont constitués d'un mélange complexe de phases solides qui peut comporter argiles, silice, matière organique, oxyhydroxydes de métaux tels que $FeOOH$, MnO_2 , $Al(OH)_3$, carbonates, sulfures et un certain nombre de minéraux ainsi que de populations bactériennes (Hart, 1982). A l'exception de

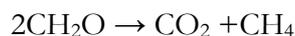
certaines minéraux lourds, la plupart des phases composants le sédiments sont profondément affectées par la diagénèse précoce comme la matière organique, les carbonates, les sulfures et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn.

Par ailleurs, l'oxydation biologique de la forme métabolisable du carbone organique représente de loin le facteur le plus important dans la diagénèse précoce (Williamson *et al.*, 1994). Cette oxydation est très active à l'interface eau/sédiment où une forte population bactérienne benthique s'installe grâce à l'abondance de la matière organique fraîchement déposée et des conditions relativement mieux oxygénées par rapport aux sédiments en profondeur. En plus de l'oxydation des sulfures, ces conditions entraînent, une diminution du pH des eaux interstitielles à ce niveau, et réduit la pénétration de l'oxygène en profondeur. D'où les conditions anaérobiques rencontrées très souvent dans les sédiments riches en matière organique. C'est principalement le changement de ces paramètres physico-chimiques, particulièrement important dans les estuaires (Douglas et Adeney, 2000), qui détermine le comportement de certaines phases sédimentaires. En effet, le passage des conditions oxygénées aux conditions anoxiques, la minéralisation de la matière organique suit, en générale, une séquence d'oxydants, du plus fort au plus faible, oxygène dissous, nitrates, oxyhydroxydes de Mn(IV) et de Fe(III) et sulfates (Froelich *et al.*, 1979; Schulz *et al.*, 1994). Durant cette séquence, divers processus de dissolution et de précipitation de minéraux ont lieu (Berner, 1980; Canfield, 1993), affectant ainsi les propriétés du sédiments.

Dans le cas du milieu estuarien, il faut rajouter à ces processus diagénétiques, la dynamique des sédiments qui est l'une des particularités importante de ce milieu. En effet, rappelons que les dépôts estuariens sont sujets à des resuspensions régulières par le jeu des marées et irrégulières par les fortes crues et les draguage, provoquant sans cesse des modifications brutales des paramètres physico-chimiques.

1.3.1. Matière organique.

Dans les différents cycles biogéochimiques inhérents aux estuaires, la matière organique joue un rôle fondamental (Saliot, 1983). De point de vue écologique, sa décomposition peut entraîner des conditions pourvues d'oxygène provoquant de fortes mortalités au niveau de la faune estuarienne et marine (Andrews *et al.*, 1998). Elle peut, d'autre part, jouer un rôle important dans le recyclage des nutriments vers la colonne d'eau grâce au phénomène de respiration. Il existe, en effet, dans certains milieux une bonne corrélation entre la resuspension des sédiments et la croissance de la biomasse poissonnière (Breukelaar *et al.*, 1994). Si, par ailleurs, l'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique est insuffisant, les nitrates sont rapidement utilisés comme oxydant (Wollast, 1979). D'autre part, les bactéries peuvent également réduire les oxyhydroxydes de Mn puis de Fe pour minéraliser la matière organique, enrichissant ainsi les eaux interstitielles en ces deux éléments (Klinkhammer, 1980; Klinkhammer *et al.*, 1982; Westerlund *et al.*, 1986; Gerringa, 1990; Shaw *et al.*, 1990; Mucci et Edenborn, 1992; Lapp et Balzer, 1993). Leur diffusion en profondeur des sédiments favorise, généralement, la précipitation du Fe sous forme de sulfures et du Mn sous forme de carbonates (Belzile *et al.*, 1989; Belzile et Tessier, 1990; Saulnier et Mucci, 1999) grâce à la forte sulfatoréduction qui a lieu dans la plupart des sédiments marins anaérobiques riches en matière organique (Jorgensen, 1977, 1982; Canfield *et al.*, 1993). Par contre, la diffusion vers l'interface eau/sédiments et la ressuspension des dépôts précipitent ces éléments sous formes d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Belzile *et al.*, 1989; Belzile et Tessier, 1990; De Vitre *et al.*, 1991; Davison, 1993; Saulnier et Mucci, 1999; Douglas et Adeney, 2000). Enfin, dans des conditions extrêmement anaérobiques, la matière organique est fermentée en dégageant du méthane selon:



Par ailleurs, la préservation du carbone organique dans le sédiment à une profondeur déterminée est donnée par l'équation suivante (Rabouille et Gaillard, 1991):

$$P_c = (1-f)w_f C_f / F_e$$

où P_c est la fraction du carbone organique préservé (en %), f est la porosité, w_f la vitesse de sédimentation, C_f la concentration du carbone organique et F_e le taux d'érosion du carbone organique. D'après cette équation, la préservation du carbone organique dépend de plusieurs paramètres importants comme la porosité du sédiment et la concentration du carbone organique. Ainsi, plus la porosité d'un sédiment est grande, moins le carbone organique est préservé. Par conséquent, la matière organique est mieux préservée dans les sédiments vaseux de porosité faible que dans les sédiments sableux caractérisés par des porosités assez élevées. D'autre part, les sédiments aquatiques fraîchement déposés sont généralement caractérisés par des porosités totales très élevées de l'ordre de 60 à 95% (Manheim, 1970; Ullman et Aller, 1982). Par contre, les profils de résistivité montrent que la porosité diminue de plus de 10% à quelques centimètres en dessous de l'interface eaux/sédiments. Ce qui renforce la préservation de la matière organique en profondeur du sédiment.

D'autre part, du fait que la matière organique naturelle est composée d'un mélange de différents composés organiques, les bactéries utilisent de préférence les composés les plus facilement biodégradables. Par conséquent, la matière organique résiduelle devient de plus en plus réfractaire (Van Cappellen et Gaillard, 1996). De plus, la force des oxydants disponibles décroît avec la profondeur du sédiment, le taux d'oxydation du carbone organique diminue avec celle-ci (Canfield *et al.*, 1993b). Il résulte de ces considérations que plus vite la matière organique est enfouie en profondeur plus elle est préservée,

dépendant ainsi fortement de la vitesse de sédimentation (figure 1.14), (Rabouille et Gaillard, 1991).

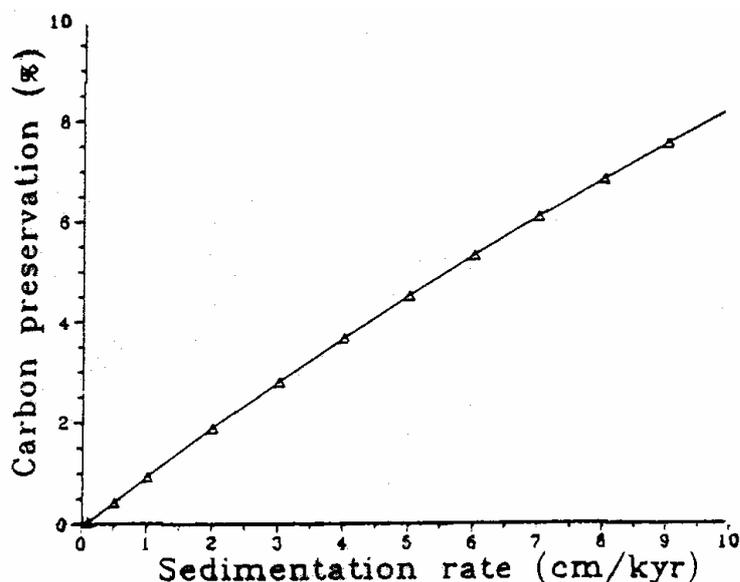


Figure 1.14. Préservation de m.o /vitesse de sédimentation, (Rabouille et Gaillard, 1991).

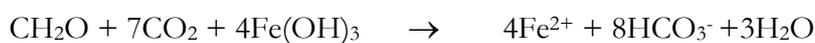
Enfin, la préservation de la matière organique, dépend aussi de sa concentration initiale à l'interface eau/sédiment. Quand le flux de matière organique à l'interface est suffisamment faible, tout le carbone organique sera dégradé avant l'épuisement de l'oxygène dissous dans les eaux interstitielles (Van Cappellen et Gaillard, 1996). Par contre, dans les sédiments riches en matière organique, l'oxygène dissous disparaît avant la minéralisation complète du carbone organique métabolisable. Ainsi, une partie importante de cette matière organique est généralement préservée dans la partie anaérobie du sédiment. Or, la remise en suspension des sédiments dans le milieu estuarien, favorise l'oxydation intense de la matière organique par sa respiration aérobie au niveau de la colonne d'eau. Enfin, la préservation ou l'oxydation de la matière organique doivent fortement influencer la distribution de nombreux métaux traces liés à certaines formes de matière organique.

1.3.2. Oxyhydroxydes. Dans les sédiments anaérobiques, les bactéries réduisent les oxyhydroxydes de Mn et de Fe pour minéraliser la matière organique et libérer directement ces éléments dans les eaux interstitielles des sédiments, de même que les métaux traces qui leurs sont associés. Les équations de réduction peuvent s'écrire:

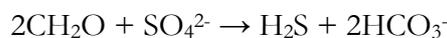
Réduction Mn-Oxydes:



Réduction Fe-Oxydes:



Par la diffusion des éléments et la resuspension des sédiments, la réoxydation du Mn et du Fe dissous peut fixer des quantités importantes de métaux traces à l'interface eaux/sédiments et dans la colonne d'eau (Eldefield *et al.*, 1981; Tessiers *et al.*, 1985; De Vitre *et al.*, 1991; Dorglas et Adeney, 2000). Le Mn et le Fe dissous peuvent également se diffuser en profondeur du sédiment. Si, dans ce cas, les conditions sont anaérobiques, ces éléments peuvent précipiter sous forme de carbonates de Fe et/ou de Mn et de sulfures de Fe en coprécipitant activement certains métaux traces. Cette précipitation est favorisée par la sulfatoréduction qui sursature les eaux interstitielles en sulfures et en carbonates selon:



Les concentrations du Mn dissous dans les eaux interstitielles, reflètent généralement, l'importance des oxyhydroxydes de Mn facilement réductibles qui sont disponibles pour oxyder la matière organique (Williamson *et al.*, 1994). Les profils respectifs du Mn et du Fe dissous se manifestent, en générale, par une augmentation des concentrations en profondeur du sédiment jusqu'à atteindre un maximum puis une diminution vers le bas (Pedersen et Price,

1982; Williamson *et al.*, 1994). Pour maintenir ces gradients vers le haut et vers le bas, ces éléments précipitent sous des formes minérales différentes.

Le Mn et le Fe diffusent vers le haut pour précipiter sous forme d'oxyhydroxydes près de l'interface eau/sédiment où le potentiel redox est plus élevé (Sorensen et Jorgensen 1987; Fortin *et al.*, 1993). Dans certains cas, le recyclage du Mn par cette réoxydation à l'interface représente la source principale des oxyhydroxydes de Mn servant à la minéralisation de la matière organique (C. Rabouille et J.F. Gaillard, 1991). Etant donné que l'oxydation du Mn est lente (Stumm et Morgan 1981), une partie du Mn^{2+} peut s'échapper vers la colonne d'eau (Evans *et al.*, 1977; Morris *et al.*, 1978), précipite et se dépose plus loin (Pedersen et Price, 1982; Williamson *et al.*, 1994). Par contre, la diffusion du Fe vers la colonne d'eau dépend des conditions redox à l'interface eaux/sédiments (Sundby *et al.*, 1986; Sholkovitz *et al.*, 1992) et précipite rapidement dans la zone oxygène. Le Fe et le Mn sont donc très sensibles aux variations des conditions physico-chimiques dans les sédiments et dans la colonne d'eau. Dans les estuaires, ces changements sont particulièrement fréquentes, dus aux jeux des marées et aux variations des débits fluviaux. Ce qui exerce une influence de court terme (heures-jours) à moyen terme (saisons) sur la réactivité géochimique de nombreux constituants (Morris *et al.*, 1982a,b).

Par ailleurs, si la diminution des concentrations du Mn dissous reflète un gradient actif sous la zone de réduction du Mn, une diffusion de celui-ci en profondeur du sédiment doit avoir lieu (Williamson *et al.*, 1994). Pour maintenir ce gradient, le Mn précipite généralement sous forme de rhodochrosite $MnCO_3$ (Gerringa 1991), ou bien coprécipite avec les carbonates de calcium pour former une solution solide sous forme de $Mn_xCa_{(1-x)}CO_3$ (Pedersen et Price, 1982; Boughriet *et al.*, 1995). En effet, sous les conditions anaérobiques le maximum du Mn dissous des eaux interstitielles des sédiments est typiquement limité par la précipitation des carbonates de Mn, et même par

les sulfures de Mn dans certaines conditions anoxiques extrêmes. La phase carbonaté du Mn a été, en effet, identifiée dans des sédiments anaérobiques lacustres (Shterenberg *et al.*, 1966; Callender, 1973 in Pedersen et Price, 1982) et marines (Zen, 1959; Manheim, 1961, in Pedersen et Price, 1982).

Par contre, les conditions thermodynamiques de la précipitation de la sidérite sont très restreintes, alors, le Fe précipite plus facilement sous forme de sulfures dans le milieu marin et estuarien (Berner 1971).

1.3.3. Carbonates.

Les sédiments estuariens sont généralement riches en matière organique d'origine continentale, estuarienne et marine. En effet, les apports continentaux chargés en matière organique sont en grande partie piégés dans les estuaires (Wollast, 1988). D'autre part, les estuaires et les côtes adjacentes sont connus pour leur grandes productivité. Une fraction importante de cette matière organique produite dans la colonne d'eau aboutit dans le sédiment à cause des faibles profondeurs qui caractérisent ces environnements (Wollast, 1991). Cette matière organique très réactive subit une forte dégradation dans le sédiment (Middelberg et Nieuwenhuize 1998).

Par ailleurs, vu que la colonne d'eau est sursaturée en CaCO₃, tous les carbonates de calcium produit dans la colonne d'eau, ou issus des suspensions continentales se déposent dans l'estuaire ou bien sont entraînés vers la zone côtière.

La diagénèse précoce des carbonates de calcium dépend largement de l'état d'oxydation des sédiments. Sous les conditions aérobiques, la respiration de la matière organique peut être décrite simplement par:



Cette respiration a lieu dans les dépôts sableux riches en oxygène et pauvres en matière organique (facteur limitant), comme elle peut avoir lieu à l'interface eau/sédiment dans le cas des dépôts vaseux.

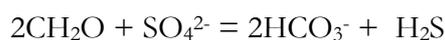
Dans ces conditions, les eaux interstitielles deviennent rapidement sous-saturées en carbonates de calcium à causes des rajouts d'acide carbonique dans la solution (Wollast et Vanderborght, 1994). Par conséquent, cet acide carbonique produit par la respiration de la matière organique est essentiellement utilisé pour dissoudre, préférentiellement, la calcite magnésienne bien présentes dans ces sédiments et plus soluble que la calcite pure (Moulin *et al.*, 1985). Cette réaction de dissolution peut s'écrire:



Dans la figure (1.15), Wollast et Vanderborght (1994), montrent l'évolution des espèces carbonatées quand la respiration aérobie a lieu dans les sédiments. La dissolution des carbonates de calcium peuvent être accompagnée d'une mobilisation des métaux traces qui leurs sont éventuellement associés.

Figure 1.15. Evolution des espèces du carbone inorganique dissous, du pH et du degré de saturation de la calcite et de l'aragonite en fonction du degré de dégradation de la matière organique dans les conditions oxygénées, (Wollast et Vanderborght, 1994.)

Par contre, dans les conditions anaérobiques, les processus qui ont lieu sont très différents, sinon opposés, à ceux présents dans les conditions oxygénées (Moulin *et al.*, 1985). En effet, la matière organique est principalement dégradée par les bactéries sulfatoréductrices suivant l'équation:



Il est clair, d'après cette équation, que la réaction d'oxydation de la matière organique par sulfatoréduction est accompagnée d'une forte augmentation de l'alcalinité des eaux interstitielles. Dans ces conditions, le milieu devient rapidement fort sursaturé en carbonates (figure 1.16), qui peut même donner lieu à une précipitation de la calcite et de la l'aragonite (Wollast, 1990).

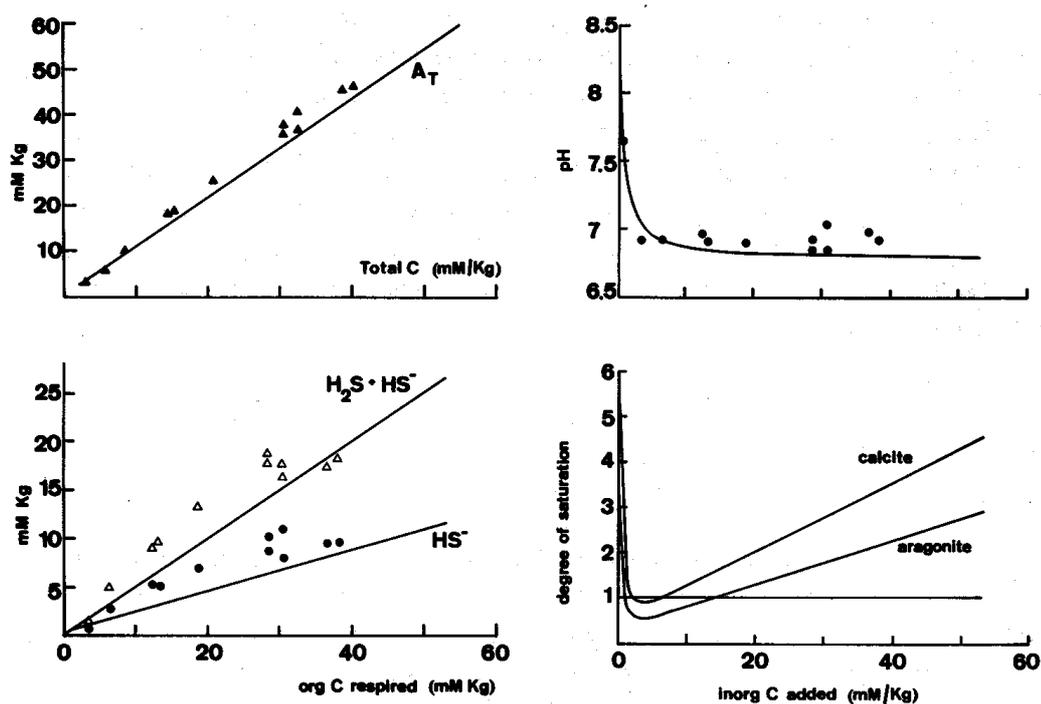


Figure 1.16. Modifications de la composition des eaux interstitielles des sédiments dues à la dégradation de la matière organique par la sulfatoréduction dans les conditions anaérobiques. Les lignes correspondent au modèle, les points sont des observations de sédiments du Mangrove Lake (Bermuda). (Wollast, 1990).

1.3.4. Sulfures.

Dans la zone de réduction des sulfates, les sulfures dissous libérés par la sulfatoréduction réagissent avec le Fe ferreux issu généralement de la réduction des oxydes de Fe (Canfield, 1989). Les principales phases minérales produites

par ces réactions sont des sulfures métastables comme la mackinawite (Fe_{1+x}S) et la greigite (Fe_3S_4) qui se transforment progressivement avec la diagénèse en pyrite (FeS_2) très stable (Berner, 1971; Raiswell et Canfield, 1998).

La formation diagénétique des sulfures est stimulée par les bactéries sulfatoréductrices (Donald et Southam, 1999). Par contre, le taux de conversion des monosulfures volatils (métastables) en pyrite est apparemment contrôlé par la disponibilité des oxydants et du temps d'enfouissement (Middelburg, 1991).

La quantité et la réactivité de la matière organique et du Fe dans le sédiment, ainsi que la disponibilité des sulfates dissous dans les eaux interstitielles, sont les principaux facteurs contrôlant la formation des sulfures de Fe (Berner, 1971). Probablement, le facteur limitant le plus important est la concentration de la matière organique métabolisable (Berner, 1971). En effet, tous les sédiments marins et estuariens sont assez riches en Fe réactif et les sulfates dissous y sont abondants. C'est ainsi, que la formation des sulfures de Fe dans les estuaires est fréquente dans les vases riches en matière organique, contrairement aux sables qui sont généralement moins riches (Baeyens, *et al.*, 1991; Williamson *et al.*, 1994).

Il faut noter, par ailleurs, que l'enfouissement des sulfures de fer joue un rôle très important dans la fixation du Fe, des sulfures et de nombreux métaux traces adsorbés (Huerta-Diaz et Morse, 1992; Morse et Arakaki, 1993; Morse, 1994). Cependant, la transformation des monosulfures en pyrites durant la diagénèse précoce, peut libérer les métaux traces associés à ces monosulfures (Elderfield *et al.*, 1979). D'autre part, la mobilisation des métaux peut avoir lieu, également, lors des réactions d'oxydations des sulfures suite à la resuspension des sédiments (Morse, 1994; Saulnier et Mucci, 1999), ou bien aux phénomènes de bioturbations.

1.4. But de la présente étude

Comme la plupart des estuaires, l'estuaire de l'Escaut est une zone très dynamique où des processus physico-chimiques très complexes ont lieu: circulation des eaux et des sels, floculation, sédimentation, précipitation...etc. Ces processus contribuent, directement ou indirectement, à l'élimination des polluants dissous et particulaires de la colonne d'eau, empêchant ainsi leur transfert vers la mer.

Dans l'environnement estuarien, la sédimentation est le processus le plus efficace pour l'élimination de la matière particulaire et les métaux traces associés (Bewers et Yeats, 1989). Toutefois, cette élimination n'est pas toujours définitive, puisque le sédiment estuarien subit des resuspensions régulières par les mouvements de la marée, et des resuspensions occasionnelles pendant les grandes crues et le dragage (Tramontano et Bohlen, 1984; Balls, 1990). L'amélioration des conditions d'oxygène dissous dans la colonne d'eau peut aussi jouer un rôle important dans la mobilisation des métaux traces piégés par les sédiments anaérobiques présents dans l'estuaire. Par conséquent, le sédiment peut constituer une véritable source de pollution pour la colonne d'eau estuarienne et pour les côtes adjacentes (Salomons et al., 1987; Santschi et al., 1990; Zwolsman, 1999).

De point de vue diagénétique, la distribution des métaux traces entre la phase dissoute et la phase particulaire est fortement influencée par les différentes transformations biogéochimiques que subit le sédiment. Ainsi, une fraction importante de ces métaux sont instables et peuvent devenir biodisponibles (Loring, 1981; Luoma et Bryan, 1982; Tessier et al., 1984; Luoma, 1989). La préservation de la matière organique, la précipitation des carbonates et des sulfures, qui sont favorisées dans les conditions anaérobiques, jouent un rôle important dans la fixation des métaux traces par le sédiment. Par contre, le passage de celui-ci vers des conditions plus oxygénées risque de mobiliser de

fortes quantités de ces métaux vers la colonne d'eau par minéralisation plus intense de la matière organique, par oxydation des sulfures et par dissolution des carbonates de calcium.

A la lumière de ces considérations, l'objectif de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension du comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut. Nous allons examiner, à cette fin, la distribution et les propriétés des éléments majeurs et mineurs dans l'ensemble des sédiments. Ensuite, nous allons montrer l'effet de la granulométrie sur la distribution des métaux traces et discuter les méthodes de normalisation les plus utilisées, pour choisir celle qui convient le plus aux sédiments de l'Escaut. Enfin, nous allons étudier la réactivité, la "mobilité" et la spéciation géochimique des métaux traces particulières qui nous aidera à mieux comprendre l'évolution longitudinale et historique de la pollution métallique des sédiments.

Les prélèvements des échantillons et les méthodes analytiques sont reportés dans le *chapitre 2*, alors que les distributions et les propriétés géochimiques des éléments majeurs et des métaux traces sont présentés et interprétés dans le *chapitre 3*. A la fin de ce chapitre un traitement statistique des données, par l'analyse factorielle en composantes principales, permettra de dégager les facteurs géochimiques fondamentaux qui sont responsables des variations de la composition chimique des sédiments.

La répartition des éléments majeurs dans l'ensemble des sédiments estuariens est déterminée, d'abord pour localiser les zones d'accumulation préférentielle des sédiments fins et des sédiments grossiers, le long de l'estuaire et ensuite, pour essayer de préciser l'origine des dépôts. La distribution des métaux traces dans les sédiments permet de localiser les zones d'accumulation préférentielle des polluants dans l'estuaire.

Par ailleurs, l'affinité des métaux traces aux éléments fins est due en grande partie à la différence de composition chimique entre les vases qui sont constituées essentiellement de matière organique, d'argiles et d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn et les sables formés principalement de quartz et de carbonates de calcium. De plus, la surface spécifique qui est très élevée dans les vases, constitue un paramètre important dans leur enrichissement en métaux traces. Il faut noter que la surface spécifique joue un rôle important dans le transfert des métaux traces entre la phase dissoute et la phase particulaire grâce au phénomène d'adsorption/désorption. D'où l'intérêt d'examiner l'effet granulométrique sur la distribution des éléments majeurs et mineurs dans les sédiments. Cette distribution permettra de discuter dans le *chapitre 4*, les méthodes de normalisation de l'effet granulométrique les plus utilisées, en vue de choisir la méthode la plus appropriée dans le cas des sédiments estuariens de l'Escaut.

Enfin, les métaux traces peuvent exister, dans le milieu naturel sous forme, dissoute ou particulaire. Les métaux dissous sont, en générale, biologiquement disponibles. S'ils sont adsorbés ou précipités leur toxicité diminue. Mais il faut noter, que la répartition des métaux traces entre la phase dissoute et la phase particulaire dépend des conditions physico-chimiques du milieu. Ainsi, le métal particulaire, peut se transformer et devenir dissous et toxique. L'étude de la spéciation des métaux traces qui sera discutée dans le *chapitre 5* est essentiel pour comprendre l'histoire, la répartition actuelle et le devenir de ces métaux dans l'estuaire de l'Escaut. Cette étude nous permettra d'évaluer le degré de disponibilité des métaux traces pour les organismes vivants et pour les processus diagénétiques, d'estimer la toxicité et de comprendre le comportement biogéochimique des métaux traces dans le milieu estuarien. Ainsi, On peut expliquer, dans le *chapitre 6*, l'évolution longitudinale et historique de la pollution métallique.

Chapitre 2

Prélèvement et méthodes analytiques

2.1. Echantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé dans l'estuaire de l'Escaut en août 1994 à bord du bateau de recherche Luctor. Les points de prélèvements sont présentés sur des cartes marines. Pour chaque point, nous avons calculé la distance à l'embouchure, et noté les caractéristiques macroscopiques des sédiments (tableau 2.1). L'échantillonnage était plus dense dans la partie amont de l'Escaut où la pollution est la plus importante. Le prélèvement des échantillons de sédiments est réalisé par grappin Van Veen (Bouma, 1969 in Loring et Rantala, 1992) sur une couche de surface d'environ 15 cm de profondeur. A chaque station, nous avons prélevé, ainsi, environ deux kilogrammes de sédiments soigneusement mélangés afin d'obtenir un échantillon représentatif de la composition moyenne du sédiment à cette station. Dans certaines stations, nous avons également réalisé des carottages par Box Correr et par Multicorrer pour voir la variation de la composition chimique des sédiments en profondeur.

Un piège à sédiments situé à Hemiksem sera également récolté. Le piège à sédiments se présente sous forme de cylindre en PVC de 10 cm de diamètre et de 30 cm de haut. Il est fermés par un couvercle collé et comporte un pot de récolte vissé à la partie inférieure. Le piège se remplit au travers d'un siphon qui ne s'amorce que lorsque l'eau le recouvre entièrement. Les particules sédimentent durant la marée montante et la marée descendante et elles se elles

se déposent dans le pot de récolte. Le volume d'eau de mer échantillonné à chaque marée est de 1.1 litre.

Au laboratoire (figure 2.1), une partie de chaque échantillon de sédiments est finement broyée afin de réduire l'hétérogénéité éventuelles des sédiments, d'autant plus que les sédiments estuariens en général, et ceux de l'estuaire de l'Escaut en particulier, sont formés d'un mélange de sables de toutes dimensions et de vases très complexes (Wartel, 1977). A cet effet, nous avons prélevé environ 100 g du sédiment de chaque sachet. L'échantillon est séché pendant une nuit à 80°C et broyé à l'aide d'un broyeur planétaire (jusqu'à 10 µm). La poudre est ensuite conservée dans des capsules étanches, pour servir aux différentes analyses.

Les carottes du Boxe Correr et du Multicorrer sont immédiatement hermétiquement fermées et surgelées à -20 °C sur le bateau, afin de réduire au maximum les activités biogéochimiques qui peuvent éventuellement avoir lieu dans le sédiment. Ces carottes seront par la suite découpées en tranches de 0.5 cm pour les premières centimètres de surface et de 1 cm en profondeur sous une atmosphère azotée afin d'empêcher l'oxydation de certaines phases sédimentaires, notamment des sulfures.

2.2. Elutriation.

Pour mettre en évidence la distribution des métaux traces dans les particules fines des sédiments, nous avons sélectionné la fraction < 63 µm par tamisage sec afin d'empêcher la mobilisation des métaux traces par le tamisage humide. La fraction < 63µm sera à son tour fractionnée en 5 gammes granulométriques suivantes: 63-32µm, 32-16µm, 16-8µm, 8-4µm et < 4 µm.

Vu que la séparation de ces différentes fractions par tamisage est inefficace, nous avons utilisé la technique d'élutriation (Lahogue P., 1984). Le dispositif expérimental de cette technique est simple de conception et il est facile à

réaliser dans les ateliers des laboratoires. La méthode est basée sur l'application de la loi de Stokes qui définit la vitesse de sédimentation (v) d'un grain sphérique de diamètre (d) et de densité (ρ_s), dans un liquide de densité (ρ_l) et de viscosité (η):

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_l)gd^2}{18\eta}$$

Avec: $\rho_s = 2.5$ (g/cm³), $\rho_l = 1$ (g/cm³), $\eta = 0.01$ (cm sec/g)

Ech	Distance km	Profondeur m	Caractéristiques macroscopiques
14	-3	17,5	Sable coquillé
13	1	22,8	Fond dur à coquillage
15	2	11,4	Sable coquillé
16	6	14,4	Sable très fin
17	8	15,6	Sable moyen à fin avec debris de coquilles
12	11	7,5	Sable moyen
11	12	10,2	Sable très fin
10	15	12	Argile et sable très fin
18	16	10	Sable moyen
9	17	15	Sable et intercalations argileuses
8	19	14	Boue bicouche
7	22	10,5	Sable fin
6	26	13,5	Sable fin
5	29	15	Sable fin
4	30	12,5	Sable fin
3	32	14	Sable moyen
2	35	16	Sable et débris de coquille
1	36	22	Sable et coquillage
57	40	7	Sable
56	41	7,6	Sable à pelites
55	46	6,8	Sable
54	47	5,9	Sable
53	49		Sable
52	50	7,6	Sable très fin
51	51	8,5	Sable très fin
50	54	8,3	Sable à argile et tourbe
48	55	5,5	Sable et tourbe à la base
49	56	4,3	Sable moyen à grossier
45	57	9,7	Sable à pelites
45b	57	9,7	Sable à pelites
45a	57	9,7	Pelites
47	59	5,8	Sable à pelites
46	60	6,7	Sable moyen à grossier
44	61	13,9	Sable très fin et coquilles
43c	62	15,5	Vase de Box Corre de fond
43b	62	15,5	Vase de Box Correr de surface
43a	62	15,5	Vase de Van Venne
42	63	8,2	sable coquillier
41	66	12,5	Vase moyennement consolidée
40	67	5	Sable fin
39	70	6,5	Vase bicouche
38	71	4,5	Vase bicouche
37	73	6,5	Sable à granulométrie très hétérogène
36	74	7,2	Vase bicouche
35	75	6,7	Sable
34	78	7,5	Vase très boueuse
33	80	6,8	Boue et bryozoaires
32	83	7,6	Sable et coquilles
19	84	11,7	Sable
31	85	13	Boue
30	87	7,4	Sable très fin
29	89		Argiles relativement consolidées
27	90	8,7	Sable moyen
26	92	4,7	Sable avec coquilles et branches
25	95	7,9	Boue
24	99		Sable moyen
22	100		Sable moyen
21	101		Sable grossier
20	102	5,6	Sable grossier noirâtre

Tableau 2.1. Situations est caractéristiques macroscopiques des échantillons de sédiments de l'Escaut prélevés pendant la campagne 1994 a bord du Luctor.

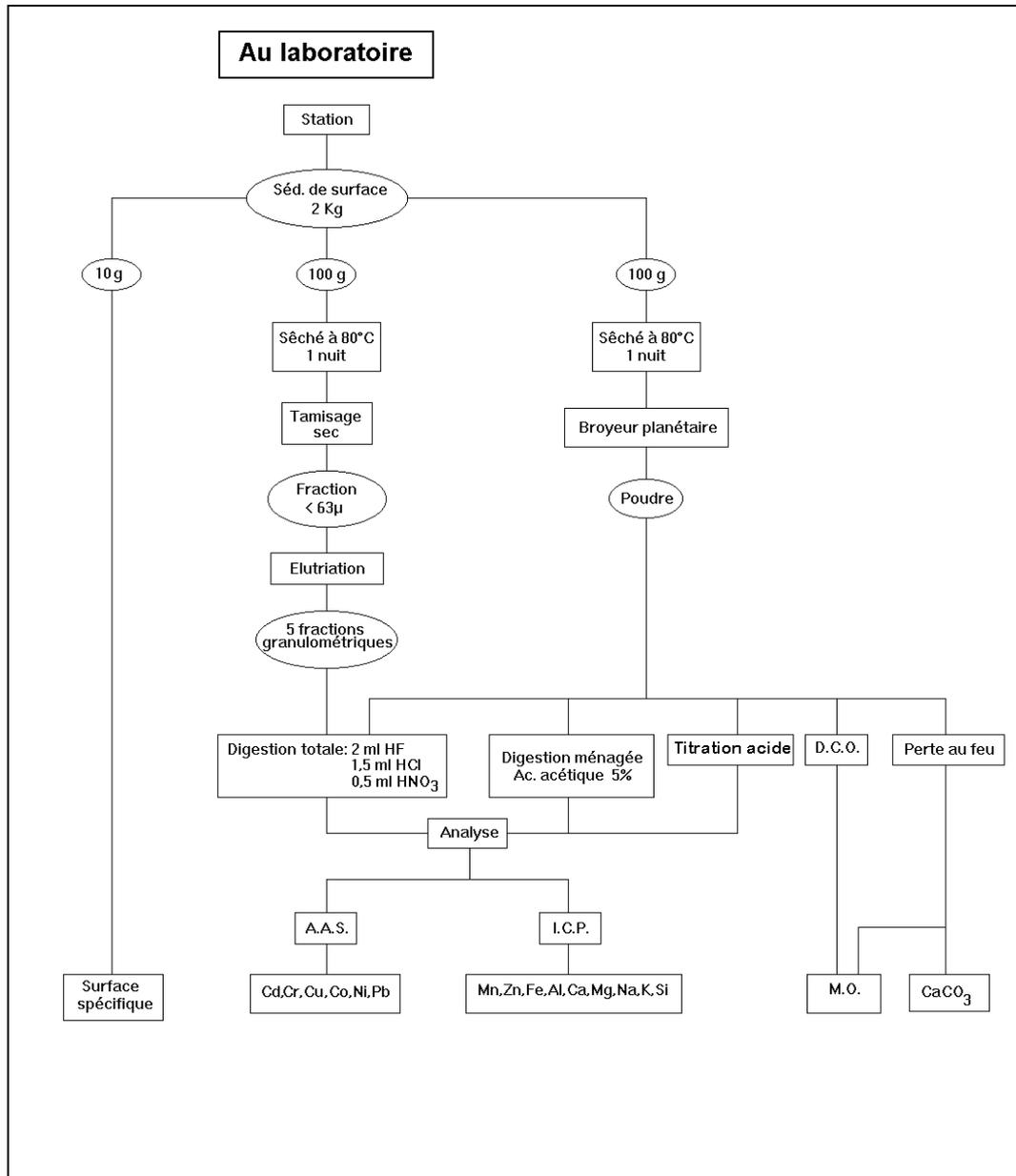


Figure 2.1. Scénario expérimental des expériences au laboratoire

La technique consiste à classer les particules en faisant varier le diamètre d'une colonne de décantation pour un débit donné. La fraction $< 63 \mu\text{m}$ issue du sédiment brut par tamisage sec sera passée aux ultrasons pour la maintenir en suspension. Cette matière en suspension est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique et acheminée dans une série de colonnes de décantation qui correspondent aux fractions granulométriques désirées en appliquant la formule suivante:

$$V = \frac{Q}{S}$$

Avec:

V : Vitesse d'écoulement du liquide

Q : débit liquide

S : section de la colonne de décantation

Il suffit d'ajuster le débit d'eau aux diamètres des colonnes et aux fractions granulométriques désirées. Si la vitesse du liquide est plus faible que la vitesse de sédimentation du grain, celui-ci tombe au fond, sinon le grain continue son évolution vers la colonne de décantation suivante caractérisée par un diamètre plus grand et donc par une vitesse plus faible du courant.

2.3. Mise en solution des sédiments

Les sédiments de surface ont subi deux types de digestion: une digestion totale pour déterminer les concentrations totales des éléments majeurs et des métaux traces, et une digestion ménagée pour déterminer les fractions réactives de ces éléments. Les fractions granulométriques des sédiments et les différentes

tranches correspondant aux différentes profondeurs des carottes ont subi seulement une digestion totale.

Digestion totale. La technique de digestion totale envisagée est développée à partir de la littérature (Kingston et Jassie, 1988; Loring et Rantala, 1992). Cette méthode consiste à peser entre 50 et 100 mg de sédiment broyé préalablement séché à 110 °C durant 1 heure. Les échantillons sont introduits dans des bombes en Téflon Parr 4781 - 23 ml, et recouverts de 2 ml de HF *suprapur* (Merck, réf: 100335) et de 2 ml d'eau régale (HNO₃ *suprapur* - Merck, réf: 100441; HCl *suprapur* - Merck, réf: 100318). Cinq bombes de ce type sont alors introduites dans un four à micro-ondes Philips AVM611AT4811 et chauffées selon le programme thermique suivant:

1 X Puissance 1 (100 Watt) pendant 3 minutes puis repos 10 minutes

3 X Puissance 2 (150 Watt) pendant 3 minutes puis repos 10 minutes

1 X Puissance 3 (200 Watt) pendant 3 minutes puis laisser refroidir une heure.

Le contenu de la bombe est alors transvasé dans un matras en plastique de 25 ml et additionné de 0,62 g de H₃BO₃ destiné à neutraliser l'acide fluorhydrique par complexation, et enfin mis au trait avant dosage.

Les éléments majeurs sont alors analysés par spectrométrie d'émission ou d'absorption de flamme ou en émission par plasma à couplage inductif. La plupart des éléments traces sont quant à eux dosés par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Les blanc consistent en eau *Millipore* additionnée de la solution de digestion (HF, HNO₃ et HCl) pour se rapprocher de la matrice des échantillons.

Digestion ménagée. C'est une technique qui permet de dissoudre la fraction mobile des métaux lourds présents dans les sédiments. Cette fraction faiblement liée est donc très réactive et peut donc devenir biologiquement

disponible. La digestion ménagée permet de mieux évaluer le risque de toxicité des métaux, dans un système aquatique.

Plusieurs méthodes ont été suggérées dans la littérature, utilisant des acides faibles, tels que l'acide acétique. Les produits de la dissolution diffèrent cependant suivant la concentration de l'acide, le rapport de la masse du sédiment au volume de l'acide et la durée de l'attaque.

A la recherche d'une méthode reproductible et pratique, Wollast *et al.*, (1985) ont démontré que le rapport masse du sédiment/volume de l'acide, ainsi que la durée de l'attaque n'ont pas beaucoup d'influence sur les résultats de dissolution. Par contre, la température a un effet très important. Ils ont proposé la dissolution de 1 g de sédiment dans 50 ml d'acide acétique (5%), porté à ébullition pendant 15 mn. La solution est ensuite filtrée sur un filtre de 0.45 μm . C'est la méthode à laquelle ces auteurs ont abouti, et que nous avons utilisée dans ce travail.

Cette technique devrait libérer toute la fraction métallique fraîchement précipitée dont la fraction métallique d'origine anthropogénique présente dans le sédiment.

2.4. Titration acide

Le principe de la méthode consiste à attaquer les sédiments avec de l'acide chlorhydrique 1N à des volumes croissants 25, 50, 100, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 1000 et 1500 μl tout en mesurant, successivement, le pH et la concentration des différents éléments libérés, des solutions correspondantes. L'analyse des éléments majeurs permet de déterminer les phases minéralogiques qui sont attaquées par l'acide, tandis que l'analyse des éléments mineurs a pour objectif d'étudier la mobilité et la spéciation des métaux traces dans les sédiments. La méthode de la titration acide nécessite une digestion

totale des échantillons pour déterminer les concentrations totales des éléments majeurs et des métaux traces.

Cette méthode a été appliquée sur 5 échantillons de sédiments répartis le long de l'estuaire de l'Escaut. Ces échantillons correspondent respectivement à Hemiksem, Linkeroever, Doel, Bath et Terneuzen. Un piège à sédiment situé à Hemiksem a été également envisagé.

La titration proprement dite comporte 5 étapes:

Préparation des suspensions. Une suspension mère de 8 g/l est préparée pour chaque échantillon en dispersant 4 g du sédiment broyé ($<10\mu\text{m}$) dans 500 ml d'eau milli-Q, transvasés dans un bidon d'un litre en polyéthylène, préalablement décontaminé, puis placés sur un banc d'agitation « Edmund Buhler Swip » pendant une heure.

Répartition des suspensions et titration. La suspension mère est subdivisée en 13 volumes de 20 ml en moyenne dans des flacons à scintillation décontaminés. Avant chaque transvasement, la suspension mère doit être bien homogénéisée.

Le flacon à scintillation est pesé à vide et avec la suspension, pour calculer exactement le poids de celle-ci. A partir du poids et de la densité on peut aisément calculer, avec précision, le volume de chaque suspension.

A ces 13 suspensions, on rajoute respectivement un volume d'acide chlorhydrique 1 N dans l'ordre suivant: 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 1000 et 1500 μl . Ces suspensions acidifiées et une suspension sans rajout d'acide (blanc) sont ensuite placés sur un banc d'agitation pendant $15 \pm 1\text{h}$. Le choix de la durée est déterminée par une cinétique d'extraction qui montre que le maximum de relargage des éléments est atteint après 10h d'agitation des suspensions acidifiées.

Détermination de la densité de suspensions. On prélève à l'aide d'une pipette 10 fois 1 ml de chaque suspension et on les pèse. La moyenne est ensuite calculée à partir des dix mesures pour déterminer le poids de 1 ml de suspension. Connaissant ainsi la densité commune et les poids respectifs des 13 suspensions, on peut calculer leurs volumes exacts.

Filtration. Au bout de 15 heures de contact, 10 ml de chacune des 13 suspensions seront filtrés sur des filtres 'Sartorius' en nitrate de cellulose décontaminés, de 0.2 μm de porosité, pour servir aux analyses des éléments majeurs et des métaux traces. Le reste des suspensions servira aux mesures des pH correspondant à chaque volume d'acide ajouté.

Acidification. Les solutions obtenues par filtration sont acidifiées jusqu'à un pH égal à 1, par HNO_3 65 %, afin d'éviter l'adsorption des métaux traces sur les parois.

2.5. Techniques analytiques

Parmi toutes les techniques actuellement disponibles pour le dosage des ions métalliques, les spectrométries d'absorption et d'émission atomique sont certainement parmi les plus utilisées. En effet, leur rapidité, leur sensibilité et leurs possibilités d'usage en routine font qu'elles conviennent fort bien à l'analyse systématique d'un grand nombre d'échantillons.

Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (GFAAS). Grâce à sa sensibilité et sa précision, cette technique a servi pour l'analyse des métaux traces: Cd, Pb, Cu, Cr, Ni et Co. Son principe est le suivant: une fois l'atomisation effectuée, les électrons valentiels sont en mesure d'interagir avec un rayonnement lumineux incident. Le passage, au travers de ce nuage atomique, d'une raie de résonance dont la longueur d'onde est caractéristique d'une transition électronique de l'analyte, se fera au détriment de l'intensité lumineuse de ce rayonnement. Cette absorption étant proportionnelle à la

population atomique rencontrée, une analyse quantitative devient possible. Dans la pratique, on exploitera la relation existant entre la quantité de lumière absorbée et la concentration de l'analyte présent. L'atomisation quant à elle est réalisée via un four en carbone graphite; le chauffage de la surface sur laquelle a été déposée l'échantillon s'effectue de manière électrothermique par simple effet Joule.

L'ensemble des mesures réalisées au cours de ce travail furent effectuées sur un appareil de marque VARIAN SpectrAA-300 avec correction par effet Zeeman équipé d'un atomiseur GTA-96 et muni d'un passeur automatique d'échantillons. Les programmes utilisés ont été mis au point après une étude systématique de la littérature, compilée par Hoenig et Kersabiec (1989), et après d'importantes adaptations (Pocaut, 1997). La droite d'étalonnage est automatiquement calculée par le spectromètre à partir de trois valeurs d'absorbances mesurées pour des étalons donnés. Il suffit alors de s'assurer que l'échantillon se situe bien dans le domaine des concentrations de la droite. L'agressivité du milieu nécessite des recalibrations fréquentes destinées à tenir compte notamment de l'usure rapide de la surface d'atomisation. L'eau Millipore est utilisée comme blanc pour détecter d'éventuelles contaminations au niveau de l'appareil.

La mise en œuvre des programmes électrothermiques, a nécessité l'utilisation de modificateurs (Pt, Pd, Mg) destinés à faciliter le départ de la matrice ou à retarder celui de l'analyte de la surface d'atomisation. Le tableau 2.2. résume les conditions analytiques utilisées pour le dosage des ions métalliques en solution. Les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale (environ 2000°C/s), et le flux gazeux (Argon) sont toujours stoppés durant l'étape de lecture.

Spectrométrie d'émission par plasma à couplage inductif (ICP). Cette technique est très pratique pour l'analyse des éléments majeurs: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn et Zn. Lors de l'atomisation d'une solution, les constituants de l'échantillon sont décomposés et convertis en particules gazeuses élémentaires. Au cours de ce processus, une fraction des électrons valentiels des atomes formés sont excités. Lors du retour de ces électrons à leur état fondamental, on assiste à l'émission d'une radiation électromagnétique. Celle-ci, d'une longueur d'onde caractéristique de l'élément, sera sélectionnée et utilisée pour l'analyse. Le spectromètre utilisé est un Perkin-Elmer ICP 6000 séquentiel.

L'exactitude de toutes ces techniques a été vérifiée par l'utilisation de matériaux de référence certifiés et par des participations fréquentes de notre laboratoire à des exercices d'intercomparaison au niveau européen. Pour plus de détails, voire H. Paucot (1997).

Paramètres	Eléments									
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Longueur d'onde (nm)	309,3	228,8	240,7	357,9	324,7	248,3	403,1	232,0	217,0	213,9
Largeur de fente (nm)	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,2	0,2	0,2	1,0	1,0
Surface d'atomisation	Plateforme	Plateforme	Tube	Tube	Tube	Tube	Plateforme	Tube	Plateforme	Plateforme
Séchage (°C)										
Depuis	110	110	50	50	50	50	110	50	110	110
Jusqu'à	300	300	170	170	150	170	400	170	280	300
Montée (sec)	80	70	60	60	50	85	80	60	60	60
Carbonisation										
Température (°C)	1400	500	600	800	950	1200	1500	900	600	300
Rampe (sec)	5	5	5	10	5	10	5	10	5	5
Durée (sec)	40	20	10	10	20	30	20	20	20	20
Refroidissement à 100°C	Oui	Non	Oui	Oui	Non	Non	Oui	Oui	Non	Non
Atomisation										
Température (°C)	2700	2400	2600	2500	2400	2500	2700	2600	2600	2600
Durée (sec)	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5	3,0	3,0	2,0	2,0
Modificateur	Néant	PO ₄ /Mg	Néant	Néant	Pd/Mg	Mg	Pt	Pd/Mg	Pd/Mg	Mg

Tableau 2.2. Conditions analytiques utilisées pour le dosage des éléments métalliques des sédiments après digestion, par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (*Varian Spectr-AA 300 Zeeman*). Dans l'ensemble des cas, les mesures sont réalisées par intégration de la surface du pic d'atomisation, et la rampe de montée en température de l'atomisation est exécutée à puissance maximale, et les flux gazeux sont stoppés durant l'étape d'atomisation (Poucaut, 1996)

Carbone organique, inorganique et l'Azote (CNS). La méthode d'analyse est basée sur une carbonisation instantanée (à 1020°C) de la matière particulaire dans un analyseur Fisons NA 2000 Nprotein de quelques mg d'échantillon, laquelle volatilise tous les composés organiques et inorganiques. Les gaz émis sont alors envoyés dans une colonne chromatographique destinée entre autre à éliminer les substances interférentes. Le dioxyde de carbone et l'azote ainsi formés sont alors détectés par conductivité thermique ce qui génère un signal électrique proportionnel à la quantité de gaz émis.

La répétition de cette mesure sur un échantillon préalablement décarbonaté par des vapeurs d'HCl permet de mettre spécifiquement en évidence le carbone organique. La différence entre le carbone total et le carbone organique donne la mesure de la fraction inorganique.

Perte au Feu. La perte au feu à 550 °C est la diminution en poids que subit un échantillon lorsqu'il est calciné pendant 4 h à 550 °C après avoir été séché pendant 1 h à 110 °C, (Pour plus de détails voir K. Dotansi, 1995). En général, il est admis que cette perte en poids correspond essentiellement à la matière organique contenue dans l'échantillon. Le pourcentage de matière organique dans le sédiment peut être converti en pourcentage de carbone organique s'il est accepté que la formule chimique de la matière organique est CH₂O. Il faut cependant noter que les argiles et les hydroxydes de fer Fe(OH)₃ se déshydratent aussi à cette température, mais la contribution de cette réaction à la perte de poids est faible. Cette mesure fournit en fait une bonne indication de la fraction fine du sédiment.

La perte en poids d'un échantillon de sédiment, entre 550°C et 1000°C, est considérée comme la teneur en CO₂ dégagé lors de la calcination des carbonates de calcium. Cette teneur, convertie en CaCO₃, est dite perte au feu à 1000°C.

La perte au feu est réalisée sur des échantillons de sédiments broyés et séchés à 80 °C pendant une nuit (étuve Heraeus instruments). Ces échantillons sont pesés avec précision (Sartorius RC 210S), avant et après être calcinés à 550 °C pendant 4 heures.

Pour déterminer leurs teneurs en carbonates de calcium, ces mêmes échantillons (calcinés à 550 °C) sont remis au four pour être calcinés à 1000 °C.

Demande Chimique en Oxygène: (DCO). Par cette méthode la quantité de matière organique contenue dans le sédiment est évaluée par la quantité d'oxygène nécessaire à son oxydation. Le principe est une oxydation de la matière organique par le bichromate de potassium en milieu sulfurique fort. L'oxydation est catalysée par un sel d'argent. Un dosage en retour par un sel ferreux permet de déterminer la quantité de bichromates non consommée, et la matière organique oxydable est calculée en terme d'équivalents oxygène. La demande chimique en oxygène (DCO) peut être convertie en carbone organique particulaire, si l'on considère que la combustion d'une mole de matière organique requiert une mole d'oxygène, et en négligeant les autres composants oxydables, éventuellement présents dans les sédiments.

Surface spécifique. La surface spécifique est un paramètre caractérisant des solides. Elle est définie comme étant l'aire de la surface par unité de poids du solide et est généralement exprimé en m²/kg. La surface spécifique nous renseigne sur la capacité d'adsorption des solides présents et est donc un paramètre beaucoup plus caractérisant que la simple mesure du poids des solides.

Dans notre cas, les mesures de surface spécifique des 57 échantillons de sédiments estuariens de l'Escaut ont été effectuées par le NOVA 1000. Cet appareil utilise la méthode B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) qui est la procédure la plus courante pour déterminer la surface spécifique de matériaux solides. Les détails de calcul de la méthode sont expliqués dans le manuel de l'appareil (Nova 1000).

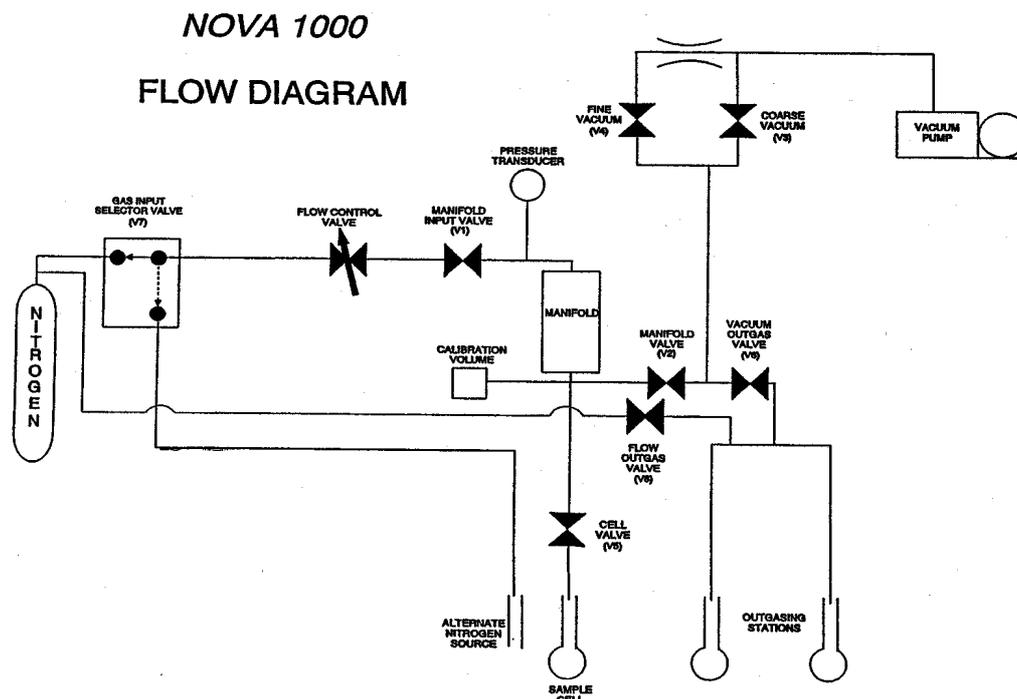


Figure 2.2. Diagramme de flux de l'appareil NOVA 1000.

La procédure utilisée par le NOVA pour doser et obtenir les différents points est la suivante:

De l'azote liquide (-196°C) est introduit dans le manifold (figure 2.2) jusqu'à ce que la pression atteigne la pression limite supérieure (7 mm d'Hg en plus de la pression ciblée¹). La valve de la cellule (figure 2.2) est alors ouverte et l'azote rentre dans la

¹ est la pression relative (p/p_0) utilisée dans l'équation B.E.T. (voir manuel NOVA 1000)

cellule de mesure. Si la pression tombe en-dessous de la pression limite² inférieure, de l'azote est réintroduit dans le manifold et l'opération se répète tant qu'elle dépasse cette limite inférieure. Si ce n'est plus le cas, alors la pression est mesurée toute les 6 secondes, et si elle ne varie pas plus que la tolérance de pression³ définie par l'utilisateur pendant le temps d'équilibre (60 secondes est suffisante en moyenne), alors la donnée est acceptée et validée.

Avant d'effectuer une analyse de la surface spécifique d'un échantillon de sédiment par la méthode B.E.T., il faut d'abord calibrer le volume du manifold (une fois par mois), calibrer la cellule de mesure qui contiendra l'échantillon et définir un protocole de mesure (voir manuel de NOVA 1000). Une fois que tout est fait, la cellule, contenant l'échantillon préalablement pesé, sera mise en place. Il suffit alors de suivre les indications relatives à l'analyse d'échantillons dans le menu de l'appareil.

Analyse minéralogique. Les analyses minéralogiques ont été effectuées par diffraction des rayons X, sur des sédiments estuariens de l'Escaut. Les échantillons sont choisis de sorte à représenter tous les types sédimentaires de l'estuaires: des sables fins, des sables coquillers, des vases fluides, des vases relativement consolidées. Des analyses minéralogiques ont été également effectuées sur différentes fractions granulométriques : <4µm, 4-8µm, 8-16µm, 16-32µm et 32-63µm.

Toutes ces analyses ont été réalisées dans le laboratoire de géochimie et minéralogie appliquée de l'Université Libre de Bruxelles par le professeur A. Bernard.

² les limites de pression constituent une fenêtre de 7 mm au-dessus et en-dessous de la pression ciblée

³ est la gamme de pression (en mm de Hg) défini définie par l'utilisateur dans les limites de laquelle la pression au sein de la cellule doit rester, et ce pendant un temps d'équilibre défini, afin que le point de mesure soit accepter. La gamme de pression peut varier de 0.05 à 2 mm d'Hg.

Chapitre 3

Distribution et propriétés des éléments majeurs et des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut

3.1. Introduction

L'analyse de la composition chimique permet une première approche intéressante pour caractériser la minéralogie d'un sédiment puisqu'elle met en évidence la présence des différents éléments qui la composent. Par ailleurs, dans le cas de l'étude de la distribution et du comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments, les propriétés géochimiques sont plus appropriées pour élucider les origines, les conditions de formation et les associations des métaux. C'est la raison pour laquelle nous avons, tout d'abord, développé nos recherches dans le domaine de la composition chimique des sédiments.

Nous avons, pour cela, analysé la composition chimique de 57 échantillons couvrant divers types de sédiments présents dans l'estuaire (cf. Chapitre 2, tableau 2.1): sables grossiers, moyens, fins, des vases très fluides, plus ou moins consolidées et des argiles compactes.

Nous avons concentré l'étude sur la composition chimique moyenne des sédiments de surface, vu l'homogénéité relative des concentrations des éléments en profondeur des sédiments. En effet, une étude réalisée par F. El ghalbzouri (non publié) sur des carottes montre que les concentrations des différents constituants solides des

sédiments sont assez constantes sur toute la profondeur investiguée (figure: 3.1) et que la composition chimique des sédiments estuariens de l'Escaut sont assez homogènes en profondeur.

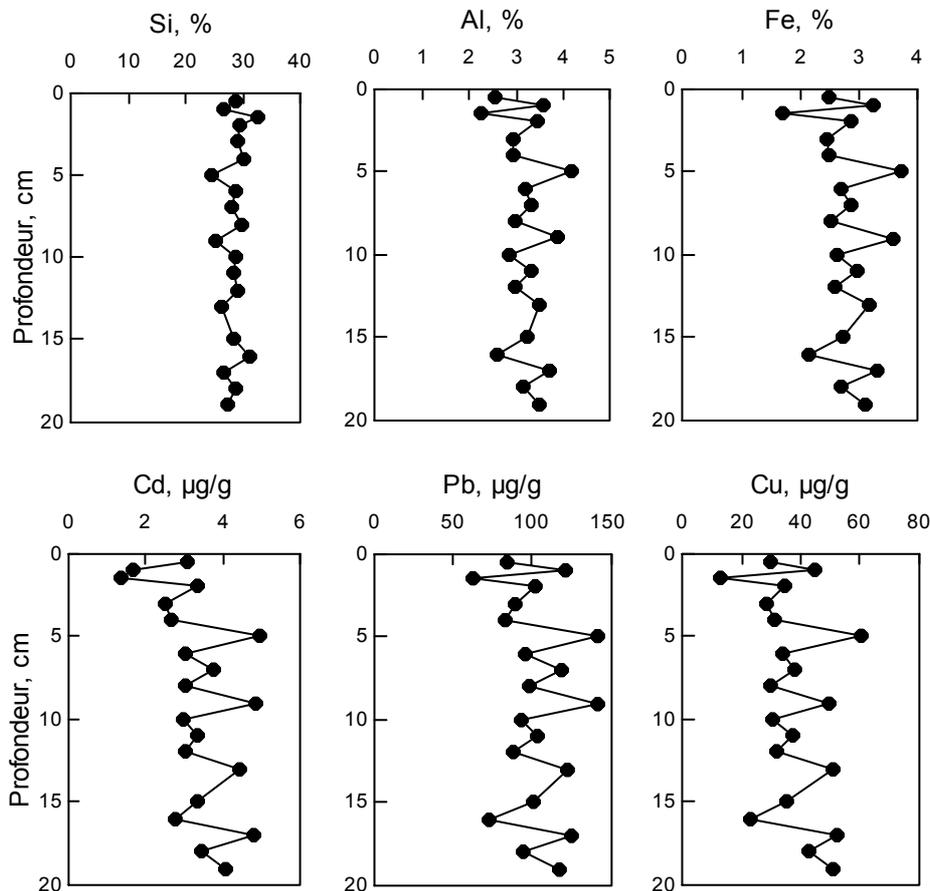


Figure 3.1. Distribution des éléments en profondeur des sédiments estuariens de l'Escaut (F. El ghalbzouri, communication personnelle)

Ces sédiments ont été soumis à des analyses chimiques très complètes afin de déterminer les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, P, matières organiques et pertes au feu) et mineurs (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn et Li). Les éléments majeurs, en général, sont choisis pour montrer le contexte géochimique global dans lequel les métaux traces sont présents dans le sédiment. D'autres part, certains éléments majeurs sont des indicateurs de la matière fine qui fixe les métaux comme

les argiles (Al), les oxyhydroxydes de fer (Fe) et la matière organique. D'autres éléments symbolisent la matière grossière qui est inerte vis-à-vis de la fixation des métaux, comme le quartz (Si) qui joue un rôle de dilution variable des concentrations métalliques.

Vu le grand nombre d'éléments analysés, les résultats feront l'objet d'un traitement statistique par analyse factorielle pour discuter et déterminer les facteurs géochimiques responsables de la distribution des éléments dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

3.2. Résultats

Tous les éléments majeurs y compris la matière organique sont exprimés en % du poids sec total des sédiments et les métaux traces sont exprimés en $\mu\text{g/g}$. L'ensemble des résultats des analyses est regroupé dans l'annexe I.

3.2.1. Distribution des éléments.

Nous allons représenté sous forme de tableaux, les teneurs moyennes de chaque élément dans les sédiments entiers, dans les vases et dans les sables, en montrant également les valeurs minimales et les valeurs maximales rencontrées dans les sédiments estuariens de l'Escaut. La distribution longitudinale de ces éléments sera représentée par des figures montrant leurs concentrations dans les sédiments en fonction de la distance à la mer.

Matière organique. Le tableau 3.1. montre que les teneurs en matière organique sont très variables dans les sédiments, compte tenu des différences remarquables entre les valeurs minimales et les valeurs maximales rencontrées dans l'estuaire. D'autre part, on note une forte accumulation de la matière organique dans les vases qui sont huit fois plus riches en carbone organique particulaire (POC) comparées aux sables.

La distribution longitudinale de la matière organique (figure 3.2) traduit exactement la répartition géographique des sédiments estuariens: Une accumulation nette est observée dans la zone vaseuse située en amont et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen, parce qu'une partie importante des vases est formée de matière organique qui joue un rôle intéressant dans le processus de floculation et de sédimentation des suspension dans le milieu estuarien.

en %	MIN.	MAX.	Moy. totale	Moy. vases	Moy. sables
PF 550	0.85	13.8	5	9.58	2.74
MO_{DCO}	0.04	13.3	3.25	7.86	1
POC	0.02	4	0.98	2.4	0.28
N	0.004	0.251	0.063	0.11	0.017
POP	3 10 ⁻⁴	0.063	0.012	0.018	0.0087

Tableau 3.1: Distribution de la matière organique dans les sédiments estuariens de l'Escaut: La Perte au Feu à 550 °C (PF 550), la Matière Organique évaluée par la Demande Chimique en Oxygène (MO_{DCO}), le Carbone Organique Particulaire (POC), l'azote (N) et le Phosphore Organique Particulaire (POP).

La composition en matière organique des sédiments de surface de l'estuaire de l'Escaut, a été évaluée par plusieurs méthodes différentes. La perte au feu à 550°C, la demande chimique en oxygène et le carbone organique particulaire. Par ailleurs, l'azote et le phosphore organique particulaire, en rapport avec le carbone, permettent de déterminer l'origine de cette matière organique.

La comparaison des résultats de ces différentes méthodes montre que le coefficient de corrélation (tableau 3.2) entre le POC et la matière organique évaluée par la DCO (MO_{DCO}) ($r=0.99$) est plus fort qu'avec la perte au feu (PF550) ($r=0.86$). Ces conclusions sont parfaitement concordantes avec ceux de Dotansi (1995) concernant des pièges à sédiments prélevés à 5 stations de l'estuaire de l'Escaut.

r	PF	DCO	POC	N
DCO	0.87			
POC	0.87	0.99		
N	0.90	0.96	0.96	
POP	0.34	0.40	0.36	0.36

Tableau 3.2. Tableau de coefficients de corrélation des différents éléments organiques des sédiments estuariens de l'Escaut.

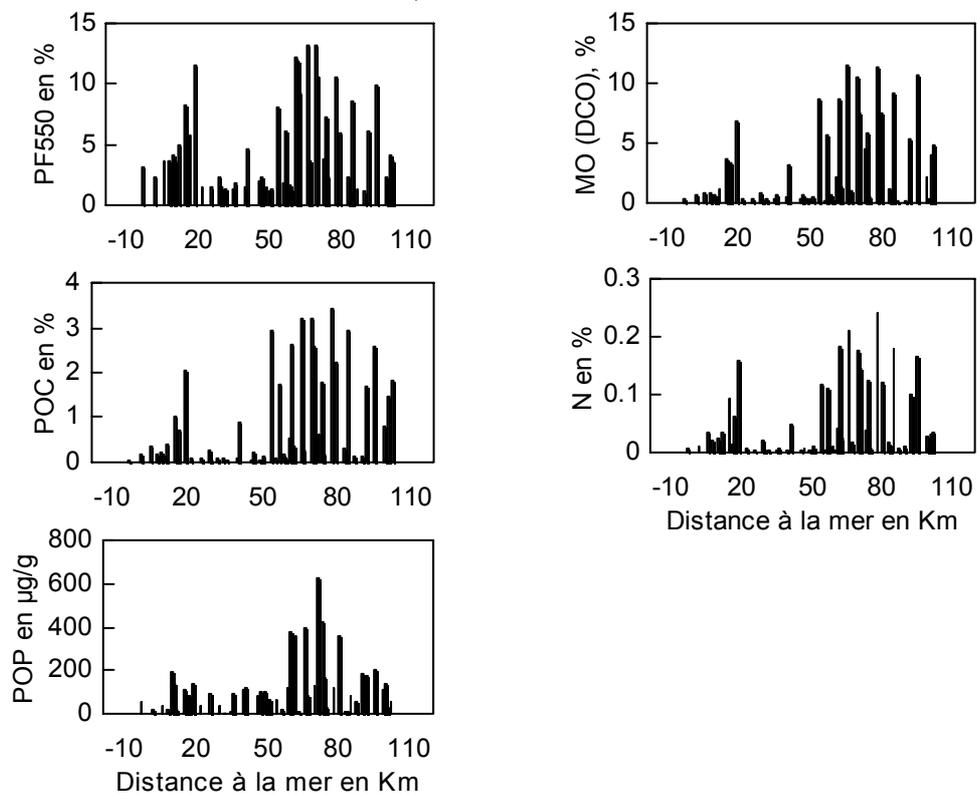


Figure 3.2. Distribution longitudinale de (a) PF550: Perte au Feu à 550 °C, (b) Demande Chimique en Oxygène, (c) POC: Carbone Organique Particulaire, (d) N: Azote Totale Particulaire, (e) P: Phosphore Organique Particulaire dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Dans notre cas, les résultats des (PF550) sont relativement surestimés à cause de la déshydratation de certains minéraux argileux et des hydroxydes de Fe et de Mn. Pour cela, nous avons retenu la MO_{DCO} et le POC pour l'évaluation des teneurs organiques des sédiments. Par contre les PF550 reste toujours une bonne caractérisation de la fraction fine des sédiments. D'autre part, les coefficients de corrélations des éléments avec le POP sont relativement faibles comparés à l'azote (tableau 3.2) à cause de la profonde dégradation de la matière organique.

Par ailleurs, les teneurs de la matière organique déterminées par la demande chimique en oxygène, des sédiments de l'estuaire de l'Escaut, sont en moyenne de 3.25 %, et varient entre 0.04% et 13.31%. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles des pièges à sédiments, collectés dans l'estuaire de l'Escaut, qui fluctuent entre 3.1 % et 15.1 % et atteignent en moyenne 12.41 % (Dotansi 1995). Cette différence s'explique par une remarquable oxydation de la matière organique dans les sédiments de surface. En effet, Midelburg et Nieuwenhuize (1998) ont montré qu'une part importante de la matière organique des suspensions estuariens de l'Escaut sont produites in situ, et que cette matière est très labile se dégradant activement avant d'être enfouie dans le sédiment. Par ailleurs, Frankignoulle *et al.* (1996) ont montré que d'importantes quantités de CO_2 , provenant de la dégradation de la matière organique, sont dégagées vers l'atmosphère à partir de la colonne d'eau de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut.

éléments majeurs: Vue l'importance de la phase minérale dans la caractérisation des sédiments d'une part et dans la concentration et la dilution des métaux traces particulières d'autre part, nous avons effectué, en plus des analyses chimiques, des analyses minéralogiques des sédiments. Ces dernières ont été conçues pour caractériser les principaux types sédimentaires de l'estuaire de l'Escaut, qui sont présentés par des sables fins, des sables coquilliers et des vases situées en amont et en aval de l'estuaire.

De manière générale, les compositions chimiques moyennes des vases et des sables (tableau: 3.3) sont très concordantes avec les résultats des analyses minéralogiques obtenus par diffraction des rayons X, des sédiments de l'estuaire de l'Escaut, effectuées par Wollast et al., (1973), qui montre que:

en %	MIN.	MAX.	Moy. totale	Moy. vases	Moy. sables
Si	19	47.7	35.4	29.3	38.4
Al	0.34	4.75	1.8	3.22	1.09
Fe	0.39	8.11	1.86	3.05	1.26
Ca	0.57	12.14	3.07	4.39	2.41
Mg	0.08	0.89	0.34	0.61	0.2
Na	0.06	1.19	0.5	0.74	0.37
K	0.31	1.62	0.98	1.28	0.83
PIP	$5 \cdot 10^{-3}$	0.34	0.082	0.16	0.047
CaCO₃	0.75	28.20	6.47	8.32	5.55
PIC	0.14	5.15	1.01	1.32	0.85

Tableau 3.3: Distribution des éléments majeurs dans les sédiments estuariens de l'Escaut. Tous les éléments sont exprimés en % du poids sec des sédiments.

les sables sont essentiellement constitués par ordre d'importance de quartz (SiO₂), de calcite ou d'aragonite (CaCO₃) qui forment les débris de coquillages visible à l'œil nu, de feldspaths sous forme d'orthoclase et de plagioclase, d'hématite, parfois de dolomite et de glauconie.

Les vases contiennent du quartz et des feldspaths en moindre quantité, contrairement à la calcite qui y est plus abondante. Les matériaux argileux (Al) sont

essentiellement formées de kaolinite et d'illite (K, Fe, Mg). On observe parfois de la pyrite.

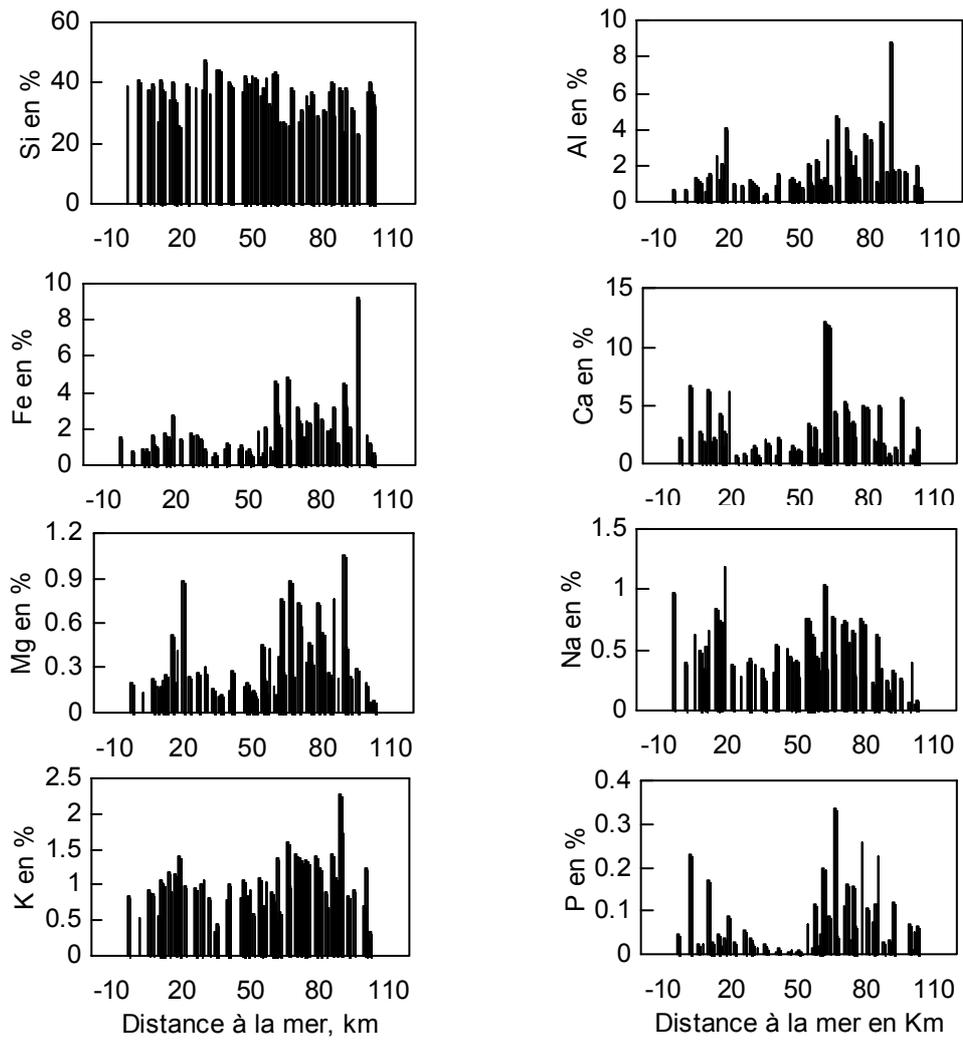


Figure 3.3. Profil longitudinal du Si, de l'Al, du Fe, du Ca, du Mg, du Na, du K et du P dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Le tableau 3.3 montre effectivement que le Si est l'élément le plus dominant des sables et des vases. Les fortes concentrations du Si tout au long de l'estuaire de l'Escaut et sa différence, relativement faible, entre les sédiments vaseux de la zone amont et les sédiments sableux de la zone aval (figure 3.3) s'explique par la présence non négligeable des sables dans les vases qui sont généralement des vases sableuses ou des sables vaseuses. D'autre part, les tamisages des vases montrent une existence appréciable des sables mélangés aux vases. Pour cela, il est difficile de distinguer des zones d'accumulation des sables et des vases sur une simple observation du profil longitudinal du Si. Par contre on peut noter une faible diminution des concentrations de celui-ci dans certains échantillons situés principalement dans la zone amont de l'estuaire. Ces échantillons sont généralement riches en carbonates de calcium et/ou en matière organique, en oxyhydroxydes de fer et en argiles.

Par ailleurs, tous les autres éléments majeurs étudiés sont plus enrichis dans les vases que dans les sables (tableau 3.3) et présentent différents profils longitudinaux, mais tous montrent de fortes accumulations dans la zone amont et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen (figure 3.3). Certains éléments affichent des pics anormaux de concentrations, en particulier dans la zone amont de l'estuaire:

l'Al et le K présentent des pics isolés pour le même échantillon de sédiments présent au km 70. L'examen de cet échantillon montre qu'il s'agit d'une argile consolidée appartenant probablement au fond estuarien dégagé par l'érosion ou bien à un ancien sédiment remanié. Ce sédiment pourrait servir de témoin pour les niveaux de concentrations préindustrielles des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

le Fe présente un grand pic à Hemiksem au km 95, qui correspond à un sédiment relativement rougeâtre. Il s'agit d'anciens rejets de fer à ce niveau, où de fortes activités métallurgiques avaient lieu. Laurent, (1974) avait déjà constaté des nodules de Fe métallique dans les sédiments de cette zone de l'Escaut.

Le profil du Mg présente beaucoup plus d'analogie avec celui de l'Al qu'avec celui des carbonates de calcium, laissant penser qu'il est associé en premier lieu aux argiles sous forme de chlorite bien abondante dans l'estuaire.

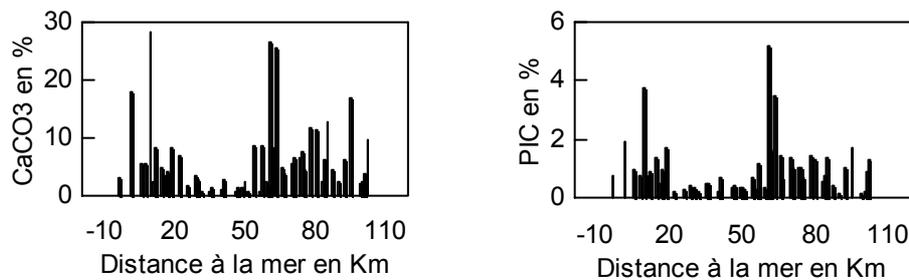


Figure 3.4. Profil longitudinal du CaCO_3 et du carbone inorganique particulaire (PIC) dans les sédiments estuariens de l'Escaut

Le PIC et le CaCO_3 ont des profils très similaires à celui du Ca et présentent les mêmes pics aux km 60 (figure 3.4). Ces pics correspondent à des sables riches en débris de coquillages. La corrélation entre le Ca et le PIC est très forte avec $r = 0.97$, reflétant leur association conjointe aux carbonates de calcium. Les carbonates présentent deux zones d'accumulations distinctes; l'une dans les sédiments vaseux de la zone amont et l'autre dans les sédiments sableux situés à l'embouchure de l'estuaire. Dans les sables les carbonates sont sous forme de débris de coquilles d'origine marine, tandis que dans les vases, elles sont probablement précipitées in-situ, d'autant plus que la rivière de l'Escaut traverse des formations calcaires très vastes sur son bassin versant. Il existe plusieurs éléments qui appuient l'hypothèse d'une précipitation des carbonates de calcium dans les vases de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut:

- Les profils du Ca dissous en fonction de la profondeur des sédiments du fond, réalisés par F. Elghalbzouri (communication personnelle) sur des carottes prélevés en même temps que les sédiments de surfaces en août 1994 à

bord du Luctor, montrent clairement un relargage du Ca pendant les premiers centimètres de surface suivit par une chute des concentrations en profondeur.

- La sulfato-réduction qui est très forte dans les sédiments vaseux de la zone amont de l'Escaut, sursature largement les eaux interstitielles en HCO_3^- , et l'alcalinité de ces eaux peut dépasser 40 meq.

- Comme nous allons voir dans l'effet de la granulométrie sur la distribution des métaux traces, le Ca présente dans la fraction la plus fine des sédiments des concentrations très élevées et remarquablement constantes pour tous les échantillons étudiés. Ce saut marque la précipitation de carbonates de calcium sous forme de micrite, tandis qu'une dégradation des coquilles doit donner une variation progressive des concentration du Ca à travers le spectre granulométrique.

- Si les carbonates de calcium présents dans les vases sont issus de coquillages d'origine marine, leurs concentrations seraient plus élevées dans les sables marins plus proche de l'embouchure que dans les vases qui sont plus loin de la source. Or, les concentrations de CaCO_3 dans les vases sont de 8.32 % alors que dans les sables elles ne dépassent pas 5.5 %.

Les concentrations du P inorganique dans les sédiments (tableau 3.3) sont très largement supérieures aux concentrations du P organique (tableau 3.1), en particulier dans les vases. Ceci est du à l'utilisation intense en agricultures des engrais chimiques riches en P qui est véhiculé par la rivière et piégé dans les sédiments sous forme carbonatée ou associée aux hydroxydes de fer. Par ailleurs, on note vers l'embouchure trois pics de concentration en phosphore inorganique coïncidant avec les mêmes pics observés pour le Ca (figure 3.3). Le P peut être associé, dans ce cas, aux carbonates de calcium, sachant qu'il s'agit de sédiments de sables riches en débris de coquilles.

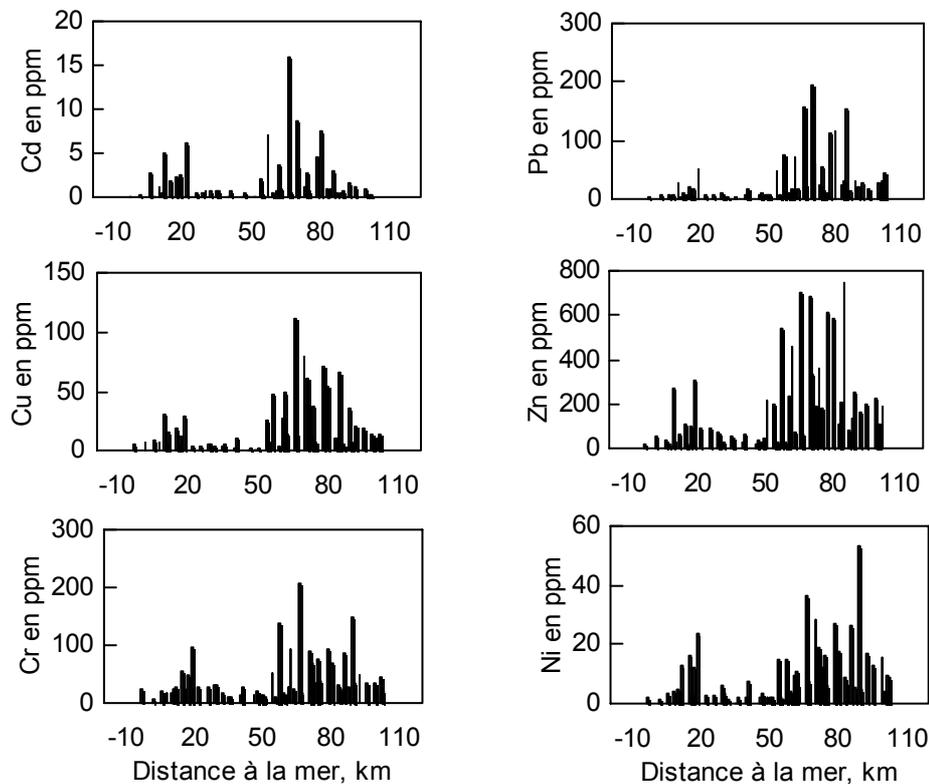
$\mu\text{g/g}$	MIN.	MAX.	Moy. totale	Moy. vases	Moy. sables
Cd	0.03	21.9	2.38	5.40	0.86
Pb	0.06	271	38.2	87.6	13.5
Cu	0.24	121	22.3	51.6	7.60
Zn	17.4	1143	210	446	92
Cr	6.36	388	47.9	101	21.5
Ni	0.12	36.4	10.1	20.7	4.84
Co	0.48	12.7	4.02	7.70	2.18
Mn	25	1120	317	665	143
Li	7.86	48.9	19.7	33.1	13

Tableau 3.4. Distribution des éléments mineurs dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Métaux traces. On parle d'éléments mineurs ou de métaux traces pour désigner le Cd, le Pb, le Cu, le Zn, le Cr, le Ni, le Co, le Mn et le Li. Ces éléments sont choisis tout d'abord sur base de leurs risques de toxicité comme, notamment le Cd et le Pb, et aussi pour évaluer l'interférence des activités humaines sur les cycles biogéochimiques des métaux. Le Mn est étudié parce que sa forme oxyhydroxydé peut constituer une phase intéressante de fixation de certains métaux traces. Le Li a été choisi pour son comportement conservatif, et qui pourrait donc servir pour la normalisation de l'effet granulométrique sur la concentration des métaux traces dans la phase particulaire (Loring, 1988).

Les résultats des analyses chimiques des sédiments estuariens de l'Escaut, montrent que les concentrations des métaux traces particulières sont généralement très élevées,

et que les sédiments vaseux constituent de véritables réservoirs de métaux dans l'estuaire (tableau 3.4). L'enrichissement d'un élément dans les vases est exprimé par



le rapport des moyennes de concentration de cette élément, respectivement dans les vases et dans les sables. L'enrichissement croissant des métaux traces est dans l'ordre suivant: $Li = 3 < Ni = Co = 4 < Cr = Mn = Zn = 5 < Cd = Pb = 6 < Cu = 7$.

Figure 3.5. Profils longitudinaux des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut

Ces rapports montrent clairement qu'il existe un enrichissement très important des métaux traces en général et du Cu, du Cd et du Pb en particulier. Sachant que ces derniers sont les plus toxiques, les vases estuariens de l'Escaut peuvent donc constituer une véritable source de contamination de la colonne d'eau et des côtes adjacentes à cause d'une plus vaste propagation de pollution métallique par le transport en suspension des éléments fins.

La distribution longitudinale des métaux traces est très similaire reflétant exactement la répartition géographique des sédiments vaseux et des sédiments sableux dans l'estuaire (figure 3.5). Par ailleurs, suivant Zwolsman *et al.* (1996) cette similitude est due au fait qu'un seul facteur détermine la composition des sédiments pour tous les métaux. La composition des sédiments estuariens de l'Escaut est gouvernée par le mélange physique de sédiments marins et fluviaux (Salomons et Eysink, 1981; Van Maldegem *et al.*, 1993; Middelburg *et al.*, 1998).

Il est sûr que le mélange de sables d'origine marine et de vases d'origine continentale constitue un facteur déterminant dans la composition des sédiments estuariens de l'Escaut, mais il existe d'autres facteurs secondaires très intéressants.

A côté des processus physiques de sédimentation des vases, les processus chimiques tels que les réactions de précipitation interviennent activement dans le piégeage des métaux traces dans la zone amont de l'estuaire de l'Escaut. Ces réactions sont largement favorisées par les conditions anaérobies qui règnent dans cette zone et par le temps de séjour prolongé de la masse d'eau. D'après Salomons et Förstner (1984), la couche anaérobie des sédiments joue un rôle central, puisqu'elle détermine les phases stables de nombreux contaminants. Par exemple, de nombreux métaux traces coprécipitent avec la pyrite, durant la diagenèse précoce dans les sédiments anoxiques (Morse, 1994).

De manière générale, les spéciations des métaux traces dans la phase particulaire des sédiments et des matières en suspension sont encore mal connues. Pour cela nous avons réalisé une étude de spéciation par une nouvelle approche expérimentale basée sur une simple titration acide du sédiment (*cf. chapitre 4.3*).

3.2.2. Composition et répartition géographique des dépôts

L'observation à la loupe nous a permis de distinguer deux types de sables dans l'estuaire de l'Escaut:

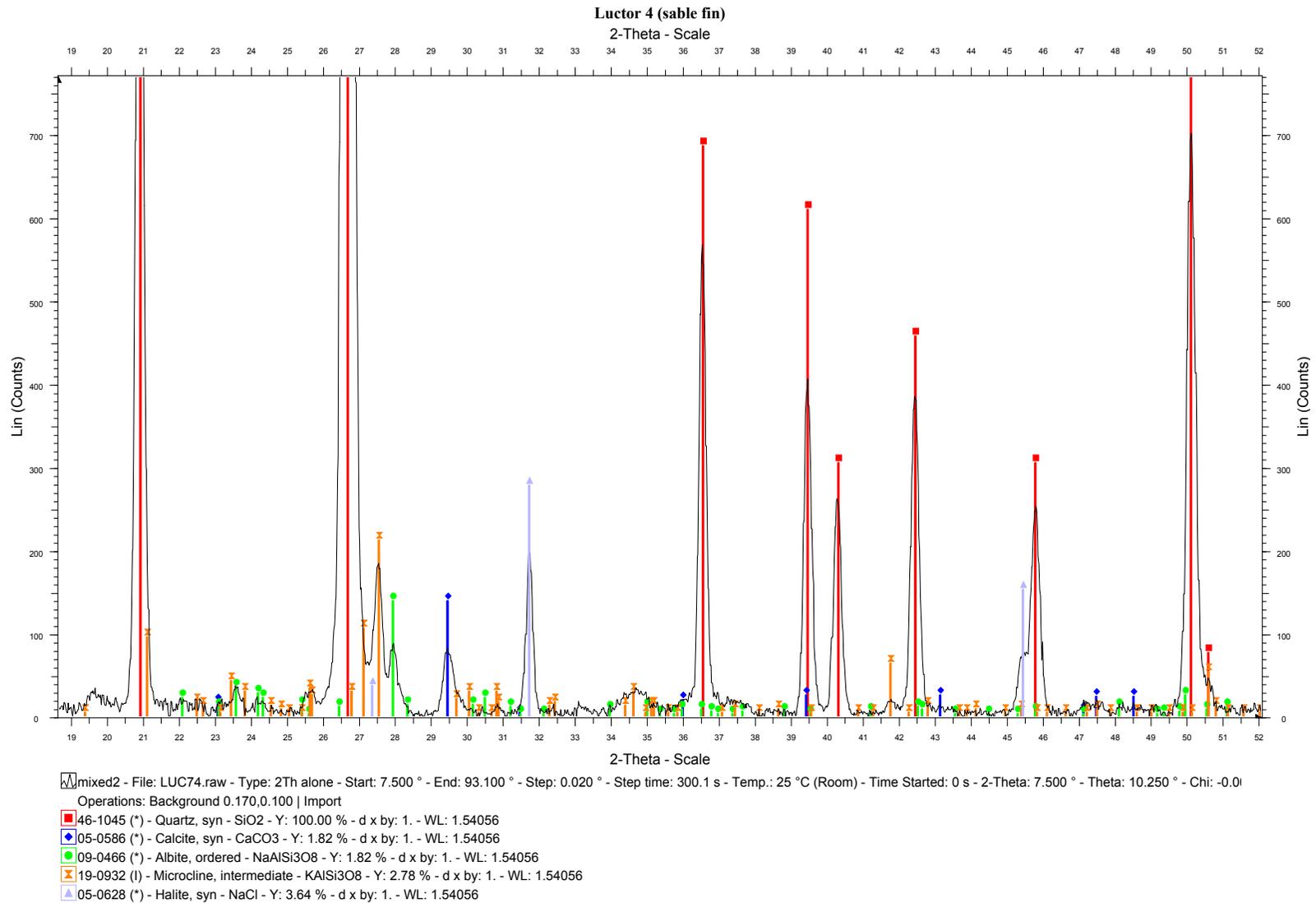


Figure 3.6. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X d'un sable fin de l'Escaut

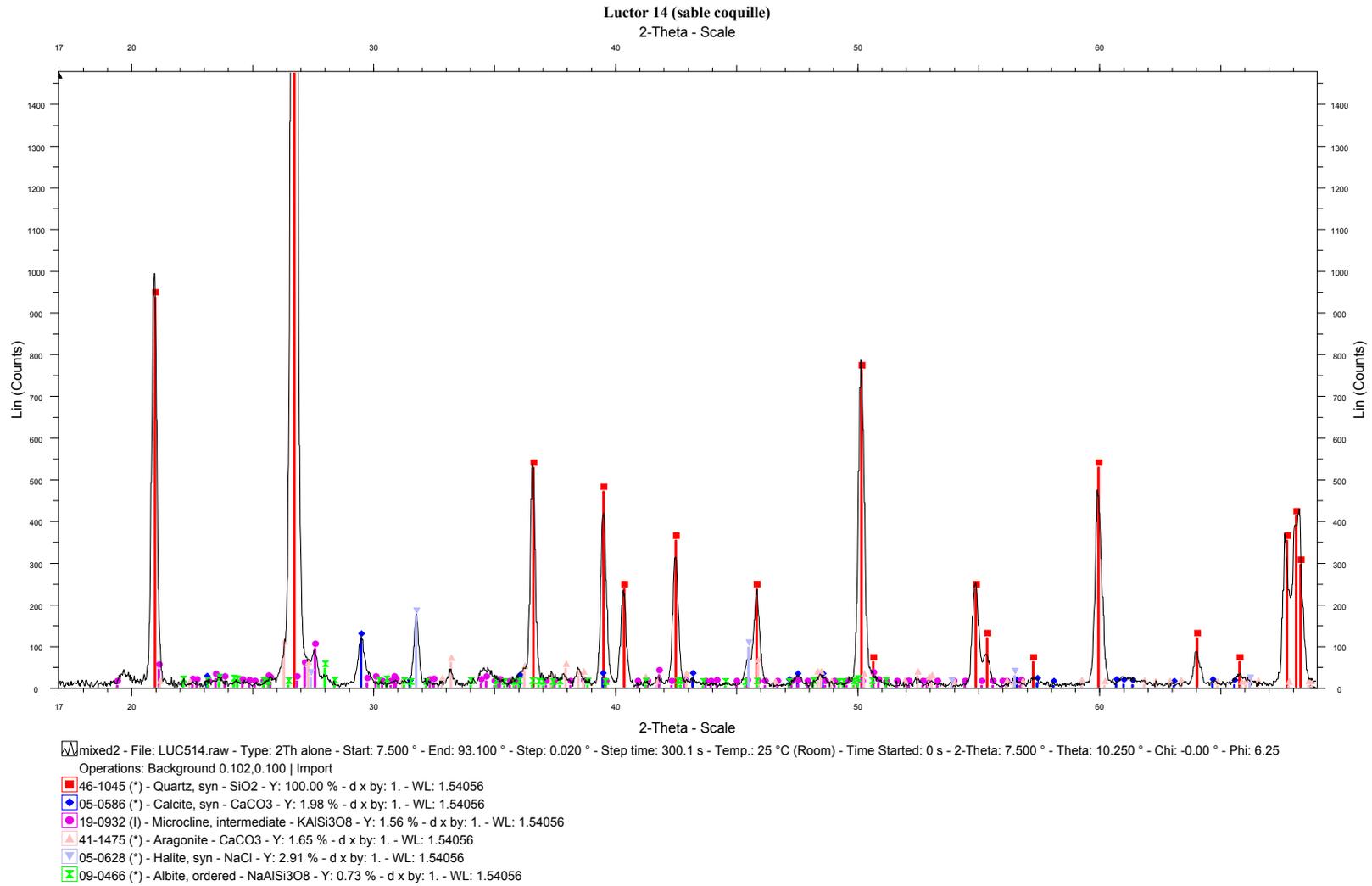


Figure 3.7. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X d'un sable coquillers de l'Escaut

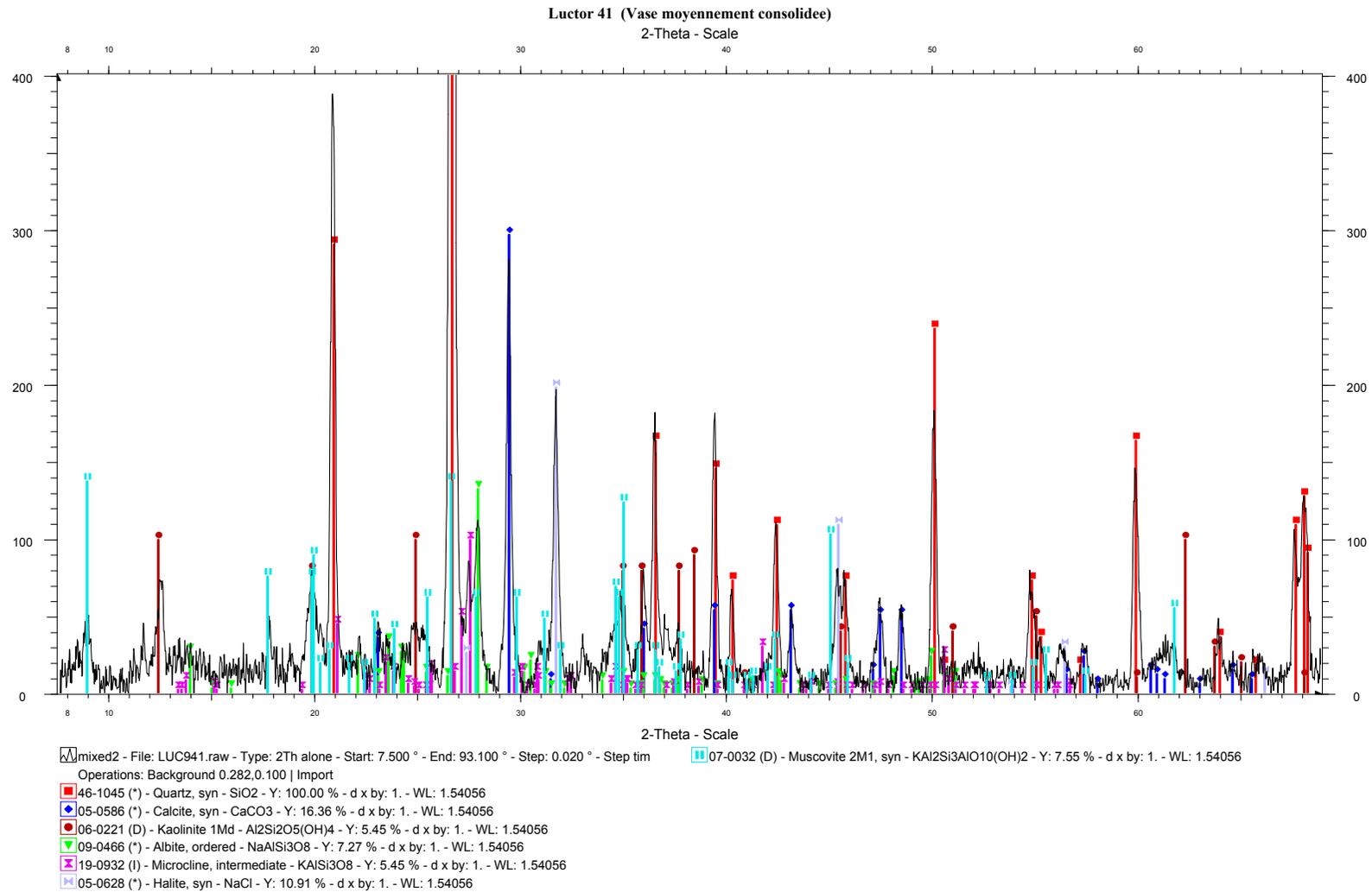


Figure 3.8. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X d'une vase de l'Escaut

- des sables fins à grossiers constitués principalement de grains de quartz conformément à leur composition chimique qui montre des teneurs très élevées en SiO₂ dépassant 82 %. Selon les analyses minéralogiques, il existe également, de la calcite et des feldspaths sous forme d'albite et de microcline (figure 3.6). Ce type de sables se trouve partout dans l'estuaire mais il est beaucoup plus abondant entre le km 22 et le km 51 dans la zone avale.
- des sables coquilliers formés de quartz et des débris de coquillages. L'analyse minéralogique de ces sables montre la même composition minéralogique que les sables fins avec en plus l'existence de l'aragonite (figure 3.7). Ce type de sable est principalement localisé à l'embouchure mais nous avons également prélevé certains échantillons de sables riches en débris de coquilles à différents niveaux de l'estuaire.

Par contre, la composition chimique montre que la constitution des vases est beaucoup plus complexe, avec des teneurs assez élevées en matière organique, en argiles, en oxyhydroxydes de fer, mais aussi en carbonates de calcium et en quartz. L'analyse minéralogique reflète, par ailleurs, une plus grande diversité de la composition minérale des vases (figure 3.8): des argiles abondantes sous forme de kaolinites et d'illites, de la calcite, de quartz et des feldspaths sous forme d'albite et de microcline. Le background est plus important que dans le cas des sables à cause des teneurs élevées en matière organique et en hydroxyde de fer. Les vases se déposent dans la zone amont et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen.

Les vases, qui sont constituées d'éléments fins, sont transportées par suspension, et s'accumulent dans les endroits hydrodynamiquement calmes et dans les zones favorables à la floculation des colloïdes organiques et inorganiques qui constituent généralement ces vases (Einstein et Krone, 1962; Li *et al.*, 1984). En effet, ces conditions sont présentes dans la zone portuaire d'Anvers où le courant résiduel s'annule et où la salinité est la plus adéquate pour la floculation (cf. *chapitre 1*). Par

contre, étant formés d'éléments grossiers, les sables sont transportés par charriage le long du fond et se déposent lorsque le courant devient assez faible (Einstein et Krone, 1962). Ainsi, les sables s'accumulent vers la mer, où le courant est le plus fort près du fond, mais ils sont présents, en différentes proportions, dans tous les sédiments de la zone de mélange estuarien (Wartel, 1977). En effet, des échantillons de sables ont été prélevés dans la zone amont de l'estuaire et le tamisage de certains échantillons de vases a montré que leurs teneurs en sables est non négligeable. Par conséquent, les sédiments estuariens de l'Escaut sont, en général, formés d'un mélange de sables et de vases.

3.2.3. Origine des dépôts

Le coefficient de corrélation entre le POC et l'azote est très fort ($r = 0.96$) et leur rapport molaire est bien élevé $C/N = 18$ (table 3.5). Ce rapport est assez comparable à celui obtenu par Midelburg et Nieuwenhuize (1998), pour les mêmes échantillons de sédiments estuariens de l'Escaut durant la campagne d'août 1994 à bord du bateau de recherche océanographique Luctor. D'autre part, Le rapport élevé du C/N montre, que la matière organique des sédiments estuariens de l'Escaut a subi une profonde biodégradation. Par conséquent, une grande partie de la matière organique préservée dans les sédiments estuariens, qui est relativement réfractaire, est d'origine allochtone (fluviale). IL faut, toutefois, souligner que le rapport C/N est plus élevé dans les vases ($C/N = 25$) que dans les sables ($C/N = 17$), à cause, sans doute, du piégeage des polluants organiques dans les vases.

	Total	Vases	Sables
C/N	18	25	17
C/P	211	332	77

Tableau 3.5. Les rapports molaires du C, N et P dans les sédiments estuariens de l'Escaut, dans les vases et dans les sables.

Il est vrai que la plus grande production du phytoplancton dans l'estuaire de l'Escaut est noté dans sa zone amont (Dotansi, 1995; Midelburg et Nieuwenhuize, 1998), mais cette matière organique fraîche est aussitôt dégradée avant même de s'enfouir dans le sédiment (Midelburg et Nieuwenhuize, 1998). En effet, les sédiments vaseux de la zone amont contiennent beaucoup plus de matière organique d'origine continentale que les sédiments sableux de la zone avale, conformément aux conclusions de Regnier et Wollast (1993) et de Midelburg et Nieuwenhuize (1998). L'origine continentale de la matière organique piégée dans les vases de la zone amont est confirmé également par le rapport très élevé du POC avec le phosphore organique particulaire (C/P = 332).

Les différences de compositions chimiques entre les vases et les sables permettent d'estimer leurs proportions respectives dans les sédiments estuariens. Il suffit de choisir un échantillon relativement pur de sable et un autre de vase. Ainsi, pendant l'échantillonnage, nous avons sélectionné soigneusement des pellettes à partir de l'échantillon 45 (cf. *chapitre 2*, tableau: 2.1) pour représenter une vase pure. Par ailleurs, l'échantillon de sable est choisi sur bases de la combinaison de la concentration maximale en Si et de la concentration minimale en Al. Le pourcentage de vase dans les sédiments est calculé par le rapport suivant:

$$\% \text{ vase} = 100 * (44.5 - fs) / (44.5 - 23.7)$$

44.5 = concentration de Si dans un sable pure, 23.7 = concentration de Si dans les pellettes (vase pure) et fs = concentration de Si dans un sédiment de l'Escaut.

La projection des résultats de calculs le long de l'estuaire (figure: 3.9) montre que les sédiments de la zone amont et de l'embouchure du canal Gand-Terneuzen sont formés en moyenne de 51 % de vases essentiellement d'origine continentale, dont en moins deux tiers est liée directement aux activités humaines (Wollast, 1988). Cette valeur est relativement faible par rapport à celle déterminée par Regnier et Wollast, (1993) qui est égale à 75 %, obtenues sur base des teneurs en Al dans les suspensions de la zone amont de l'Escaut. En effet, les sédiments sont le résultat de la floculation

et de la sédimentation d'une partie des suspensions vaseux d'une part, et du charriage et du dépôt des sables d'autre part. Par contre, les suspensions de la zone amont de l'Escaut sont formées essentiellement de vases d'origine continentale.

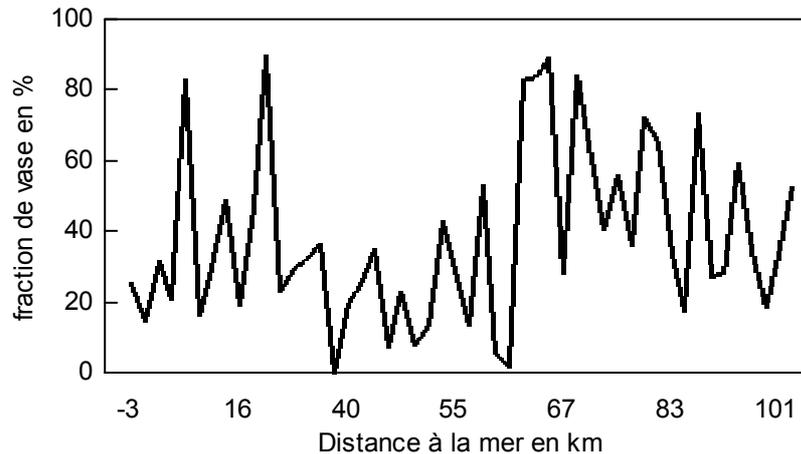


Figure: 3.9. la fraction des vases dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

3.3. Discussions: traitement statistique

3.3.1. Introduction.

Les relations entre les dix huit variables analysées (cf. chapitre 3 et 4) ne peuvent être digérées que par un traitement statistique des données, d'autant plus que le nombre de prélèvement est suffisamment grand ($n = 57$). L'analyse factorielle est l'outil statistique le plus couramment utilisé pour ce type d'investigation. Elle se fonde sur la matrice des corrélations entre les diverses variables observées pour construire de nouvelles variables appelées facteurs. Ces dernières résument le mieux possible l'information partagée par un ensemble de variables initiales réduisant ainsi fortement la matrice des corrélations (Royce, 1963). L'analyse peut ainsi dégager les facteurs géochimiques fondamentaux qui déterminent les variances respectives des différents constituants analysés.

L'analyse a été réalisée par SPSS sur le logarithme des variables mesurées (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Li, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, CaCO₃ et Corg). Cette transformation des variables en logarithme est conseillée en géochimie (Herbosch, 1975) à cause de la distribution lognormale des concentrations des métaux traces. En fin, l'analyse produit deux types de résultats:

- d'une part un tableau indiquant quelle est la corrélation de chacune des variables avec les divers facteurs extraits. Il est d'usage d'appeler saturations ce type particulier de corrélations.

- d'autre part, des scores factorisés qui constituent les nouvelles variables créées par l'analyse. Ces scores factorisés sont exprimés sur une échelle standard et serviront dans l'interprétation.

3.3.2. Analyse de la matrice des corrélations.

La matrice des corrélations représente les coefficients de corrélation de Bravais-Pearson entre chacune des 18 variables observées. Ces coefficients sont au nombre de $18 \times 18 = 324$ valeurs qui peuvent être réduites à moitié (162) puisqu'il y a une symétrie par rapport à la diagonale. Malgré cette réduction ce nombre reste trop élevé pour pouvoir interpréter correctement les relations entre les différentes variables. Il faut souligner par ailleurs, que ces coefficients ne représentent pas les relations intrinsèques entre deux constituants, mais reflètent plusieurs interrelations entre l'ensemble des constituants. Par contre, on peut dégager certaines remarques générales importantes à partir de cette matrice des corrélations (tableau 3.6).

A l'exception du Si toutes les corrélations sont positives et généralement assez élevées. L'anticorrélation du Si est expliquée par son association au quartz qui constitue l'essentiel des sables au détriment des autres constituants.

D'autre part, il existe une bonne corrélation entre le Ca et le Mn qui devrait être due à la forme carbonatée de celui-ci, surtout dans les sédiments vaseux dans les conditions anaérobiques de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut qui favorisent la

réduction des oxyhydroxydes de Mn et la précipitation des carbonates en profondeur des sédiments.

Enfin, des corrélations également élevées sont observées entre le Corg, l'Al, le Fe, le Mg, le K, le Cd, le Pb, le Cu, le Zn, le Cr, le Ni, le Co et le Mn. Ces fortes interrelations suggèrent que la composition des sédiments en métaux traces est déterminée principalement par un processus commun (Zwolsman, 1996). Il s'agit d'un mélange physique de sédiments marins et de sédiments fluviaux (Salomons et Eysink, 1981; Van Maldegem *et al.*, 1993).

3.3.3. Principe de l'analyse factorielle.

L'analyse factorielle permet de simplifier la matrice des corrélations entre les diverses variables observées en extrayant de nouvelles variables appelées facteurs. La procédure commence d'abord par une analyse en composante principale « ACP », ensuite par une analyse PAF « Principal axis factoring » (Kline, 1994). La première donne les « valeurs propres » servant à la construction du graphique des scores « scree plot » sur base duquel on décide du nombre de facteurs à considérer. La deuxième, choisi un facteur et met dans la diagonale de la matrice des corrélations une estimation provisoire de communauté qui est R^2 « coefficient de corrélation multiple au carré ». La diagonalisation de cette matrice donne une première estimation de la matrice factorielle (matrice des corrélations des variables avec les facteurs). Ensuite une nouvelle valeur des communautés et une nouvelle matrice factorielle sont calculées. Ce processus d'itération est repris jusqu'à convergence. La matrice factorielle définitive ainsi obtenue subit une rotation orthogonale varimax pour simplifier les facteurs et faciliter l'interprétation des résultats.

3.3.4. L'analyse factorielle de la composition chimique des sédiments estuariens de l'Escaut.

L'analyse factorielle peut dégager les facteurs géochimiques fondamentaux qui déterminent les variations de la composition chimique des sédiments. L'analyse a été

réalisée par SPSS sur le logarithme des variables mesurées (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Li, Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Mn, CaCO₃ et Corg).

Choix du nombre de facteurs à considérer. Dans une grande matrice des corrélations il est très rare que toute la variance soit expliquée par un seul facteur (Kline 1994). L'analyse en composante principale permet d'extraire un premier facteur à partir de la matrice des corrélations initiale, puis un deuxième facteur à partir de la matrice résiduelle (variance non expliquée par le premier facteur) et ainsi de suite jusqu'à ce que la matrice résiduelle soit négligeable. Ces facteurs sont donc non corrélés entre eux.

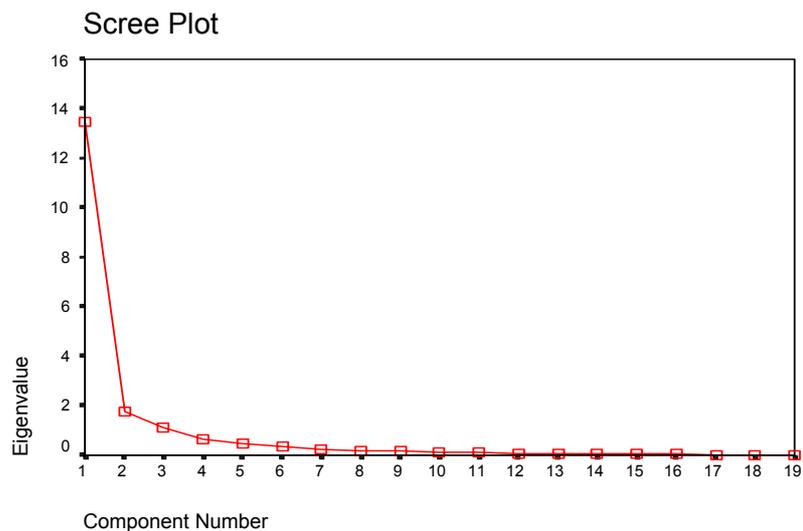
Composante	Total	% de Variance	% Cumulé
1	12.791	71.063	71.063
2	1.736	9.642	80.705
3	1.113	6.182	86.887
4	.567	3.147	90.035
5	.446	2.480	92.515
6	.343	1.906	94.421
7	.218	1.212	95.633
8	.172	.955	96.588
9	.133	.741	97.328
10	.128	.712	98.041
11	.091	.505	98.545
12	.061	.337	98.882
13	.053	.296	99.178
14	.049	.274	99.453
15	.037	.208	99.661
16	.029	.161	99.822
17	.020	.114	99.935
18	.012	.065	100.000

Tableau 3.7. Les valeurs propres initiales et les pourcentages de variances expliquées

Ech.Total (n=56)		Na	K	Mg	Ca	Fe	Mn	Al	Li	Si	Zn	Ni	pb	Cu	Co	Cr	Cd	CaCO ₃
Na																		
K	0,695																	
Mg	0,778	0,825																
Ca	0,415	0,134	0,500															
Fe	0,528	0,645	0,851	0,618														
Mn	0,643	0,583	0,889	0,690	0,869													
Al	0,761	0,853	0,962	0,408	0,791	0,864												
Li	0,751	0,720	0,955	0,572	0,830	0,914	0,939											
Si	-0,553	-0,459	-0,774	-0,769	-0,845	-0,885	-0,723	-0,800										
Zn	0,501	0,615	0,823	0,410	0,790	0,794	0,844	0,848	-0,723									
Ni	0,649	0,731	0,934	0,475	0,854	0,913	0,941	0,949	-0,795	0,876								
Pb	0,503	0,617	0,800	0,360	0,733	0,759	0,843	0,835	-0,663	0,961	0,857							
Cu	0,610	0,666	0,879	0,480	0,829	0,855	0,891	0,904	-0,765	0,944	0,923	0,941						
Co	0,551	0,629	0,891	0,499	0,848	0,901	0,890	0,916	-0,784	0,882	0,948	0,847	0,896					
Cr	0,559	0,610	0,764	0,277	0,702	0,634	0,775	0,761	-0,608	0,868	0,785	0,877	0,870	0,736				
Cd	0,482	0,534	0,670	0,240	0,630	0,562	0,696	0,706	-0,513	0,813	0,716	0,848	0,844	0,678	0,904			
CaCO ₃	0,159	-0,058	0,251	0,874	0,448	0,462	0,174	0,354	-0,641	0,303	0,270	0,218	0,317	0,324	0,130	0,124		
COD	0,646	0,675	0,889	0,444	0,762	0,881	0,912	0,908	-0,740	0,888	0,946	0,885	0,922	0,918	0,787	0,713	0,255	

Tableau 3.6: Matrice des corrélations

Par ailleurs, le carré de la saturation factorielle (corrélation) d'une variable indique le pourcentage de la variance expliquée par le facteur pour cette variable. La somme des variance de toutes les variables s'appelle la valeur propre (eigenvalue) du facteur. Son rapport avec le nombre de variable donne une variance moyenne qui représente le pourcentage de variance de la matrice des corrélations expliqué par ce facteur. Quand tous les facteurs sont extraits, toute la variance de la matrice est expliquée, mais en général, un petit nombre de facteurs expliquent la quasi-totalité de cette variance. Le choix de ce nombre est délicat. On adopte généralement les facteurs dont la valeur propre est supérieure à l'unité (tableau 3.7) ou bien sur base du scree



plot (figure 3.10).

Figure 3.10. Scree Plot.

Dans notre cas, aussi bien la valeur propre >1 que le scree plot permettent d'extraire les trois premiers facteurs qui expliquent à eux seuls 87 % de toute la variance de la matrice des corrélations. Les autres facteurs restants n'expliquent qu'à peine 3% de la variation et sont négligés. La variation de la composition chimique des sédiments dans l'estuaire de l'Escaut est donc déterminée principalement par 3 facteurs

géochimiques fondamentaux. Le même nombre de facteurs a été déterminé par Zwolsman (1999) dans le cas de la composition chimique de la matière en suspension si l'on exclue le facteur biogénique qui n'est pas présenté par les variables étudiés, à savoir, la chlorophylle-a et l'azote organique.

Communautés et matrice factorielle. Après avoir choisi le nombre de facteurs, une analyse PAF est réalisée pour déterminer les communautés et la matrice factorielle. La communauté d'un élément exprime la fraction de la variance de celui-ci expliquée par les 3 facteurs choisis. Elle s'appelle également la variance commune h^2 dont la différence avec 1 ($1 - h^2$) équivaut à la variance spécifique qui est due aux autres facteurs non pris en compte et au bruit analytique.

Les communautés extraites pour les différentes variables étudiées sont très fortes (tableau 3.8), ce qui signifie que les phénomènes qui dominent la variation de la composition chimique des sédiments de l'Escaut ne sont pas régis par le hasard mais par des facteurs géochimiques bien définis.

Extraction	
Na	.928
K	.921
Mg	.948
Ca	.944
Fe	.745
Mn	.914
Al	.927
Li	.922
Si	.795
Zn	.851
Ni	.865
Pb	.815
Cu	.902
Co	.928
Cr	.922
Cd	.719
CaCO ₃	.801
Corg	.792

Tableau 3.8. Communautés

	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
Co	.856	.406	.172
Zn	.854	.335	.093
Pb	.842	.284	.157
Cr	.835	.205	.428
Ni	.816	.327	.305
Cu	.770	.513	.215
Cd	.717	.295	.342
Corg	.700	.511	.203
Mn	.684	.631	.221
Li	.673	.527	.437
Fe	.669	.418	.351
Ca	.250	.912	.223
CaCO ₃	.385	.807	.029
Si	-.531	-.691	-.188
Na	-.04.9	.337	.901
K	.431	-.114	.850
Al	.628	.204	.700
Mg	.646	.307	.661

Figure 3.9. Matrice factorielle.

La matrice factorielle (tableau 3.9) qui servira pour l'interprétation des facteurs est obtenue après une rotation orthogonale de la matrice initiale. D'après un choix empirique, seules les valeurs des saturations supérieures à 0.3 sont considérées comme significatives (Gaspard, 1984). Cette matrice montre que le premier facteur explique presque l'entièreté de la variance de tous les métaux traces et une grande partie de la variance de tous les autres éléments étudiés. Par contre, le deuxième facteur explique bien une bonne partie de la variance du Mn, du Ca, du CaCO₃ et du Si, alors que le plus grand pourcentage de variance d'Al, du Na, du K et du Mg est due principalement au troisième facteur.

Enfin, les scores factoriels obtenus pour chaque échantillon sont reportés le long de l'estuaire de l'Escaut. Ces profils reflètent bien les processus géochimiques qui sont mis en jeu dans la distribution des éléments dans les sédiments.

3.3.5. Interprétation des facteurs

Les résultats de l'analyse factorielle ne peuvent être interprétés correctement qu'à la lumière des résultats expérimentaux réalisés dans ce travail. Dans cette section nous allons interpréter systématiquement chacun des trois facteurs extraits qui expliquent 87 % de la variation de la composition chimique des sédiments.

Facteur 1. Le premier facteur est le plus important, expliquant à lui seul 44% de la variance de la matrice des corrélations (tableau 3.10). Ce facteur est caractérisé par une forte saturation des métaux traces du fer et de la matière organique et également de tous les autres éléments étudiés mais moins fortement. C'est un facteur général qui détermine, avec des degrés différents, la distribution de la majorité des constituants considérés. Il s'agit du processus de sédimentation des vases dans l'estuaire de l'Escaut associé à une pollution métallique et organique importante. En effet, seul le Si est anticorrélé à ce facteur conformément aux résultats expérimentaux concernant la distribution des éléments respectivement dans les sables et dans les vases. Les éléments les moins saturés par ce facteur sont le Na, le K et le Ca. Ils sont les moins affectés par ce facteurs car les deux premiers sont associés aux argiles dans les éléments fins et aux feldspaths dans les éléments grossiers alors que le Ca précipite sous forme de calcite magnésienne dans les vases et se trouve sous forme de débris de coquilles dans les sables. Par contre, le facteur 1 explique, par exemple, 87% de variance du Pb qui est calculée par le carré de sa saturation par rapport à sa communauté.

Facteur	Avant Rotation			Après rotation		
	Total	% de Variance	Cumulatif %	Total	% de Variance	Cumulatif %
1	12.791	71.063	71.063	7.992	44.401	44.401
2	1.736	9.642	80.705	4.193	23.294	67.694
3	1.113	6.182	86.887	3.455	19.193	86.887

Tableau 3.10. Les pourcentages de variances expliqués respectivement par les trois facteurs choisis

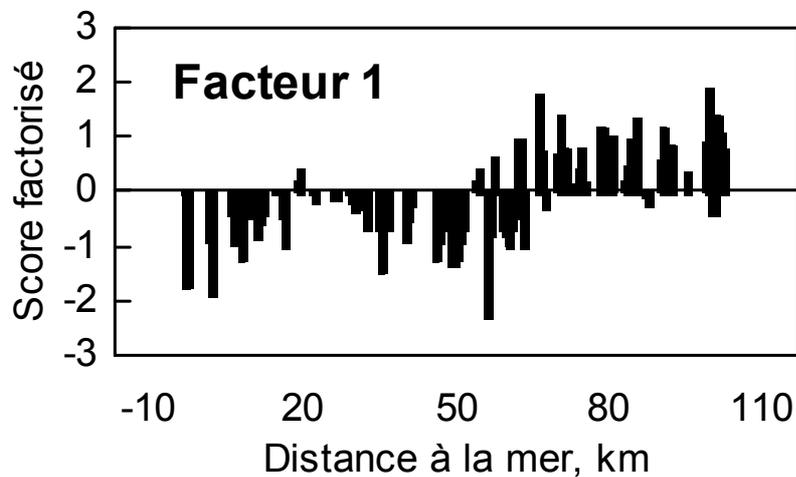


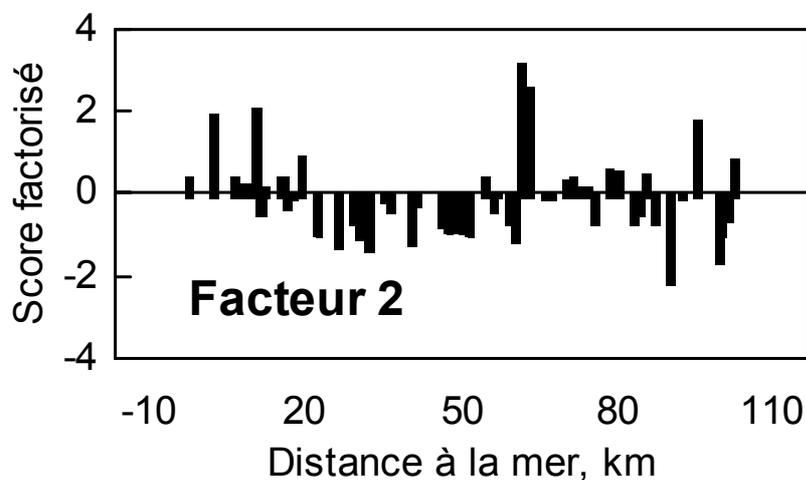
Figure 3.11. Profil longitudinal des scores factorisés du facteur 1 dans l'estuaire de l'Escaut.

Il faut noter, par ailleurs, que le Li est beaucoup mieux corrélé à ce facteur que l'Al, et pourrait donc servir mieux à normaliser l'effet de la granulométrie sur la distribution des métaux trace.

Le profil longitudinal des scores factoriels du facteur 1 (figure 3.11), montre de manière spectaculaire deux zones distinctes dans l'estuaire. Une zone amont bien favorable au facteur et une zone aval défavorable. Cette distribution s'explique par les conditions sédimentaires des vases et des sables (chapitre 1). Les conditions des courants et de salinité favorisent la floculation et la sédimentation de la matière fine

chargée en matière organique et en métaux traces dans la zone amont, et le dépôt de sables en aval. D'où la grande importance du système sédimentaire estuarien dans le piégeage de la pollution métallique et organique servant ainsi de filtre efficace contre la propagation de ces polluants vers la zone aval et les côtes adjacentes.

Facteur 2. Le deuxième facteur est très important expliquant plus de 23% de la variance totale de la matrice des corrélations. Il est caractérisé par le Ca et le CaCO_3 puisqu'il explique environ 88% et 81% de leurs variances respectives. Il s'agit sûrement d'un facteur d'accumulation des carbonates dans les sédiments estuariens de l'Escaut. Il existe deux types de processus d'accumulations: physique et chimique. Le premier est associé aux dépôts de sables coquilliers d'origine marine qui sont présentés par les échantillons prélevés notamment vers l'embouchure de l'estuaire. Le deuxième est chimique lié à la précipitation des carbonates de calcium dans les vases anaérobiques au niveau de la zone amont et à l'embouchure du canal Gand-



Terneuzen.

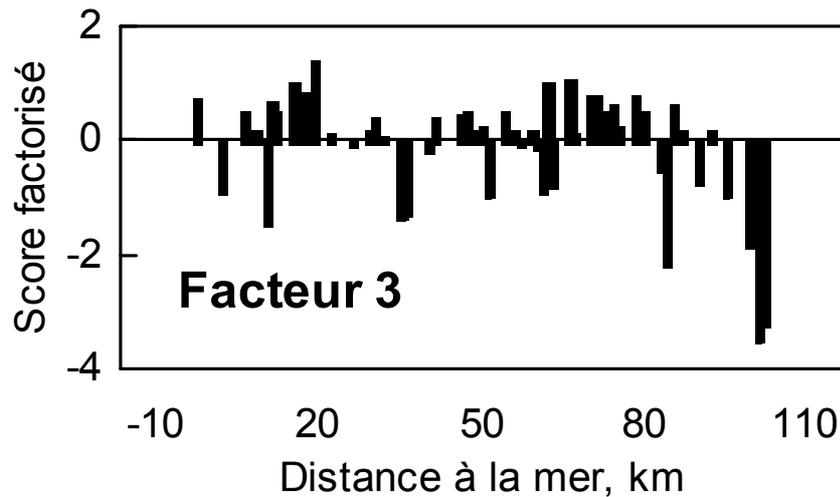
Figure 3.12. Profil longitudinal des scores factorisés du facteur 2 dans l'estuaire de l'Escaut.

Dans les deux cas, le facteur est anticorrélé au Si, car dans le premier, l'accumulation des débris de coquilles se fait au détriment des teneurs des sédiments en quartz alors que dans le dernier la précipitation du CaCO_3 n'a pas lieu dans les sables qui sont relativement oxygénés. En effet, cette précipitation est en relation avec les conditions anaérobiques dans les vases riches en matière organique, confirmée par la corrélation importante de celle-ci avec ce facteur. Par ailleurs, la saturation du Cu par ce deuxième facteur est expliquée sûrement par sa fixation à la matière organique. L'accumulation du Cu dans les conditions anaérobiques est liée à la préservation de la matière organique alors que sa mobilisations dans les conditions plus oxygénée est due à la biodégradation de cette dernière qui provoque également la dissolution des carbonates de calcium. D'autre par, 44% de la variance du Mn et 18% de celle du Co expliquées par ce facteur sont associés à leur formes carbonatées. Enfin, 23% de variance du Fe expliquée par ce facteur est due au paramètre redox. La réduction des oxyhydroxydes de Fe et la précipitation des sulfure de Fe sont favorisées dans les sédiments anaérobiques, en parallèle avec la précipitation des carbonates. Par contre, dans les sédiments oxygénés, c'est le processus inverse qui a lieu.

La distribution longitudinale des scores factoriels (figure 3.12) reflète bien les deux processus d'accumulation des carbonates dans l'estuaire. Vers l'embouchure, le facteur est favorisé par l'accumulation des carbonates de calcium sous forme de débris de coquilles, alors que dans la zone amont, il est favorisé par la précipitation des carbonates dans les sédiments vaseux. Dans la zone estuarienne, située entre le km 20 et le km 60, où les sédiments sont constitués de sables fins pauvres en débris de coquilles, le facteur est défavorisé à cause de la dissolution des carbonates.

Facteur 3. Le troisième facteur est caractérisé par le Na, le K, l'Al et le Mg, selon la matrice factorielle. Il s'agit donc d'un facteur détritique puisque ces éléments forment essentiellement les argiles (montmorillonites, illites, chlorite) et les feldspaths. En effet, ce facteur sature significativement aussi, le Li, le Fe et le Cr qui sont essentiellement détritiques.

D'après les résultats des analyses minéralogiques, le Mg et le Fe rentrent dans les constituants des illites et des chlorites. D'où l'explication d'une partie importante de leurs variance par ce facteur. D'autre part, parmi les métaux traces les moins réactifs



se trouve le Cr qui représente une saturation significative avec le facteur détritique.

Figure 3.13. Profil longitudinal des scores factorisés du facteur 3 dans l'estuaire de l'Escaut.

Le facteur détritique explique 19% de la variance totale de la matrice des corrélations, contribuant ainsi fortement à la composition chimique des sédiments estuariens de l'Escaut.

Enfin, le profil longitudinal des scores factorisés n'est pas aussi bien défini que les deux facteurs précédents (figure 3.13). La dispersion des zones favorables et des zones défavorables au facteur est due sûrement à l'impact de celui-ci aussi bien sur les vases (argiles...) que sur les sables (feldspaths...). On distingue, toutefois, une partie défavorable restreinte mais assez bien définie à l'entrée de la zone de mélange estuariennes. Elle s'explique par une faible sédimentation des argiles et des colloïdes de fer à cet endroit où ils commencent à peine à flocculer et une érosion du fond

suivie d'un transport de matière vers le port d'Anvers où les courants s'annulent et où l'accumulation de la matière détritique est favorable.

3.4. Conclusions

Si l'on examine l'ensemble des résultats des analyses chimiques des sédiments estuariens de l'Escaut, on constate qu'à l'exception du silicium, tous les éléments analysés sont plus concentrés dans les vases que dans les sables, y compris les carbonates de calcium. D'autre part, ces résultats montrent que les concentrations des métaux traces particulières sont généralement très élevées, et que les sédiments vaseux constituent de véritables réservoirs de métaux dans l'estuaire.

L'enrichissement d'un élément dans les vases est exprimé par le rapport des moyennes de concentration de cette élément, respectivement dans les vases et dans les sables. L'enrichissement croissant des éléments est dans l'ordre suivant: $K = 1.5 < Ca = PIC = Fe = 2 < Mg = Al = P = Li = 3 < Ni = Co = 4 < Cr = Mn = Zn = 5 < Cd = Pb = 6 < Cu = 7 < POC = 8$.

Ces rapports montrent clairement qu'il existe un enrichissement très important de la matière organique et des métaux traces en général et du Cu, du Cd et du Pb en particulier. Sachant que ces derniers sont les plus toxiques, les sédiments estuariens de l'Escaut peuvent constituer une véritable source de contamination de la colonne d'eau et des côtes adjacentes.

Cet enrichissement se traduit géographiquement par une nette accumulation de ces éléments dans la zone amont de l'estuaire et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen au km 19.

Par ailleurs, les analyses minéralogiques montrent que les sables sont formés principalement de quartz, de feldspaths et de calcite, alors que les vases sont constituées des argiles sous formes d'illites et de kaolinites, en plus du quartz et de feldspaths ou de micas.

Enfin, le rapport du C/N montre très bien l'origine essentiellement continentale de la matière organique. Les rapport entre la composition chimique des sables et des vases estime qu'environ 50% des dépôts vaseux de la zone amont sont d'origine continentale.

L'application de l'analyse factorielle sur les résultats analytiques des sédiments estuariens de l'Escaut a permis de dégager trois facteurs expliquant 87 % de variance totale des 18 variables mesurées. L'interprétation de ces facteurs montre qu'ils s'agissent bien de facteurs géochimiques bien définis, déterminant la composition chimique des sédiments.

Le premier est un facteur sédimentaire des vases associé à une pollution métallique et organique importante. C'est un facteur général qui explique plus de 44% de variance totale de la matrice des corrélations, il sature fortement les métaux traces et il est anticorrélé au Si. Le profil longitudinal des scores factorisés montre que les zones favorables au facteur sont situées dans la zone amont et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen suivant la répartition des vases.

Le deuxième est un facteur d'accumulation des carbonates de calcium selon deux processus distincts: physique et chimique. Le dépôt de débris de coquilles au voisinage de l'embouchure et la précipitation des calcites magnésiennes et de la rhodochrosite, dans les vases anaérobique au niveau de la zone de turbidité maximale. C'est un facteur bien défini qui explique environ 23% de la variance totale des constituants analysés. Le profil des scores factorisés le long de l'estuaire reflète parfaitement les deux processus d'accumulation des carbonates qui sont mis en jeu.

Enfin, le troisième facteur est détritique saturant fortement le Na, le K, l'Al et le Mg, ainsi que le Fe et le Li.

Chapitre 4

Normalisation de l'effet granulométrique sur la distribution des métaux traces particulaires dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

5.1. Introduction

L'enrichissement des métaux traces dans la fraction fine des sédiments et de la matière en suspension est commun pour la plupart des systèmes sédimentaires (rivières, estuaire et côtes adjacentes, lacs...), (Baeyens *et al.*, 1991; Martincic *et al.*, 1990; Palanques et Diaz, 1994; Padmalal *et al.*, 1997). Cet enrichissement s'explique par les grandes surfaces spécifiques et l'association des substances adsorbantes, telles que la matière organique et les hydroxydes, au niveau des petites particules, (Salomons, 1987). La taille granulométrique est un des paramètres les plus importants contrôlant la distribution des métaux traces particulaires, aussi bien d'origine naturelle qu'anthropogénique (Kersten *et al.*, 1994; Lorring, 1990; Cho *et al.*, 1999).

D'autre part, la teneur du sédiment en fraction fine est liée aux conditions hydrodynamiques du milieu, qui contrôlent les lieux privilégiés d'accumulation des éléments fins (Huh *et al.*, 1990; Palanques *et al.*, 1995). Il est donc normal de constater que les concentrations des métaux traces soient variables d'un sédiment à l'autre, dans un estuaire comme l'Escaut, caractérisé par des dépôts de tailles granulométriques très diversifiées (Wartel, 1977). Il est, par conséquent, impossible d'évaluer le degré de contamination respectifs de ces sédiments sur base d'une simple comparaison de composition métallique, sans tenir compte des variations granulométriques.

De nombreuses approches granulométriques et géochimiques sont usuellement appliquées pour normaliser l'effet de la granulométrie sur la distribution des métaux traces particulaires des sédiments, des sols, des matières en suspension...

L'approche physique comporte la normalisation granulométrique et la normalisation par rapport à la surface spécifique. La première est généralement fondée sur une normalisation mathématique des concentrations des métaux traces, en rapport aux teneurs dans le sédiment, d'une fraction granulométrique choisie, telle que la fraction $<63\mu\text{m}$ (Allan, 1971; Ackermann *et al.*, 1983; Van Alsenoy 1996; Birch *et al.*, 1996), $<20\mu\text{m}$ (Ackermann *et al.*, 1980; Ackermann *et al.*, 1983), $<16\mu\text{m}$ (De Groot, 1964; Zwolsman *et al.*, 1996), ou $<2\mu\text{m}$ (Schoer *et al.*, 1982; Irion et Muller, 1987). La normalisation par la surface spécifique est très rarement utilisée, malgré qu'elle présente plusieurs avantages.

L'approche géochimique de la normalisation des métaux traces par un élément conservatif représentatif de la fraction fine tel que l'Al (Hirst, 1962a, b; Bruland *et al.*, 1974; Kemp *et al.*, 1974; Windom, 1987; Windom *et al.*, 1989; Cho *et al.*, 1999); le Fe (Rule, 1986); le Li (Loring et Rantala, 1988; Loring *et al.*, 1998); le Sc et le Cs (Ackermann, 1980) a été utilisé pour réduire l'effet granulométrique sur les variations de concentrations des métaux traces particulaires, et évaluer les contributions anthropogéniques dans la composition métallique des sédiments. Cette approche nécessite une très bonne corrélation linéaire entre les métaux traces étudiés et l'élément conservatif choisi.

Dans ce chapitre, nous allons discuter les principaux choix de normalisation de l'effet granulométrique sur les variations de concentrations des métaux traces dans les sédiments estuariens, à fin de choisir la méthode la plus appropriée dans le cas des sédiments estuariens de l'Escaut.

5.2. Resultats.

Vue l'intérêt de l'effet granulométrique sur la composition chimique des sédiments, un examen très détaillé de la distribution des éléments majeurs et des métaux traces, dans le spectre granulométrique, a été réalisé en choisissant quatre sédiments vaseux de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut: 34, 36, 41 et 43a (cf. *Chapitre 2*, tableau 2.1). Pour chacun de ces sédiments, nous avons sélectionné la fraction fine inférieure à 63 μm par tamisage sec. Ensuite, nous avons isolé, par élutriation, les fractions 63 μm -32 μm , 32 μm -16 μm , 16 μm -8 μm , 8 μm -4 μm et <4 μm (cf. *Chapitre 2*).

Les fractions granulométriques ont subi des digestions totales pour doser les éléments majeurs et les métaux traces. Les valeurs obtenues sont exprimés en pourcentage du poids sec des sédiments pour les majeurs et en $\mu\text{g/g}$ pour les mineurs.

Nous allons présenter, les résultats sous forme de tableaux, d'abord pour les éléments majeurs, ensuite pour les métaux traces. De plus, l'importance de l'effet granulométrique sur la distribution des éléments sera caractérisé par les rapports de concentrations entre la phase la plus fine (<4 μm) et la phase la plus grossière (63 μm -32 μm).

Les résultats comprennent aussi, des mesures de surfaces spécifiques effectuées sur les 57 échantillons de sédiments prélevés dans l'estuaire de l'Escaut ainsi que sur les différentes fractions granulométriques choisies. Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques sont exprimées en m^2/g .

De plus, des analyses minéralogiques dans les différentes fractions granulométriques ont été réalisées afin de déterminer les variations minéralogiques éventuelles dans le spectre granulométrique.

5.2.1. Eléments majeurs.

Les éléments majeurs sont des indicateurs de phases minéralogiques constituant les solides, aidant ainsi à comprendre la distribution des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut. Les résultats des concentrations des éléments

majeurs dans le spectre granulométrique sont présentés dans le tableau 4.1 et visualisés dans la figure 4.1.

Selon la distribution dans le spectre granulométrique, on peut classer les éléments majeurs étudiés en 2 catégories distinctes. La première regroupe le Si et le Na qui s'enrichissent dans la fraction grossière, et la deuxième comporte l'Al, le Fe, le Ca, le Mg et le K qui se concentrent dans la fraction fine.

Ech	Fraction μm	Fe %	Al %	Mg %	Ca %	Na %	K %	Si %
34	63-32	1.05	2.46	0.36	3.69	0.79	1.25	36.8
	32-16	5.95	4.43	0.74	4.59	0.55	1.55	16.1
	16-8	6.05	5.02	0.76	2.12	0.70	1.68	22.5
	8-4	6.87	5.48	0.70	1.51	0.68	1.69	10.1
	4	7.15	6.69	1.04	5.31	0.39	1.96	18.0
36	63-32	1.42	2.47	0.41	3.77	0.80	1.22	34.5
	32-16	4.47	4.34	0.72	5.24	0.74	1.61	27.2
	16-8	6.36	5.97	0.85	3.01	0.68	1.73	17.1
	8-4	7.02	6.19	0.95	1.43	0.86	1.83	11.2
	4	7.57	9.63	1.09	6.13	0.28	1.83	16.9
41	63-32	1.44	2.21	0.32	2.73	0.78	1.18	35.5
	32-16	4.21	3.55	0.54	2.32	0.80	1.58	32.4
	16-8	6.55	4.17	0.73	4.48	0.52	1.48	22.4
	8-4	7.00	5.09	0.86	5.70	0.33	1.58	18.8
	4	8.30	6.51	1.07	6.77	0.22	1.79	16.8
43a	63-32	0.99	2.31	0.38	4.24	0.81	1.19	35.5
	32-16	4.01	3.65	0.69	4.64	0.69	1.49	26.9
	16-8	5.19	4.10	0.83	7.71	0.52	1.50	20.5
	8-4	6.02	5.50	0.94	8.02	0.41	1.60	11.4
	4	6.71	4.56	1.13	7.52	0.43	1.82	10.2

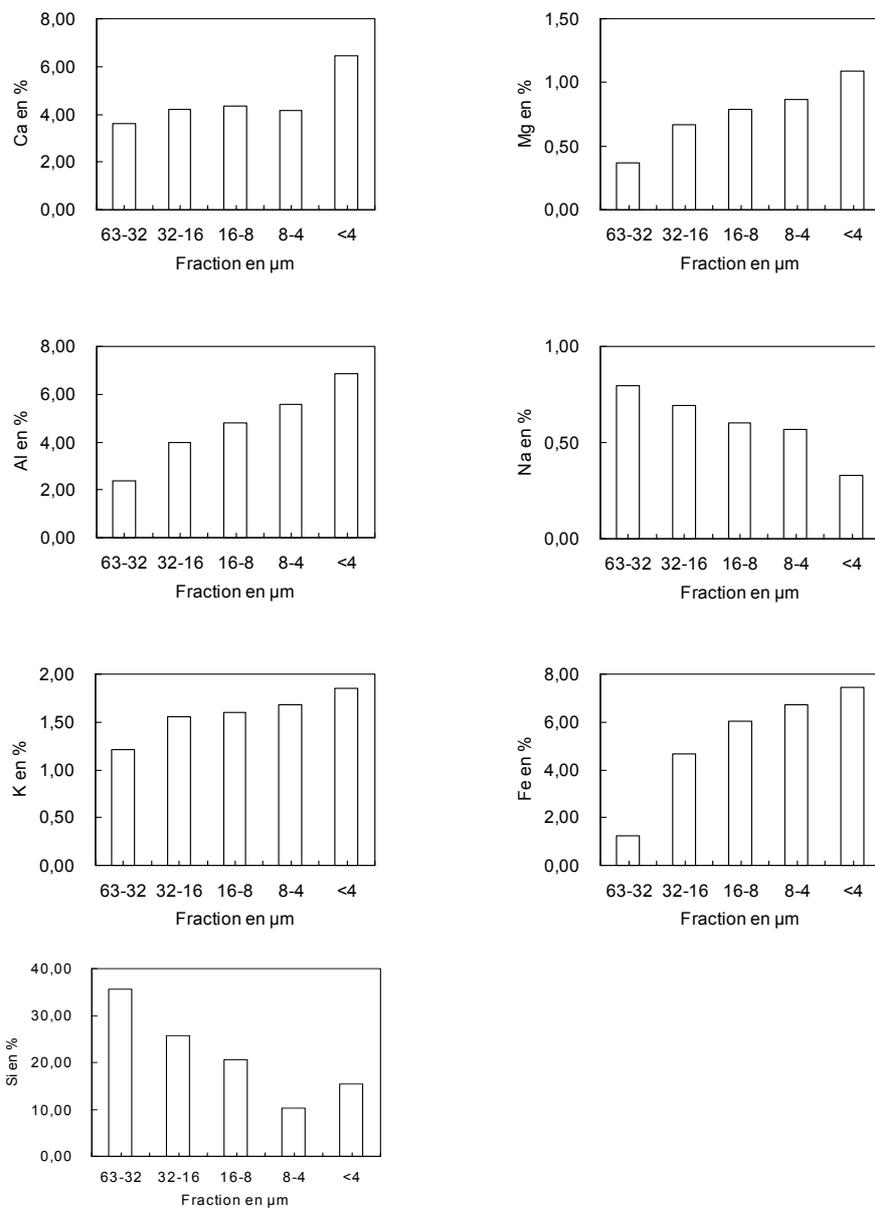
Tableau 4.1. Distribution des éléments majeurs dans le spectre granulométrique des sédiments estuariens de l'Escaut

L'enrichissement du Si dans la fraction grossière est bien connue, puisqu'il est le constituant principal du quartz (SiO_2) qui forme l'essentiel des sables estuariens de l'Escaut. Par ailleurs, il est possible d'isoler la part du Si associés aux argiles par le rapport molaire Si/Al dans la fraction $<4\mu\text{m}$, qui est essentiellement argileuse. En effet, le rapport caractéristique du Si/Al des argiles de l'estuaire de l'Escaut est de 1.75, conforme aux compositions chimiques des principales espèces argileuses

présentes dans l'estuaire. Si l'on exclu les feldspaths, les teneurs du Si qui forme le quartz dans chaque fraction granulométrique est calculé par l'équation suivante:

$$Si_{qz} = Si_t - 1.75 Al$$

Avec: Si_{qz} la concentration en mole du Si du quartz; Si_t la concentration totale en mole du Si dans une fraction granulométrique et Al la concentration totale en mole



de l'Al dans la même fraction.

Figure: 4.1 Distribution moyenne des éléments majeurs dans le spectre granulométrique de 4 vases de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut

les résultats des calculs convertis en % (tableau 4.2) montrent que les fractions 63 μ m-32 μ m, 32 μ m-16 μ m et 16 μ m-8 μ m sont riches en quartz avec des teneurs respectives de 67%, 39.5% et 25.5% en moyenne. Par contre les niveaux relativement élevés de Si dans la fraction la plus fine <4 μ m peut être dû aux diatomées.

Ech	Quartz	Calcite
	%	%
63-32	67.0	9
32-16	39.5	10
16-8	25.5	11
8-4	0.43	10
<4	6.54	16

Tableau 4.2. Les proportions moyennes du quartz et de la calcite dans le spectre granulométrique de quatre échantillons de sédiments estuariens de l'Escaut.

La distribution des concentrations du Na ne peut pas être expliquée par l'adsorption aux argiles, puisqu'il est inversement proportionnel à l'Al. Par contre, son enrichissement dans la fraction grossière ne peut être associée qu'aux feldspaths sodiques. En effet, de nombreux auteurs ont noté l'existence de ce minéral dans les sédiments estuariens de l'Escaut, (Wollast, 1973; Laurent, 1974; Wartel, 1977).

La distribution du Mg dans le spectre granulométrique étudié, montre une très bonne similitude avec celle de l'Al en rapport avec sa présence dans les argiles. Par contre, le K ne présente qu'une faible variabilité en fonction de la taille granulométrique. Ceci reflète un partage équitable de cet élément entre les feldspaths potassiques et les kaolinites. Les orthoclases sont présents dans la fraction grossière,

et les kaolinites dans la fraction fine des sédiments estuariens de l'Escaut (Wollast, 1973; Laurent, 1974; Wartel, 1977). La présence des feldspaths explique également les valeurs assez élevées de l'Al dans les fractions supérieures à 4 μ m où les argiles font défaut.

Le Fe présente une même distribution que l'Al et le Mg, avec toutefois, une particularité qui se manifeste par un saut systématique de la concentration entre la fraction grossière 63 μ m-32 μ m et la fraction 32 μ m-16 μ m. Par ailleurs, la moyenne des concentrations du Fe dans les sables en général est de 1.26 % (cf. section 3.1) et elle est de 1.22 % dans la fraction 63 μ m-32 μ m. Ces valeurs très proches, montrent que le Fe ne commence à s'enrichir vraiment dans le sédiment qu'à partir d'une gamme granulométrique très fine. En effet, le Fe est présent dans les sédiments estuariens de l'Escaut sous forme d'oxyhydroxydes amorphes.

La distribution du Ca dans le spectre granulométrique n'est pas régulière dans les différents échantillons étudiés. Par contre, la concentration du Ca est élevée et plus constante au niveau de la fraction la plus fine < 4 μ m. Ceci est très probablement dû à une précipitation de calcite sous forme de micrite mal cristallisée, (cf. section 3.1). Il pourrait également être le résultat d'une sédimentation de micro-organismes marins à tests calcaires. D'après Kempe, (1982), des coccolithes et des foraminifères sont présents en grand nombre dans les sédiments de la mer du nord.

De manière générale, les rapports des concentrations des éléments majeurs entre la phase la plus fine <4 μ m et la phase la plus grossière 63 μ m-32 μ m, reflètent le même rapport global entre les moyennes respectives des vases et des sables. L'ordre croissant d'enrichissement des éléments est le suivant: K = 1.5 < Ca = PIC = Fe = 2 < Mg = Al = 3.

5.2.2. Métaux traces

Les concentrations des métaux traces dans les différentes fractions granulométriques étudiées sont présentées dans le tableau 4.3 et visualisés dans la figure 4.2

Ech	Fraction μm	Cd ppm	Zn ppm	Cr ppm	Co ppm	Cu ppm	Ni ppm	Pb ppm	Mn ppm	Li ppm
34	63-32	0,71	66	79	1,7	8,3	6,5	21,3	250	18
	32-16	5,91	466	164	12,3	79,4	35,0	148	1937	39
	16-8	8,15	521	230	19,4	149,6	55,6	228	2262	47
	8-4	10,4	807	258	19,3	157,8	59,1	293	1859	48
	<4	12,3	1006	226	12,8	119,8	51,6	316	1449	74
36	63-32	0,593	75	117	2,1	9,8	7,5	35	307	25
	32-16	3,67	369	134	12,3	73,4	30,7	133	1421	37
	16-8	8,10	576	207	17,1	152,4	51,8	252	1576	73
	8-4	11,2	806	395	17,4	206,5	60,2	326	1359	75
	<4	12,8	1107	212	13,9	150,6	48,6	359	1198	72
41	63-32	0,796	138	61	1,7	11,6	7,6	24,0	270	24
	32-16	4,08	232	106	7,8	59,7	23,1	91,4	701	32
	16-8	11,7	527	238	15,8	168	54	194	1454	53
	8-4	17,0	809	392	18,8	248	65	276	1716	77
	<4	26,9	1249	364	15,4	199	58	397	1542	72
43a	63-32	0,393	52	39	1,7	8,2	5,0	16,9	212	25
	32-16	2,97	262	90	7,3	44,0	22,3	93,1	940	44
	16-8	6,41	461	154	12,1	111	37,7	145	1638	65
	8-4	9,90	683	192	15,0	135		208	2092	78
	<4	11,6	859	128	11,9	114	46,2	258	1631	138

Tableau 4.3. Distribution des métaux traces dans le spectre granulométrique des sédiments estuariens de l'Escaut

Les métaux traces peuvent être classés en deux groupes suivant la distribution des concentrations dans le spectre granulométrique. Les concentrations du Cd, du Pb et du Zn sont inversement proportionnelles à la taille des grains. Elles affichent des maxima dans la fraction la plus fine <4 μm . Par contre, le Cu, le Cr, le Ni, le Co et le Mn, présentent des profils de concentrations en courbe de Gauss, avec des maxima au niveau de la fraction 8 μm -4 μm .

Il est difficile de dégager des relations claires entre les métaux traces et les éléments majeurs sur base d'une simple comparaison de leurs profils respectifs dans le spectre granulométrique. Par ailleurs, les résultats montrent que pour certains métaux traces, la fraction la plus fine ($<4\mu\text{m}$) pourrait contenir des éléments de dilution comme les carbonates de calcium.

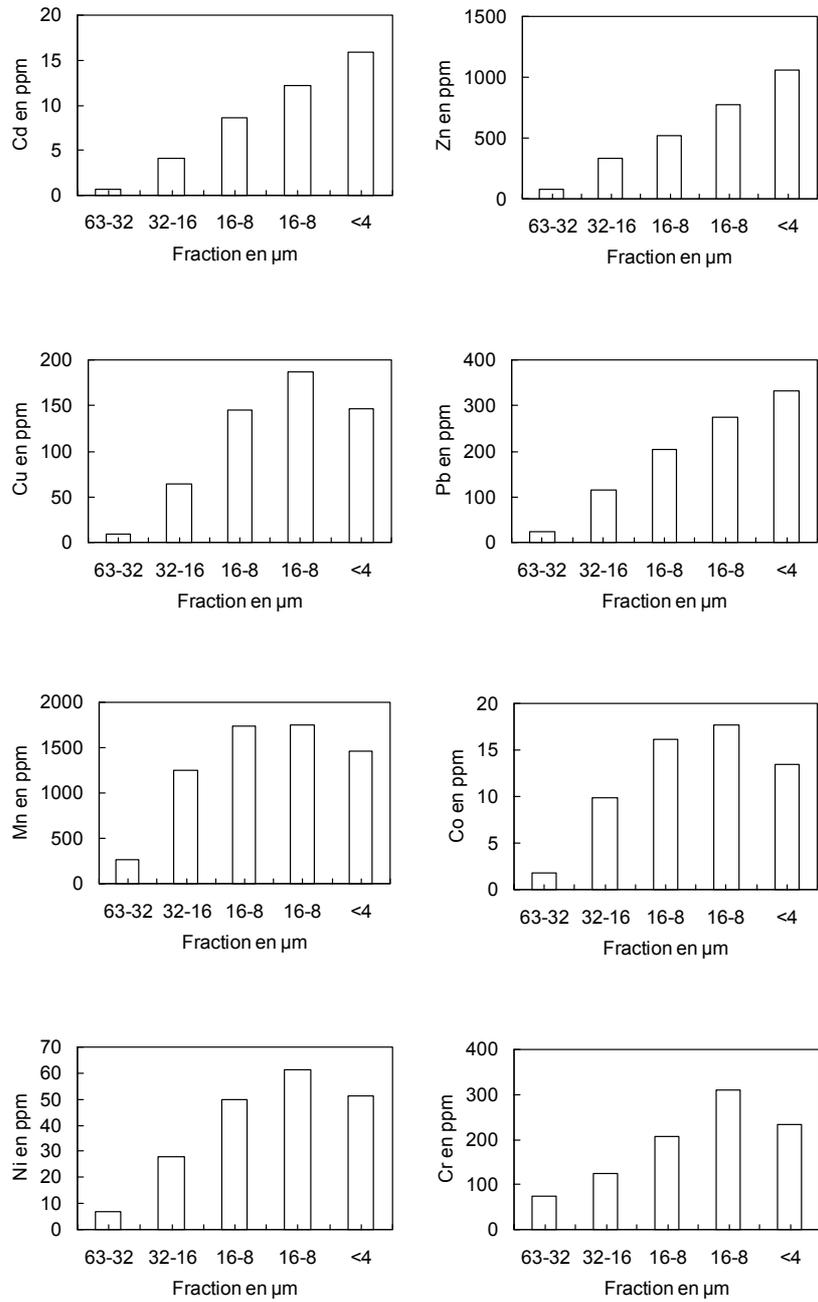


Figure 4.2. Distribution moyenne des métaux traces dans le spectre granulométrique de 4 vases de la zone amont de l'estuaire de l'Escaut

Les rapports de concentrations moyennes des éléments entre la fraction $<4\mu\text{m}$ et $63\mu\text{m}-32\mu\text{m}$ reflètent l'importance de l'enrichissement de ces éléments suivant le diamètre décroissant des grains. Pour certains métaux traces, la fraction $<4\mu\text{m}$ est remplacée par la fraction $8\mu\text{m}-4\mu\text{m}$. Les résultats des calculs montrent que l'enrichissement moyen des éléments suivant le diamètre décroissant des grains est dans l'ordre suivant: $\text{Li} = \text{Cr} = 4 < \text{Mn} = 7 < \text{Ni} = 9 < \text{Co} = 10 < \text{Zn} = 13 < \text{Pb} = 14 < \text{Cu} = 20 < \text{Cd} = 25$. Ces valeurs montrent bien que les métaux traces en général, et le Cd, le Pb et le Cu en particulier, sont très enrichis dans la fraction fine. Comme ces trois éléments sont les plus toxiques, leurs fortes concentrations dans la fraction fine pourraient entraîner des répercussions graves sur les systèmes naturels. Leurs propagations par suspension menacent non seulement le milieu estuarien par une pollution métallique, mais aussi les côtes adjacentes qui sont connues par leurs grandes productivités.

5.2.3. Surface spécifique.

L'expression des concentrations des métaux traces par rapport à la surface spécifique est plus significative que par rapport au poids total de l'échantillon, à cause de l'effet granulométrique.

Les valeurs de la surface spécifique des sédiments estuariens de l'Escaut sont comprises entre $0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ et $8 \text{ m}^2/\text{g}$, si l'on exclu un pic anormalement élevé au niveau d'Hemiksem qui dépasse $25 \text{ m}^2/\text{g}$ (tableau 4.4). Le large éventail des valeurs de surfaces spécifiques obtenues reflète une grande variabilité granulométrique des sédiments. En effet, des sables grossiers jusqu'aux vases les plus fines en passant par des sables des silts et des vases de toutes tailles, sont présents dans les sédiments estuariens de l'Escaut. La valeur moyenne de la surface spécifique observée dans les vases est de $6.34 \text{ m}^2/\text{g}$, tandis que celle des sables ne dépasse pas $2 \text{ m}^2/\text{g}$. La valeur moyenne de la surface spécifique de l'ensemble des sédiments étudiés est de $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$. On note des valeurs élevées de la surface spécifique dans la zone amont de l'estuaire et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen (figure 4.3).

Dist Km	Ech	S.Surf m ² /g	Dist Km	Ech	S.Surf m ² /g
36	1	1.17	80	33	6.19
35	2	0.78	78	34	5.74
32	3	1.40	75	35	3.62
30	4	2.12	74	36	3.97
29	5	3.50	73	37	2.48
26	6	2.99	71	38	3.87
22	7	2.07	70	39	7.67
19	8	5.71	67	40	1.97
17	9	3.69	66	41	7.74
15	10	4.51	63	42	1.60
12	11	2.70	62	43a	5.94
11	12	1.54	62	43b	6.90
10	13	3.24	62	43c	6.44
-3	14	2.88	61	44	3.09
2	15	0.83	57	45	5.82
6	16	2.01	57	45a	6.60
8	17	1.38	57	45b	4.00
16	18	1.35	60	46	0.66
84	19	3.64	59	47	0.55
102	20	0.99	56	49	1.05
101	21	0.77	54	50	3.57
100	22	2.36	51	51	0.44
99	24	3.60	50	52	1.06
95	25	25.32	49	53	0.62
92	26	3.96	47	54	1.92
90	27	4.74	46	55	0.74
87	30	2.09	41	56	2.36
85	31	6.53	40	57	1.06
83	32	2.76			

Tableau 4.4. Les mesures de la surface spécifique dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

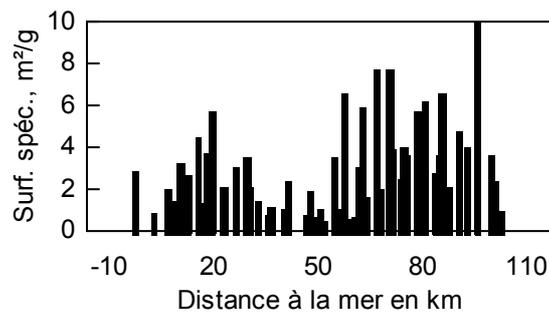


Figure 4.3. Profil longitudinal de la surface spécifique dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

La répartition spatiale de la surface spécifique traduit la distribution granulométrique des sédiments le long de l'estuaire de l'Escaut. Par conséquent, les valeurs élevées de surfaces spécifiques sont rencontrées dans les milieux caractérisés par des dépôts

essentiellement vaseux. D'autre part, le pic isolé qui est détecté à Hemiksem coïncidant avec celui du Fe est probablement dû à des rejets du Fe métallique.

5.2.4. Analyse minéralogique

Les résultats des analyses minéralogiques des différentes fractions granulométriques choisies sont résumés dans le tableau 4.5. et les diagrammes obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans l'annexe III.

	Sables	Vases	63-32 μ m	16-8 μ m	8-4 μ m	<4 μ m
Quartz	XXX	XX	XXX	XXX	XXX	XX
Calcite	X	XXX	X	X	X	XXX
Kaolinite		XXX		X	XXX	XXX
Muscovite ou illite		XXX		XX	XXX	XXX
Albite	XX	X	XXX	XX	XX	X
Microcline	XX	X	XXX	XX	XX	X
Gypse		XX				

Tableau 4.5. Résumé des résultats des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X des différents fractions granulométriques des sédiments estuariens de l'Escaut.

La composition minéralogique du spectre granulométrique <63 μ m reflète la composition chimique des différentes fractions. Ainsi, on note une présence nette du quartz dans tout le spectre <63 μ m, conformément aux teneurs en Si. De même la distribution du Ca montre qu'elle est effectivement due à l'abondance de la calcite, qui est faible dans la fraction 8 μ m-4 μ m mais qui est très riche dans la fraction la plus fine (<4 μ m). Cette distribution est due à la précipitation de la calcite ou à l'accumulation des coccolites dans les vases anaérobiques de l'estuaire, et qui doit expliquer, par ailleurs, les fortes teneurs de la calcite dans ces vases. La répartition de l'albite (feldspaths sodiques) dans le spectre granulométrique explique bien l'enrichissement du Na avec l'accroissement de la taille des grains. Par contre, la faible variation des concentrations de K dans ce spectre est liée à la présence de microcline dans toute les fractions granulométriques étudiées ainsi que la présence abondante de l'illite dans les fractions les plus fines. Les teneurs de l'Al dans les

différentes fractions sont nettement liées à la présence aussi bien des argiles que des feldspaths. Ces derniers expliquent bien les concentrations relativement fortes de l'Al dans les fractions grossières comme 63 μ m-32 μ m où les argiles font défaut.

5.3. Discussions

Les différences entre la fraction fine et la fraction grossière sont dues principalement à deux niveaux: physique et géochimique. Par conséquent, toutes les tentatives de la normalisation de l'effet granulométrique se concentrent sur ces deux critères.

5.3.1. Approche Physique

Pour qu'un critère physique puisse être utilisé dans la normalisation, il doit être d'abord quantifiable, comme la taille des grains et la surface spécifique des sédiments.

Normalisation granulométrique. La normalisation granulométrique a pour objet de réduire l'effet de la granulométrie sur les variations de concentrations métalliques des sédiments. Elle consiste à réduire la fraction de sédiments qui est largement chimiquement inerte (quartz, feldspaths et carbonates de calcium), et augmenter les substances actives dans l'enrichissement des métaux (hydroxydes, matière organique ...), (Salomons et Förstner, 1984).

Puisque les métaux traces ont tendance à se concentrer dans la fraction fine des sédiments, plusieurs auteurs ont relié les concentrations totales des métaux aux pourcentages en poids de la fraction fine. Certains auteurs, comme De Groot *et al.* (1971) et Ackermann (1980) ont utilisé cette relation linéaire pour extrapoler les concentrations des métaux traces à 100% de la fraction granulométrique choisie. D'autres, comme Salomons et De Groot (1978) ont préféré l'extrapolation à 50% <16 μ m, parce que cette valeur correspond, dans leur cas, à la médiane de la composition granulométrique des sédiments estuariens étudiés.

Une autre approche de la normalisation granulométrique consiste à doser directement les concentrations des métaux traces dans la fraction fine choisie et que l'on sépare préalablement du sédiment brut (Salomons et Förstner, 1984; Birch *et al.*, 1996). Dans la plupart de ces méthodes on adopte 63 μm comme limite supérieure de la fraction fine pour les raisons suivantes (Förstner et Salomons 1980):

- a. Les métaux traces particuliers d'origine naturelle et anthropogénique sont associés aux particules d'argiles et de silts.
- b. Cette fraction correspond souvent aux matériels transportés par suspension, qui est le mode de transport le plus important par excellence, dans les estuaires, à côté du charriage des matériaux grossiers par le fond.
- c. La séparation de cette fraction par tamisage humide n'altère pas les concentrations des métaux.
- d. De nombreuses études sont basées sur cette limite dans différents environnements permettant ainsi, une meilleure comparaison des résultats.

Cependant, les résultats des concentrations des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut montrent, de manière évidente, que la normalisation granulométrique présente plusieurs inconvénients. Nous allons discuter dans cette section les principales limitations de cette méthode.

L'approche mathématique de la normalisation granulométrique, basée sur l'extrapolation des concentrations métalliques à 100% de la fraction fine choisie, nécessite une très bonne corrélation linéaire entre les concentrations des métaux traces et les teneurs de la fraction fine dans les sédiments. Or, si cette méthode pourrait réussir dans certains sédiments marins bien classés (figure 4.4, De Groot *et al.*, 1971), elle ne peut pas s'appliquer à des sédiments mal classés comme dans le cas de l'estuaire de l'Escaut (Van Alsonoy, 1993). De plus, le niveau de ces corrélations varie d'un élément à l'autre et suivant les milieux (Lorrington, 1990).

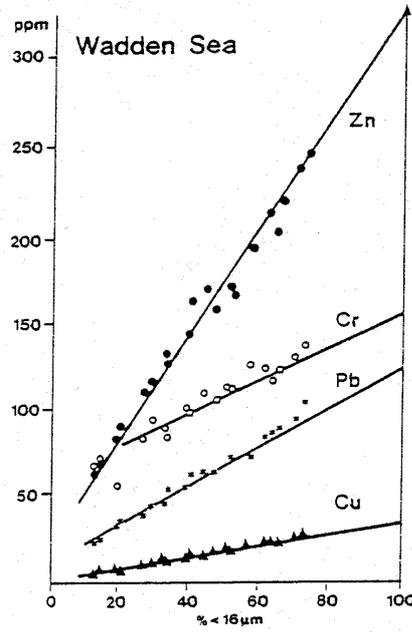


Figure 4.4: La distribution des métaux traces en fonction des proportions des fractions fines (<16µm) dans les sédiments (De Groot *et al.*, 1971)

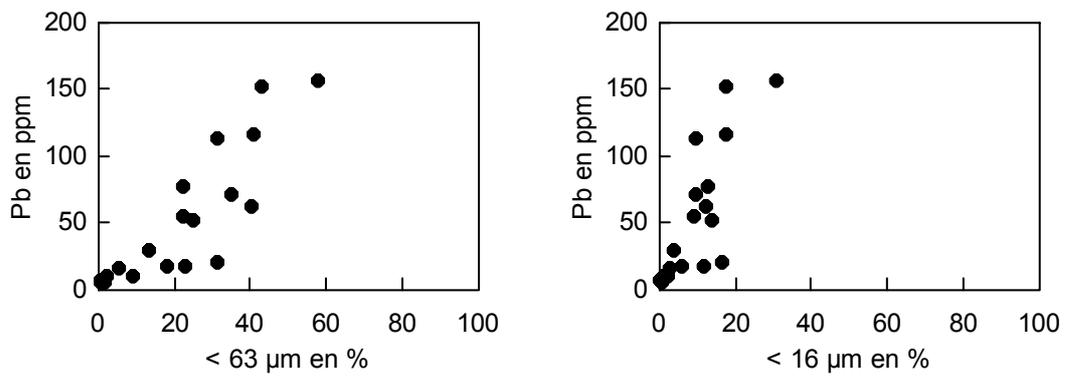
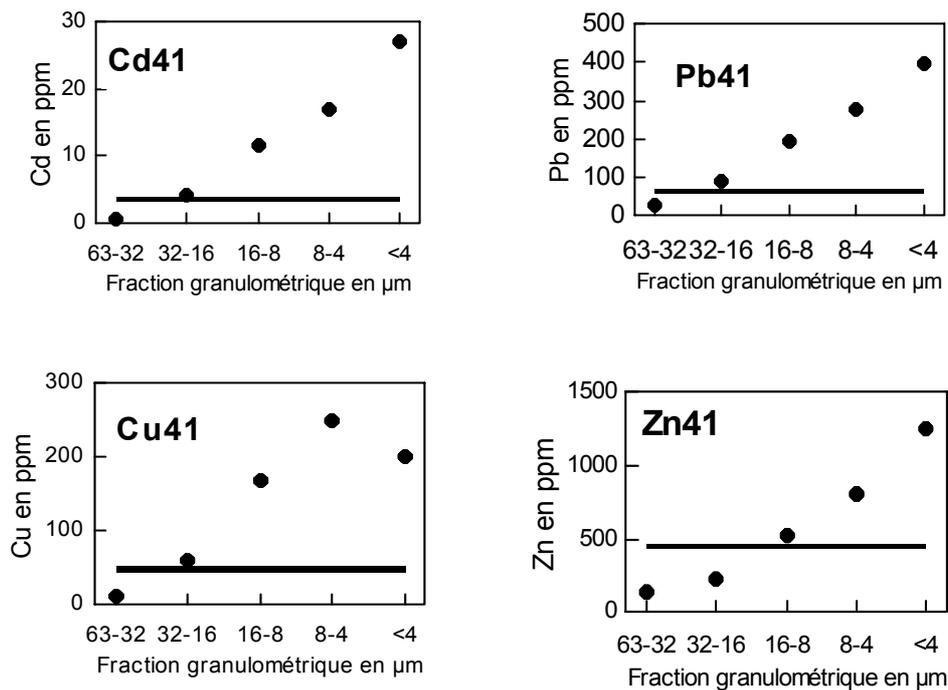


Figure 4.5: La distribution des métaux traces en fonction des proportions des fractions fines (<63µm et <16µm) dans les sédiments

En effet, dans notre cas, le rapport entre les concentrations des métaux traces et les teneurs de la fraction fine, ne permet pas une telle extrapolation (figure 4.5). En plus, les teneurs de la fraction fine sont généralement faibles même dans les vases, ce qui ne permet pas d'appliquer cette méthode sans grand risque d'erreur, dans le cas des



sédiments estuariens de l'Escaut.

Figure 4.6. (•) Distribution des métaux traces dans le spectre granulométrique, et (—) les concentrations respectives des éléments dans l'échantillon entier situé à Doel (échantillon 41).

Par ailleurs, la granulométrie n'est pas un critère déterminant de la distribution des concentrations métalliques dans le spectre granulométrique puisque cette distribution varie d'un élément à l'autre (figure 4.6). Pour certains éléments l'enrichissement dans le spectre granulométrique est proportionnel à la taille des grains, comme le Cd, le Pb et le Zn. Par contre, pour d'autres la distribution n'est pas

linéaire avec une diminution systématique des concentrations dans la fraction la plus fine $<4\mu\text{m}$, comme le cas du Cu, du Cr, du Ni, du Co et du Mn.

	Echantillon			
fraction	34	36	41	43a
μm	%	%	%	%
63-32	46.5	37.3	20.0	47.6
32-16	22.4	22.7	26.9	24.4
16-8	12.5	16.7	17.5	14.0
8-4	0.32	0.38	14.8	0.37
<4	18.3	22.9	20.6	13.6

Tableau 4.6. Proportions des fractions granulométriques présentes dans les 4 vases amont choisies

La mesure directe des concentrations des métaux traces dans la fraction fine, pose un véritable problème au niveau du choix de la limite de cette fraction qui est très controversée. En effet, le profil de concentrations de chacun des métaux traces étudiés montre une parfaite continuité dans le spectre granulométrique $<63\mu\text{m}$ (figure 4.2). Par conséquent, le problème de l'effet granulométrique sur les variations de concentrations des métaux traces sera tout simplement déplacé, puisque l'enrichissement de ces métaux suivant le diamètre décroissant des grains, persiste même dans la « fraction fine ». Autrement dit, les éléments de dilution des concentrations métalliques dans une même fraction granulométrique sont présents à des proportions différentes d'un sédiment à l'autre. Par exemple, les concentrations des métaux traces dans la fraction ($63\mu\text{m}$ - $32\mu\text{m}$) sont généralement inférieures à leur concentration moyenne respective dans l'échantillon entier (figure 4.6). D'où le risque d'une dilution variable des concentrations métalliques selon la proportion de la fraction $63\mu\text{m}$ - $32\mu\text{m}$, peu contaminée, pouvant entraîner une interprétation erronée des niveaux de contamination. De plus, cette gamme granulométrique constitue la majeure partie de la fraction fine $<63\mu\text{m}$ (tableau 4.6).

Il faut rappeler également que de point de vue composition chimique, la fraction 63 μm -32 μm est constituée principalement de SiO_2 avec plus de 67 % en moyenne (tableau 4.2). Par ailleurs, l'analyse minéralogique a pu mettre en évidence l'abondance du quartz dans cette fraction avec des teneurs non négligeables de feldspaths et de calcite d'une part, et l'absence des argiles d'autre part (figure 4.7).

Ce sont autant d'éléments qui montrent, de façon évidente, que cette fraction 63 μm -32 μm continue à jouer un rôle de dilution variable important des concentrations métalliques dans la phase solide.

Enfin, le choix de 63 μm comme limite de la fraction fine est imposé, avant tout, par la technique de séparation granulométrique par tamisage qui devient peu efficace en dessous de cette limite. Celle-ci n'est donc pas fondée sur des considérations géochimiques, mais plutôt par une limitation technique.

Il existe dans la littérature, d'autres coupures granulométriques comme 16 μm (Zwolsman *et al.*, 1996) et 2 μm (Irion et Muller, 1987) qui sont utilisées pour réduire l'effet granulométrique.

Cependant la distribution des métaux traces dans le spectre granulométrique montre une diminution systématique des concentrations de la plupart de ces métaux dans la fraction la plus fine obtenue par élutriation (<4 μm). L'analyse chimique et minéralogique montrent que cette fraction est essentiellement argileuse avec prédominance des illites et des kaolinites, mais aussi une présence abondante de la calcite qui dépasse en moyenne 16% (tableau 4.2). La diminution systématique des concentrations de la plupart des métaux traces étudiés dans la fraction <4 μm est sûrement liée à l'enrichissement brutal de la calcite dans cette fraction. A cause de cette dilution et à cause de l'élimination d'une partie importante de phases concentrants les métaux comme la matière organique dont certains autres fractions sont riches, la fraction <4 μm n'est pas très adéquate pour la normalisation granulométrique.

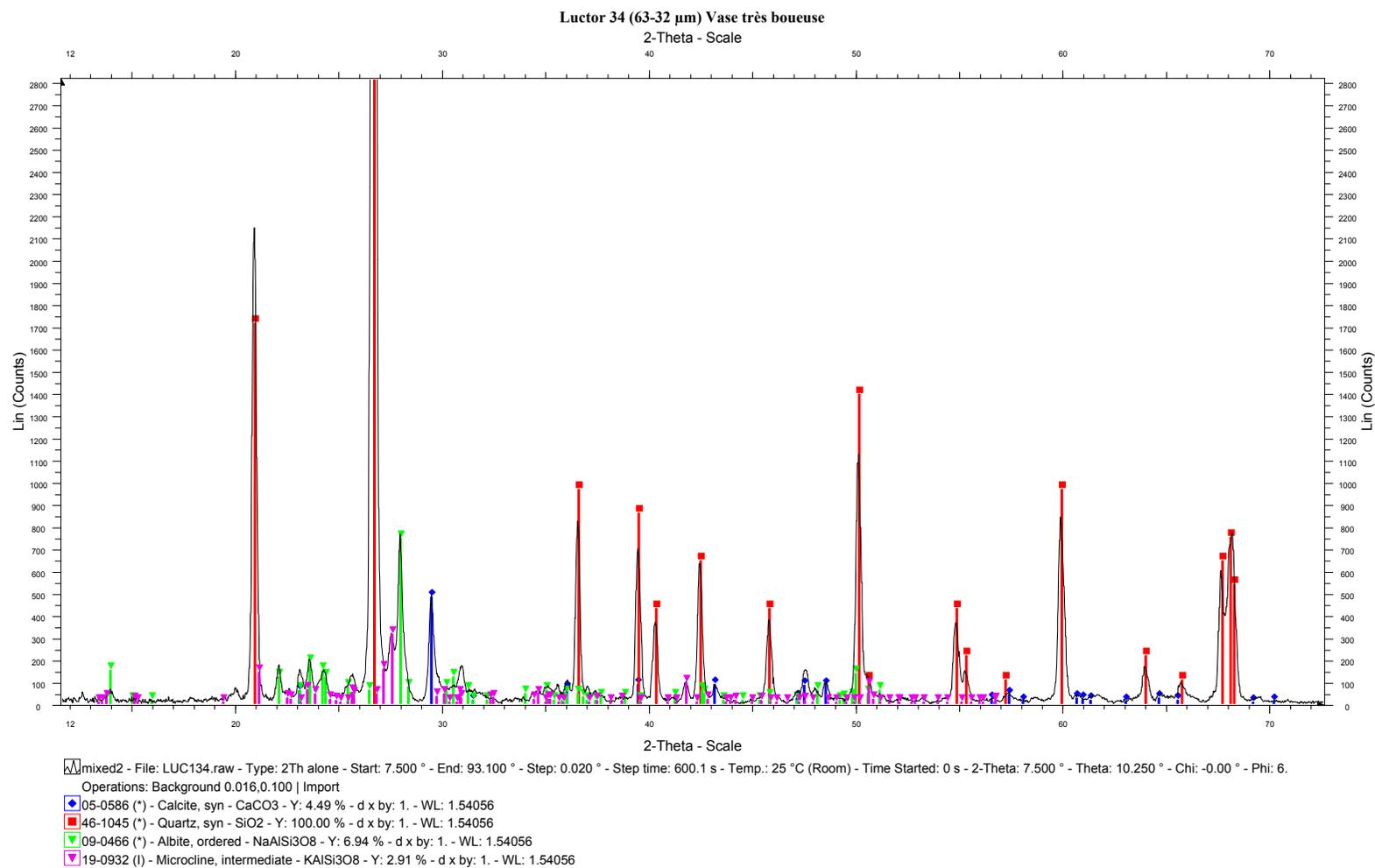


Figure 4.7. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X de la fraction 63-32 μm d'un sédiment vaseux de l'estuaire de l'Escaut.

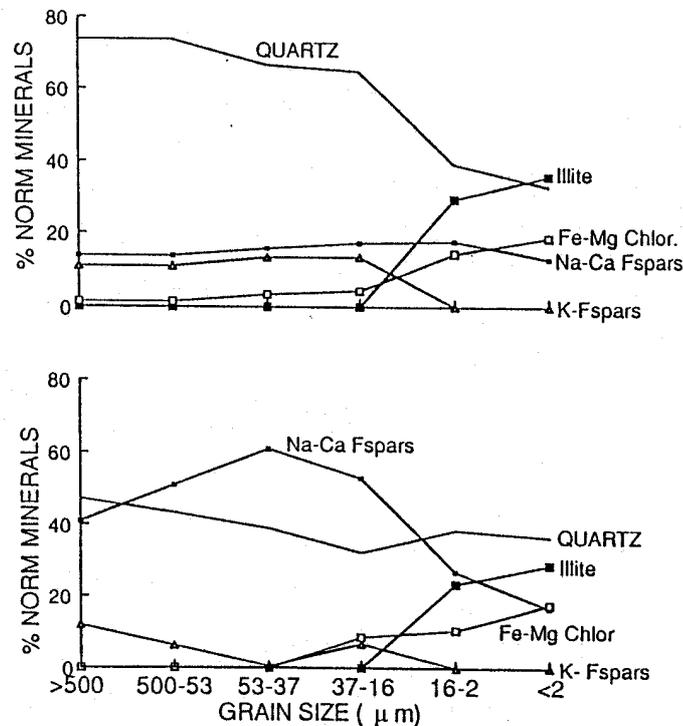
Il reste, finalement, la coupure 16 μm qui paraît la mieux fondée pour plusieurs raisons:

- (i) Les concentrations métalliques respectives dans les fractions (16 μm -8 μm), (8 μm -4 μm) et (<4 μm) sont toujours supérieures à la concentration observée dans le sédiment total correspondant (figure 4.6).
- (ii) C'est dans ces fractions que sont concentrés les principaux colloïdes, comme la matière organique ou certains sulfures qui donnent la coloration noire que nous avons observée dans cette matière fine (<16 μm).
- (iii) Les concentrations de la plupart des métaux traces sont relativement homogènes, si l'on néglige la fraction 8 μm -4 μm très riches en métaux.
- (iv) D'après Loring et Rantala (1988), on assiste à une chute brutale des niveaux de quartz et de feldspaths et une augmentation nette des argiles à ce niveau (16 μm) du spectre granulométrique (figure 4.8). Ceci est confirmé par les analyses minéralogiques du spectre granulométriques <63 μm dans le cas des sédiments estuariens de l'Escaut.

Il est donc préférable, d'après ces considérations, de limiter la fraction fine à 16 μm au lieu de prendre arbitrairement 63 μm , si l'on veut choisir la correction granulométrique comme méthode de normalisation. Cependant, cette approche granulométrique de la normalisation à 16 μm n'est pas appropriée pour les métaux les plus toxiques étudiés tels que le Cd, le Pb et le Zn, qui s'enrichissent continuellement avec la diminution de la taille granulométrique.

De manière générale, la granulométrie n'est pas suffisante pour expliquer toutes les variations de concentrations des métaux traces d'origine naturelle, ou d'identifier les contaminations métalliques des sédiments (Loring et Rantala, 1988). En effet, la composition chimique et minéralogique de la fraction fine <63 μm ou <16 μm , varie considérablement d'un échantillon à l'autre. Par conséquent, on assiste à des dilutions

variables ou à des concentrations variables suivant les phases constituant la fraction



fine choisie.

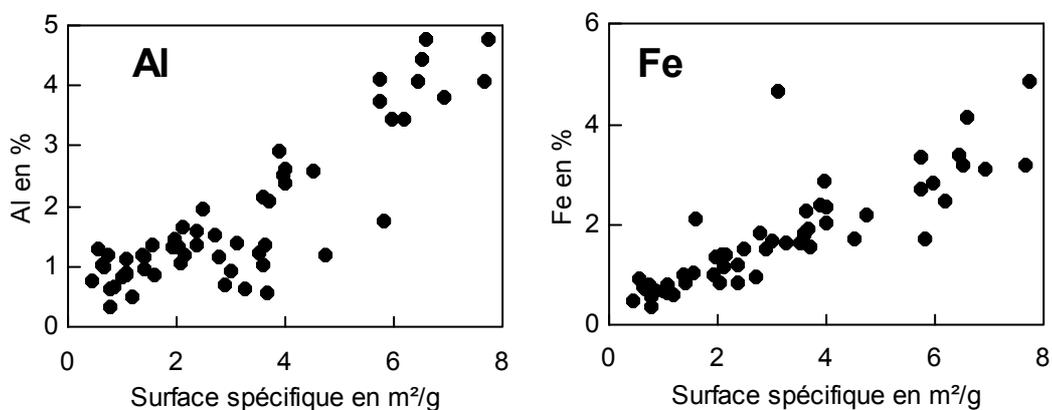
Figure 4.8. Distribution minéralogique dans le spectre granulométrique des sédiments normaux (en haut), et des sédiments dérivés de l'érosion glaciaire des roches ignées (en bas) (Loring et Rantala, 1988).

Par ailleurs, cette normalisation pose de réels inconvénients pratiques:

- (i) Dans les sables la quantité de matière fine est insuffisante pour réaliser des tamisages afin d'obtenir la fraction $< 63\mu\text{m}$, et encore moins pour réaliser des élutriations pour obtenir des fractions plus fines; $16\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$ ou $4\mu\text{m}$. C'est le cas des sédiments de la zone aval de l'estuaire de l'Escaut. D'autre part, JMG (Joint Monitoring Programme, dans Kersten *et al.*, 1994) recommande de prendre en considération seulement les sédiments contenant plus de 20 % $< 63\mu\text{m}$ pour les

programmes de surveillance parce qu'ils contiennent suffisamment d'éléments fins qui supportent une charge appréciable de contaminants d'une part, et parce qu'ils sont suffisamment homogènes pour minimiser les variations intra et inter-échantillons d'autre part.

(ii) L'éluatriation, nécessite un fractionnement par voie humide utilisant des agents



dispersants qui accroissent le risque de mobilisation des métaux.

Figure 4.9. Concentrations du Fe et de l'Al en fonction de la surface spécifique.

Normalisation par la surface spécifique. Il existe une très bonne corrélation linéaire du Fe et de l'Al avec la surface spécifique dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut (figure 4.9). Cette relation est liée à la forte contribution des argiles et des oxyhydroxydes de fer amorphes dans la grandeur de la surface spécifique. De même pour l'Al qui est essentiellement associé aux argiles connues pour leurs grandes surfaces spécifiques. Il existe, par contre, une population de sédiments ayant une surface relativement grande (3-4 m²/g) mais qui sont pauvre en Al (< 1%). Ces échantillons sont généralement des sables pauvres en matière organique mais riches en débris de coquillage et en Fe. Celui-ci est sûrement à l'origine des valeurs relativement élevées, dépassant parfois 3 m²/g, observées dans certains sédiments

sableux. A l'exception du Ni et du Co, cette surface anormalement grande des sables reste, néanmoins, largement inerte vis-à-vis de la fixation des métaux traces (figure 4.10). Ce Fe contribuant fort à la surface spécifique doit être du Fe issu des rejets liés à des activités sidérurgiques qui avaient lieu notamment à l'amont d'Hemiksem.

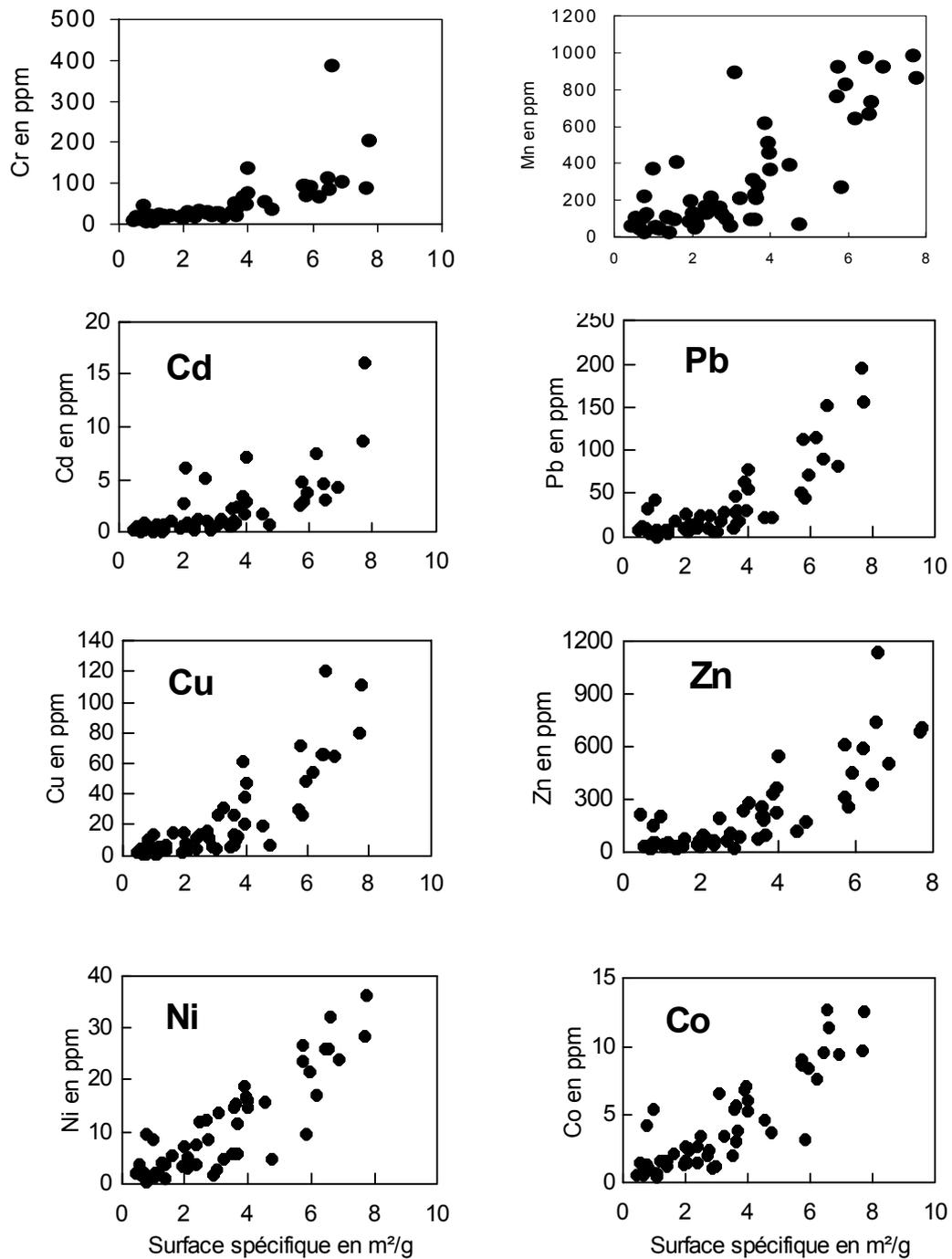


Figure 4.10. Distribution des métaux traces en fonction de la surface spécifique

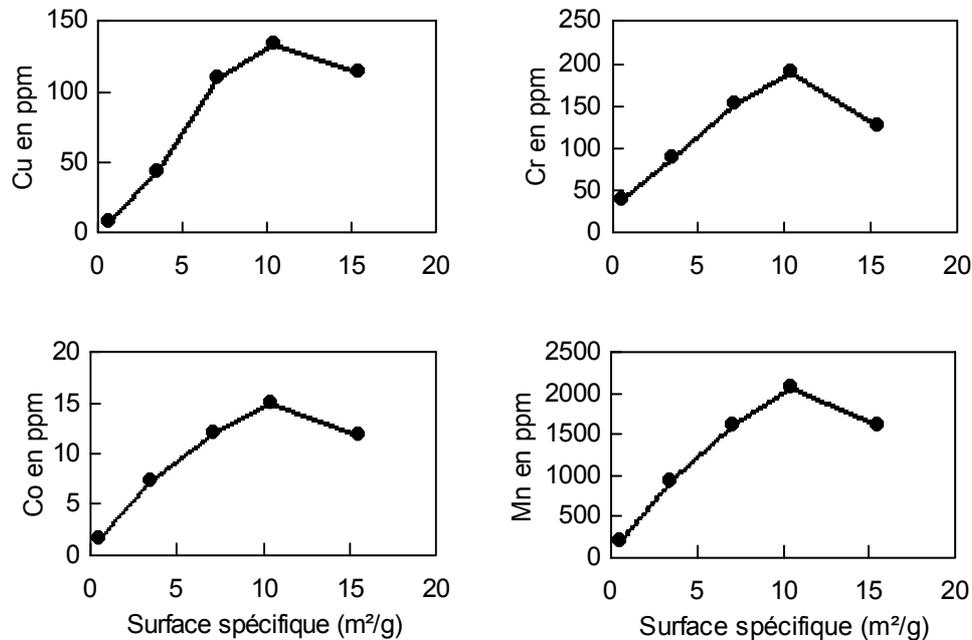
L'échantillon prélevé à ce niveau est caractérisé par une surface spécifique anormalement élevée, dépassant $25 \text{ m}^2/\text{g}$ et il est très concentré en Fe ($> 8\%$) mais très pauvre en métaux traces.

Ainsi, l'effet de la granulométrie sur les variations de concentrations des métaux traces particulières peut être difficilement normalisé par la surface spécifique. Il est certain que cette approche de la normalisation tient compte du sédiment entier et ne pose pas de problème de coupure granulométrique, mais dans notre cas, une partie importante de cette surface (jusqu'à $3 \text{ m}^2/\text{g}$) reste inactive dans la fixation des métaux traces.

En effet, les profils longitudinaux de concentrations métalliques normalisées par rapport aux surfaces spécifiques ne permettent pas d'interpréter clairement les distributions des métaux traces dans l'estuaire. Il se dégage, néanmoins, une zone d'enrichissement globale autour de Doel pour certains métaux traces considérés. D'autre part, deux pics de concentrations normalisées sont détectés à Tamise, vers le km 100, pour le Pb, le Ni et le Co. Ces pics correspondent à des échantillons de sables grossiers noirâtres de faibles surfaces spécifiques. Ces échantillons sont relativement riches en matière organique (3.56% et 4.07%) qui explique leurs coloration noire. Cette matière organique est caractérisée par un rapport excessivement grand du C/N qui est de l'ordre de 46. Cette valeur témoigne d'une pollution organique importante à ce niveau accompagnée par une remarquable pollution métallique, impliquant notamment le Pb, le Ni et le Co.

La surface spécifique n'est pas le seul élément contrôlant la capacité d'adsorption des métaux. Ainsi, dans l'échantillon 41 par exemple, les concentrations de certains métaux traces étudiés diminuent dans la phase la plus fine qui correspond aux surfaces spécifiques les plus élevées (figure 4.11). Ceci peut s'expliquer encore une fois par la présence abondante de la calcite dans la fraction $< 4 \mu\text{m}$, contribuant à la grandeur physique de la surface spécifique mais pas (ou très peu) au pouvoir de fixation des métaux traces par cette surface. Ce n'est pas donc la grandeur physique

de la surface spécifique qui détermine l'enrichissement des métaux traces dans les sédiments mais c'est surtout sa nature chimique. Par conséquent une normalisation



des concentrations des métaux traces par une approche géochimique est préférable.

Figure 4.11. Concentration des métaux traces dans le spectre granulométrique $<63\mu\text{m}$ en fonction de la surface spécifique correspondant aux différents fractions granulométrique dans l'échantillon 41 situé à Doel ($63\text{-}32\mu\text{m}$, $32\text{-}16\mu\text{m}$, $16\text{-}8\mu\text{m}$, $8\text{-}4\mu\text{m}$ et $<4\mu\text{m}$).

5.3.2 Approche géochimique

De point de vue composition minéralogique, les sables estuariens de l'Escaut sont formés essentiellement de quartz de calcite et de feldspaths. Par contre, dans les vases on note une présence nette des argiles sous forme de kaolinite et d'illite, à côté du quartz et de la calcite (cf. *chapitre 3*). Il faut noter, par ailleurs, que les spectres de diffractions des rayons X montrent clairement que le background au niveau des vases est beaucoup plus important qu'au niveau des sables. Cette différence s'explique par la composition chimique respective des sables et des vases. En effet, ces dernières

sont beaucoup plus riches en matière organique et en oxyhydroxydes de Fe qui sont amorphes, avec respectivement 9.58 % et 8.71 %, comparés à 2.74 % et 3.68 % dans les sables.

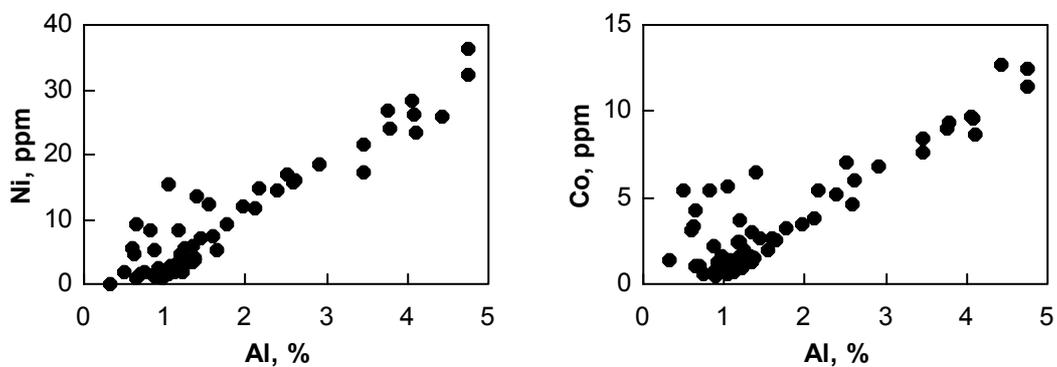
En général, les métaux traces sont associés principalement à la matière organique, aux argiles, aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn et éventuellement aux sulfures dans les milieux anaérobiques. Comme il a été confirmé par les analyses chimiques des sédiments de l'Escaut, toutes ces phases sont plus concentrées dans les éléments fins. Les métaux traces sont liés à l'une de ces phases ou distribués sur plusieurs phases à la fois, suivant les conditions physico-chimiques du milieu et selon les métaux. Si l'on veut mieux interpréter la variabilité des métaux traces dans la phase solide, il serait donc plus raisonnable de distinguer la contribution de chacune de ces phases dans l'enrichissement des métaux traces dans les sédiments. Cependant, la séparation effective et l'analyse individuelle de ces composantes minérales et organiques sont très difficiles et peu pratiques (Kersten et Förstner 1989). Par conséquent, une telle association doit être assurée par une relation indirecte (Lorring et Rantala, 1988) basée sur l'un des éléments caractéristiques de ces phases concentrants les métaux traces particuliers.

La normalisation par un élément chimique de référence comme l'Al, le Li, le Fe, le Sc, le Cs... ou même la matière organique, a été suggérée pour réduire l'effet de la granulométrie sur les concentrations des métaux traces dans la phase particulaire.

Le principe est basé sur le fait que l'élément chimique de référence soit conservatif n'étant pas affecté de manière significative par les processus diagénétiques dans le cas des sédiments, et que la relation soit linéaire entre les métaux étudiés et cet élément. Autrement dit, une bonne corrélation linéaire entre les métaux traces et l'élément de référence est nécessaire (Schiff et Weisberg, 1999). L'aluminium est considéré comme l'élément majeur idéal pour la normalisation géochimique des métaux traces dans les sédiments et la matière en suspension (Schropp *et al.*, 1990; Hanson *et al.*, 1993) pour les raisons suivantes:

(i) L'Al est un élément conservatif, n'étant pas affecté significativement par les processus diagénétiques (Kersten et Förstner 1991).

(ii) L'Al est un constituant majeur des argiles, sa concentration est considérée comme naturelle non affectée par les apports anthropiques (Windom *et al.*, 1989). Les argiles sont fort présents dans la fraction fine des sédiments et des suspensions à laquelle la plus grande partie des métaux traces est liée (Regnier et Wollast, 1993). Aussi faut-il souligner qu'en général, il y a une bonne corrélation entre l'Al associé aux argiles et les autres colloïdes comme la matière organique et le fer sous forme d'oxyhydroxyde de Fe. Cette relation s'explique par les conditions hydrodynamiques et de salinité qui déterminent les lieux privilégiés de leurs accumulations communes et par conséquent leur enrichissement conjoint dans les sédiments estuariens. Il y a donc une relation directe de l'Al avec les métaux traces qui sont associés aux aluminosilicates et indirecte avec ceux qui sont



associés aux autres phases colloïdales.

Figure 4.12. Distribution des concentrations des métaux traces (Ni et Co) en fonction des teneurs en Al des sédiments.

(iii) Des valeurs de référence du rapport métal/Al ont été établies pour divers métaux traces dans différents milieux (Kersten *et al.*, 1994): roches crustales, sols,

particules atmosphériques, argiles, matière en suspension marines... Ces concentrations normalisées peuvent être comparées à celles obtenues pour les sédiments d'une zone déterminée tel que l'estuaire de l'Escaut.

Il faut cependant noter qu'il est absolument nécessaire, avant tout programme de monitoring, de s'assurer de la bonne corrélation entre les concentrations des divers polluants potentiels étudiés et l'élément servant à la normalisation. Or, si l'Al est très bien corrélé avec les métaux traces de l'ensemble des sédiments (tableau 4.7), l'examen détaillé des profils métal/Al montre que cette relation est très floue pour les faibles valeurs d'Al qui correspondent à des échantillons sableux (figure 4.12).

n=56	Mn	Zn	Ni	pb	Cu	Co	Cr	Cd
Li	0.914	0.848	0.949	0.835	0.904	0.916	0.761	0.706
Al	0.864	0.844	0.941	0.843	0.891	0.890	0.775	0.696
Fe	0.869	0.790	0.854	0.733	0.829	0.848	0.702	0.630
COD	0.881	0.888	0.946	0.885	0.922	0.918	0.787	0.713

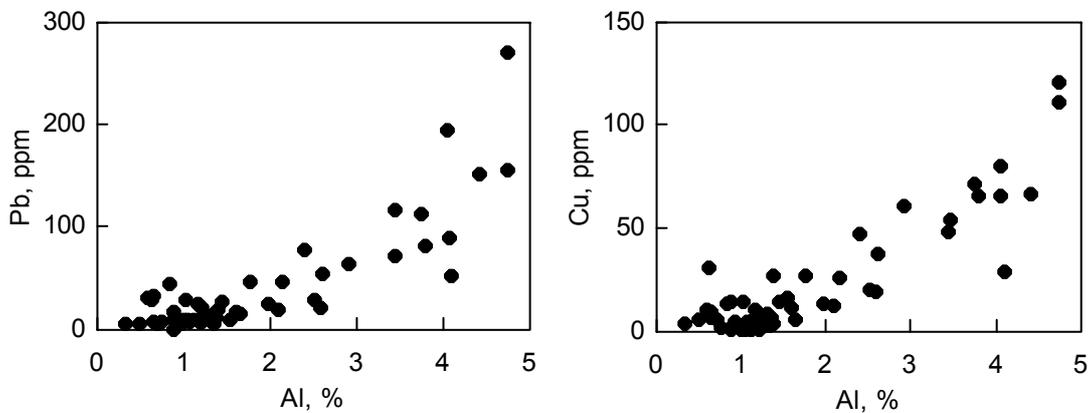
Tableau 4.7. Corrélation des métaux traces avec le Li, l'Al, le Fe et le COD, dans l'ensemble des sédiments.

En effet, les corrélations linéaires entre tous les métaux traces étudiés et l'Al sont non significatives dans les sables (tableau 4.8) contrairement aux travaux de Baeyens *et al.*, (1991). Cette mauvaise corrélation des métaux traces avec l'Al dans les sables a été également relevée par Kerstein *et al* (1994). D'après Loring, (1990) l'absence de relation entre l'Al et les métaux traces est due généralement à l'association de l'Al aux feldspaths dans les fractions $>16\mu\text{m}$.

n=37	Mn	Zn	Ni	pb	Cu	Co	Cr	Cd
Li	0.726	0.440	0.680	0.340	0.846	0.586	0.501	0.296
Al	0.155	0.027	0.429	0.063	0.257	0.037	0.373	0.020
Fe	0.737	0.539	0.547	0.302	0.692	0.533	0.504	0.009
COD	0.539	0.571	0.683	0.763	0.595	0.627	0.436	-0.012

Tableau 4.8. Corrélation des métaux traces avec le Li, l'Al, le Fe et le COD, dans les sables.

Les feldspaths contribuent fort aux teneurs des sédiments en Al mais peu ou pas aux teneurs des métaux traces. Par conséquent, la relation des métaux traces avec l'Al est affaiblie et le rapport métal/Al sera naturellement plus faible dans les sables que dans les vases. Rappelons, par ailleurs, que l'analyse minéralogique a montré une présence



nette des feldspaths dans les fractions grossières (figure 4.6).

Figure 4.13. Les concentrations des métaux traces en fonction des concentrations en Al dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

D'autre part, l'enrichissement en métaux traces dans les sédiments n'est perceptible que lorsque leurs teneurs en Al dépasse 2% environs (figure 4.13). Par conséquent,

on ne peut pas exclure une interférence des feldspaths sur la relation métal/Al, dans le cas des sédiments sableux de l'estuaire de l'Escaut.

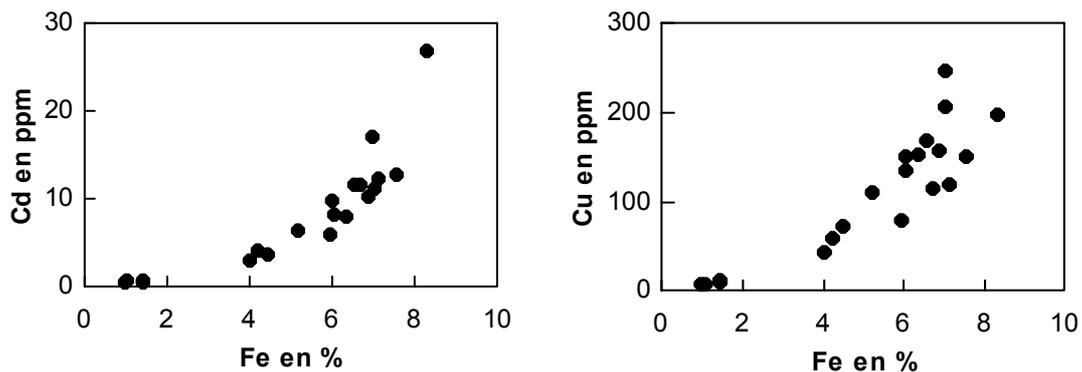
Pour résoudre ce problème d'interférence des feldspaths sur la relation des métaux traces avec l'Al dans les sables, le Li peut parfaitement servir comme élément de référence universel pour la normalisation des métaux traces particulières (Loring et Rantala, 1988; Loring, 1990). Le Li est présent dans les sédiments avec des concentrations facilement détectables, il est conservatif et non influencé par les activités anthropogéniques (Loring, 1990). De plus, le Li n'entre pas dans la constitution des feldspaths, contrairement à l'Al. Par contre, il peut remplacer le Fe et le Mg, mais pas le Na et le K, dans les micas.

La comparaison des corrélations montrent, effectivement, que dans les sables, tous les métaux traces étudiés sont beaucoup mieux corrélés avec le Li qu'avec l'Al (tableau 4.8). Il faut souligner, d'ailleurs, que de manière générale, les corrélations des métaux traces sont meilleurs avec le Li qu'avec l'Al, dans l'ensemble des sédiments étudiés (tableau 4.7). Par conséquent, le Li est l'élément qui convient le plus pour la normalisation géochimique des métaux traces particulières dans les sédiments estuariens de l'Escaut, contrairement à la plupart des études précédentes qui ont adopté l'Al comme élément de référence. Il est donc très recommandé, dans les futures travaux, d'étudier la normalisation des métaux traces par le Li. Cependant, pour les études de comparaisons ou de l'évolution historique de la pollution métallique, nous sommes toujours contraints actuellement d'utiliser la normalisation par l'Al qui est toujours très efficace dans le cas des vases et des matières en suspension.

Il existe, par ailleurs, dans la littérature d'autres éléments qui ont servi à la normalisation géochimiques des métaux traces particulière comme la matière organique (Cato, 1977; Windom *et al.*, 1989; Daskalakis et O'Conner, 1995) et le Fe (Rule, 1986; Morse *et al.*, 1993; Schiff et Weisberg, 1999).

Dans le cas de la matière organique, une étude détaillée réalisée par Cato (1977) (dans Loring, 1988) a montré une relation linéaire du type $ax + b$ entre les teneurs en métaux traces et les teneurs organiques des sédiments, dans laquelle la pente (a) de l'équation peut être utilisée pour distinguer le degré ou le niveau de contamination. En effet, il a trouvé qu'une augmentation de la pente du rapport métal/carbone organique correspond à une augmentation de la contamination. Une relation forte entre Hg, Cd et le Pb avec la matière organique a été trouvée aussi par Loring (1975, 1976, 1984) et Zwolsman et al. (1996). La matière organique joue un rôle très efficace dans le contrôle des niveaux de contamination, notamment dans les estuaires et les côtes adjacentes.

En effet, il existe également, dans les sédiments estuariens de l'Escaut, de bonnes corrélations entre les concentrations des métaux traces particulières et les teneurs en matière organique (tableau 4.7). Cependant, cette dernière ne peut pas servir à la normalisation géochimique des métaux traces dans le cas de l'Escaut, à cause de la grande charge organique d'origine anthropogénique (Wollast, 1988). De plus, la matière organique n'est pas conservative, puisqu'une partie importante est oxydée dans les sédiments et la matière en suspension de l'Escaut (Middelburg et



Nieuwenhuize, 1998).

Figure 4.14. Les concentrations du Cd et du Cu en fonction des teneurs en Fe dans les différentes fractions granulométriques (63-32; 35-16; 16-8; 8-4 et <4 μm) des échantillons 34, 36, 41 et 45a de vases.

Enfin, le Fe ne peut pas être choisi pour la normalisation de l'effet granulométrique, à cause de son comportement non conservatif. De plus, le Fe présent dans la fraction grossière ne semble jouer aucun rôle dans la fixation des métaux traces (figure 4.14).

Il faut rajouter à cela, que la forte réduction des oxyhydroxydes de fer dans les sédiments anaérobiques (Luoma, 1990) peut perturber la relation des métaux trace avec le Fe et fausser l'interprétation de ce rapport. Autrement dit, un élément associé aux argiles peut montrer un certain enrichissement dans la zone anaérobiques seulement par le fait qu'une partie du Fe passe vers la phase dissoute, et pas forcément par une précipitation de l'élément ou par un apport externe. Nous allons voir dans le chapitre 5 que la fraction réactive du Fe qui dépasse souvent 30% du Fe totale, diminue significativement en profondeur du sédiment caractérisée par des conditions pourvue d'oxygène.

6.5. Conclusions

L'application de certaines méthodes de normalisation usuelles sur les sédiments estuariens de l'Escaut a montré que:

De manière générale, la granulométrie n'est pas un critère suffisant pour expliquer toute les variations de concentrations des métaux traces d'origine naturelle, ou d'identifier les contaminations métalliques des sédiments. L'approche mathématique de la normalisation granulométrique, basée sur l'extrapolation des concentrations métalliques à 100% ou à 50% de la fraction fine choisie, ne peut pas être appliquée, sans grand risque d'erreur. Par ailleurs, la mesure directe des concentrations des métaux traces dans la fraction fine, pose un véritable problème au niveau du choix de la limite de cette fraction puisque l'enrichissement de ces métaux suivant le diamètre décroissant des grains, persiste même dans la « fraction fine ». De point de vue

pratique, la quantité de matière fine, dans les sables, est insuffisante pour réaliser des tamisages et encore moins pour les élutriations.

Par contre, la normalisation par la surface spécifique présente l'avantage de considérer le sédiment entier et ne pose donc pas de problème de limite ni d'hétérogénéité de la « fraction fine ». Cependant, une partie très importante de cette surface spécifique d'environ $3\text{m}^2/\text{g}$, reste inactive pour la fixation des métaux traces. De plus, il n'existe pas de données comparatives dans la littérature.

Enfin, l'approche géochimique est pratique et tient compte du sédiment entier sans problème d'hétérogénéité, représente la meilleure méthode de normalisation. De plus, c'est surtout la nature chimique de la surface spécifique qui détermine l'enrichissement des sédiments en métaux traces, plutôt que sa grandeur physique. Cette méthode montre que le meilleur élément pour normaliser l'effet de la granulométrie fut le Li qui est bien corrélé avec tous les métaux traces étudiés, contrairement à l'Al dont les corrélations avec ces métaux sont non significatives dans les sables, à cause de leurs teneurs assez élevées en feldspaths. En générale, les corrélations avec le Li sont meilleurs que celles avec l'Al dans tous les sédiments estuariens de l'Escaut.

Chapitre 5

Réactivité, mobilité et spéciation des métaux traces dans la phase particulaire des sédiments estuariens de l'Escaut

5.1. Introduction.

La fixation des métaux traces par les sédiments joue un rôle clé dans la régulation des niveaux de contamination de la phase dissoute, (Turekian, 1977; Luoma et Davis, 1983; Di Toro *et al.*, 1990, Petersen *et al.*, 1995), empêchant ainsi de dramatiques effets toxiques sur la faune et la flore dans les systèmes naturelles (Di Toro *et al.*, 1990; Watzin *et al.*, 1994). Sachant, par ailleurs, que les estuaires et les côtes adjacentes sont biologiquement les plus reproductifs des systèmes marins et océaniques (A. Saliot, 1983), ce piégeage des métaux toxiques prend une considération particulière. Il faut noter, néanmoins, que cette fixation n'est pas définitive à cause des changements des conditions biogéochimiques du milieu qui peuvent entraîner une remobilisation importante de certains métaux traces (Saulnier et Mucci, 1999) et provoquer de lourdes conséquences sur la vie biologique de ces systèmes fertiles. Ces conséquences ne s'arrêtent malheureusement pas aux systèmes biologiques marins mais peuvent avoir des impacts très dangereux et imprévisibles sur la santé publique. En effet, les graves intoxications de la population côtière au Minamata au Japon par le mercure le prouvent amplement. C'est dans cette optique

que s'inscrit l'importance majeure de l'étude de la spéciation des métaux traces dans la phase particulaire des sédiments estuariens particulièrement pollués comme le cas de l'Escaut.

Conscient de ce problème réel de remobilisation des métaux traces, de nombreux biogéochimistes tentent d'étudier la spéciation des métaux traces dans la phase solide. La technique d'extraction sélective fut parmi les méthodes les plus utilisées dans ce but (A. Tessier *et al.*, 1979; Förstner *et al.*, 1981; Sims et Patrick, 1978; Miller *et al.*, 1983; Hickey et Kitrick, 1984; Clevenger, 1990; Dudka et Chlopecka, 1990; Ramos *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1996; Howard et Shu, 1996; Gee *et al.*, 1997). Cette technique est basée sur le principe d'attaque sélective de phases concentrants les métaux traces par des réactifs spécifiques (J. M. Martin *et al.*, 1987). Les fractions choisies généralement sont: (1) échangeable; (2) carbonatée; (3) oxyhydroxydes de Fe et de Mn; (4) organique et les sulfures et (5) résiduelle.

Or, l'application de la technique d'extraction sélective (Tessier *et al.*, 1979) sur des pièges à sédiment de l'estuaire de l'Escaut a mis en évidence la non spécificité du $MgCl_2$ et de $NaOAc$ qui sont conçus pour attaquer la phase échangeable, mais qui attaquent également, et de manière appréciable, les carbonates de calcium (F. Ladner, 1996). La méthode des digestions sélective est souvent critiquée pour la non spécificité des réactifs utilisés (Maher, 1984; J. M. Martin *et al.*, 1987; Kheboian et Bauer, 1987; Whalley et Grant, 1994; Boughriet *et al.*, 1995) ou bien à cause de la redistribution et la réadsorption de certains métaux durant l'extraction (Kheboian et Bauer, 1987; Belzile *et al.*, 1989). D'autres débats concernent la séquence de ces extractions, notamment entre la phase réductible et la phase oxydable. Certains auteurs, utilise l'oxydation avant la réduction (Badri et Aston, 1981; Meguellati, 1982 in Martin *et al.*, 1987), mais d'autres résultats montrent que dans des conditions acides, H_2O_2 provoque la dissolution des oxydes de Mn plutôt que l'oxydation de la matière organique. Une procédure alternative propose d'insérer l'étape d'oxydation entre une réduction faible et une réduction forte (Brannon *et al.*, 1976 in Martin *et al.*, 1987; Bertrand, 1979; Allen *et al.*, 1982). Or, McCarty, (1998) a prouvé la non

sélectivité des réactifs conçus pour la réduction faible puisqu'ils attaquent aussi les oxydes de Fe les mieux cristallisés comme la goethite. D'autre part, cette méthode comportant sept étapes devient lourde et nécessite beaucoup de temps.

De manière générale, il est difficile de concevoir une méthode d'extraction sélective universelle s'adaptant à tous les types de sédiments. En effet, l'efficacité des réactifs dépend largement du degré de réactivité d'une même phase (Stumm et Morgane, 1981; F. Ladner, 1996). Par conséquent, la technique d'extraction sélective ne permet pas d'obtenir des conclusions cohérentes concernant les spéciations des métaux traces dans la phase particulaire (McCarty, 1998).

Confrontés à ces difficultés de spécificité concernant la technique d'extraction sélective, nous avons opter pour une approche différente pour résoudre le problème de la détermination des spéciations des métaux traces particulières. Il s'agit d'une simple titration acide du sédiment par HCl 1N qui fourni de nombreuses informations concernant la réactivité, la mobilité et la spéciation des métaux traces en combinaison avec les éléments majeurs.

Pour pouvoir comparer les résultats de titration avec ceux de la digestion sélective, un même échantillon de piège à sédiment situé à Hemiksem a subi les deux méthodes de spéciations. D'autre part, nous avons réaliser des digestions ménagées pour tous les sédiments estuariens de l'Escaut pour évaluer la fraction réactive des métaux traces.

Sur base des résultats obtenus, nous allons discuter tout d'abord, dans ce chapitre, le comportement des différentes phases minéralogiques en fonction du pH, et des éléments majeurs considérés. Par la suite, nous allons examiner les comportements respectifs des différents métaux traces étudiés relatifs aux rajouts d'acides. Ainsi, nous allons pouvoir déterminer les degrés de réactivités et les risques de mobilisation de chaque élément en trace en soulignant également les différences et les analogies de comportements entre ces différents métaux. Finalement, nous allons discuter les

spéciations métalliques dans la phase particulaire en combinant les résultats des titrations acides des éléments majeurs et des métaux traces.

5.2. Résultats.

5.2.1. Digestion ménagée

La digestion ménagée réalisée à l'aide de l'acide acétique 5 % (cf. *Chapitre 2*) permet d'évaluer les fractions labiles des éléments majeurs et des métaux traces dans la phase particulaire des sédiments et des matières en suspension (Wollast et al, 1985).

	<i>Dig. totale</i>	<i>Dig. ménagée</i>	<i>Fraction labile,</i>
	%	%	%
Al	1.8	0.025	1
Fe	1.81	0.19	10
Ca	3.07	3.29	100
Mg	0.33	0.13	39
Na	0.5	0.25	50
K	0.98	0.066	7
	µg/g	µg/g	%
Cd	2.38	1.69	71
Pb	38.2	9.7	25
Cu	22.3	4.09	18
Zn	210	125	59
Cr	47.9	5.07	10
Ni	10.1	3.2	31
Co	4.02	1.81	45
Mn	317	222	70

Tableau 5.1. Les moyennes des proportions labiles des éléments majeurs et des métaux traces dans l'ensemble des échantillons de sédiments estuariens de l'Escaut, déterminées par la digestion ménagée.

Les résultats des concentrations moyennes des éléments dans les sédiments estuariens de l'Escaut, obtenues respectivement par digestions totale et par digestion ménagée sont reportés dans le tableau 5.1. Les fractions relarguées par la digestion ménagée sont exprimés en pourcentage des concentrations totales. Les valeurs détaillées des dosages du produit de la digestion ménagée sont présentées dans l'annexe II.

La fraction mobile extraite par digestion ménagée est très variable d'un élément à l'autre, et elle est par ordre croissant suivant: Al = 1 % < K = 7% < Fe = Cr = 10 % < Cu = 18% < Pb = 25% < Ni = 32% < Mg = 39 % < Co = 45 % < Na = 50 % < Zn = 60% < Mn = 70% < Cd = 71 % < Ca = 100%.

Ces résultats montrent que certaines phases composant le sédiment, sont très réactives comme les carbonates de calcium (Ca) qui sont totalement mobilisables. Par contre, d'autres ne sont pratiquement pas attaquées comme les aluminosilicates (Al, K). La méthode de digestion ménagée est donc, très pratique pour l'évaluation rapide des réactivités et de biodisponibilité de certaines phases minérales des sédiments.

D'autre part, ces résultats montrent également que le relargage de certains métaux traces est très facile comme le Cd, le Mn et le Zn. Ce qui constitue un véritable danger de contamination du milieu naturel par ces métaux et en particulier le Cd. Par contre, d'autres métaux traces sont relativement plus difficiles à mobiliser de la phase solide comme le Cr, le Pb et le Cu. Toutefois, si la fraction anthropogénique est très réactive en général, il pourrait y avoir des formes de polluants très stables. Par conséquent, les pourcentages de réactivités des métaux traces obtenus ne correspondent pas nécessairement à la part anthropogénique de ces métaux dans les sédiments.

5.2.2. Digestion sélective

Le principe de la digestion sélective, est l'attaque spécifique de chaque phase à l'aide de réactifs spécifiques. Dans la méthode de Tessier *et al.*, (1979) très utilisée, on

sélectionne 5 fractions pouvant être affectées par les conditions du milieu. Ces fractions sont: la fraction échangeable, la fraction carbonatée, la fraction oxyhydroxyde de fer et de manganèse, la fraction oxydable qui comporte la matière organique et les sulfures et enfin la fraction résiduelle.

Cette méthode de digestion sélective a été réalisée par F. Ladner (1996) dans le cadre d'un travail de fin d'étude, durant lequel elle a pu améliorer la spécificité des réactifs servant à extraire respectivement la phase échangeable et la phase carbonatée (pour plus de détails, consulter le mémoire de Ladner, F., 1996) .

L'étude a porté sur 5 échantillons de pièges à sédiments répartis le long de l'estuaire de l'Escaut. Dans notre cas, nous avons repris les résultats de la digestion sélective concernant la station d'Hemiksem, afin de les comparer avec ceux de la titration acide effectuée sur le même échantillon de piège à sédiment. Une digestion totale de chaque échantillon a été nécessaire pour pouvoir calculer le pourcentage respectif des métaux traces associé à chaque phase considérée.

Certains métaux traces ne sont pas sélectionnés parce qu'ils manquent soit dans les résultats de la digestion sélective comme le Zn et le Pb, soit dans ceux de la titration acide comme le Ni. Celui-ci n'a pas été dosé dans le cas des titrations acide à cause d'un problème au niveau de la lampe de Ni pour les analyses au four. Par conséquent, seul le Cd, le Cr, le Co et le Mn sont retenus pour les mineurs.

Les résultats de la digestion sélective du piège à sédiment d'Hemiksem sont exprimés en pourcentage par rapport à ceux de la digestion totale. Les résultats des deux digestions sont présentés dans le tableau 5.2.

L'Al ne se trouve de manière appréciable ni dans la phase carbonatée ni dans la phase liée à la matière organique et aux sulfures. Par contre, la phase résiduelle retient 83.1 % d'Al particulaire. L'Al est un des constituants principaux des aluminosilicates qui comportent les argiles, les micas et les feldspaths. Ces phases minérales sont très

réfractaires et par conséquent très difficilement mobilisables, représentant ainsi l'essentielle de la phase résiduelle à côté du quartz.

Le Fe réactif représente environ 70 % du Fe total, dont la majeure partie est sous forme d'oxyhydroxydes (52.1 %). Cette part appréciable du Fe réactif pourra jouer un rôle important dans la diagénèse précoce en générale, et celle des métaux traces en particulier. En effet, une partie de ces oxyhydroxydes de Fe est convertie en sulfures dans le piège à sédiments qui explique 6 % du Fe dans la phase 4 correspondant aux sulfures.

	$\phi 1$	$\phi 2$	$\phi 3$	$\phi 4$	$\phi 5$	ϕ_{total}
	% par rapport à ϕ total					$\mu\text{g/g}$
Al	0	1.7	12.5	2.7	83.1	36580
Fe	0	10.0	52.1	6.0	31.9	33740
Cd	0	81.4	17.6	1.1	0	5.89
Cu	9.1	46.9	27.1	12.7	4.1	67.1
Cr	0	6.4	52.5	15.0	26.1	118
Co	0	35.8	45.1	6.7	12.4	11.1
Mn	0	76.6	17.2	1.6	4.7	660

Tableau: 5.2. Les associations de certains métaux traces dans les différentes phases du piège à sédiment situé à Hemiksem: la phases échangeables $\phi 1$, la phase carbonatée $\phi 2$, la phase oxyhydroxyde de Fe et Mn $\phi 3$, la phase liée à la matière organique et aux sulfures $\phi 4$ et la phase résiduelle $\phi 5$. La phase ϕ totale représente la concentration totale pour chaque élément dans le piège à sédiment à Hemiksem (Ladner, 1996).

A l'exception du Cu, la phase échangeable ne semble jouer aucun rôle dans la fixation quantitative des métaux. Par contre, la phase carbonatée retient presque la totalité du Mn et du Cd présents dans la phase solide, ainsi qu'une partie importante de Co et de Cu. La phase oxyhydroxyde de Fe et de Mn, retient la moitié du Co et du Cr particuliers, et une partie non négligeable du Cu. La phase résiduelle fixe une fraction importante du Cr. Par contre, la phase liée à la matière organique et aux sulfures est presque inactive dans la fixation des métaux d'après la digestion sélective.

Il est intéressant de noter que les résultats obtenus par la digestion sélective pour la station d'Hemiksem sont reproductibles pour toutes les autres stations étudiées.

5.2.3. Titration acide

Les titrations acides ont été réalisées sur cinq échantillons de sédiments déposés répartis le long de l'estuaire de l'Escaut et un échantillon de piège à sédiment (M. El Kasmi, 1998). Ces échantillons sont situés respectivement à Hemiksem, Linkeroever, Doel, Bath, Terneuzen et le piège est situé à Hemiksem (cf. *chapitre 1*, figure 1.1).

Les teneurs totales respectives des échantillons de sédiments en éléments majeurs et en métaux traces sont déterminées préalablement lors des analyses des produits de la digestion totale sur l'ensemble des sédiments (cf. *chapitre 3*)

Les résultats des titrations acides sont exprimés en mg/l pour les éléments majeurs et en µg/l pour les métaux traces. Ces résultats sont ensuite convertis en pourcentage de l'élément relargué, par rapport à sa concentration totale dans la phase solide et seront présentés, pour la station de Doel, en fonction du pH. Les résultats des autres stations seront présentés dans l'annexe II. Les éléments majeurs et mineurs seront présentés successivement suivant un ordre décroissant du pH de mobilisation qui est le pH du début de relargage de l'élément par l'acide. Enfin, une analyse comparative

des résultats entre les 6 échantillons permettra de voir la reproduction ou non des comportements des éléments vis à vis du pH. Les résultats détaillés des titrations acides sont reportés dans l'annexe II.

Les résultats des relargages des éléments majeurs par les titrations acides sont présentés dans la figure 5.1. Le Ca, le Mg et le Mn se mobilisent à partir du pH 8, avec une rapide et forte extraction du Ca qui dépasse 80% à pH 6. A la fin de la

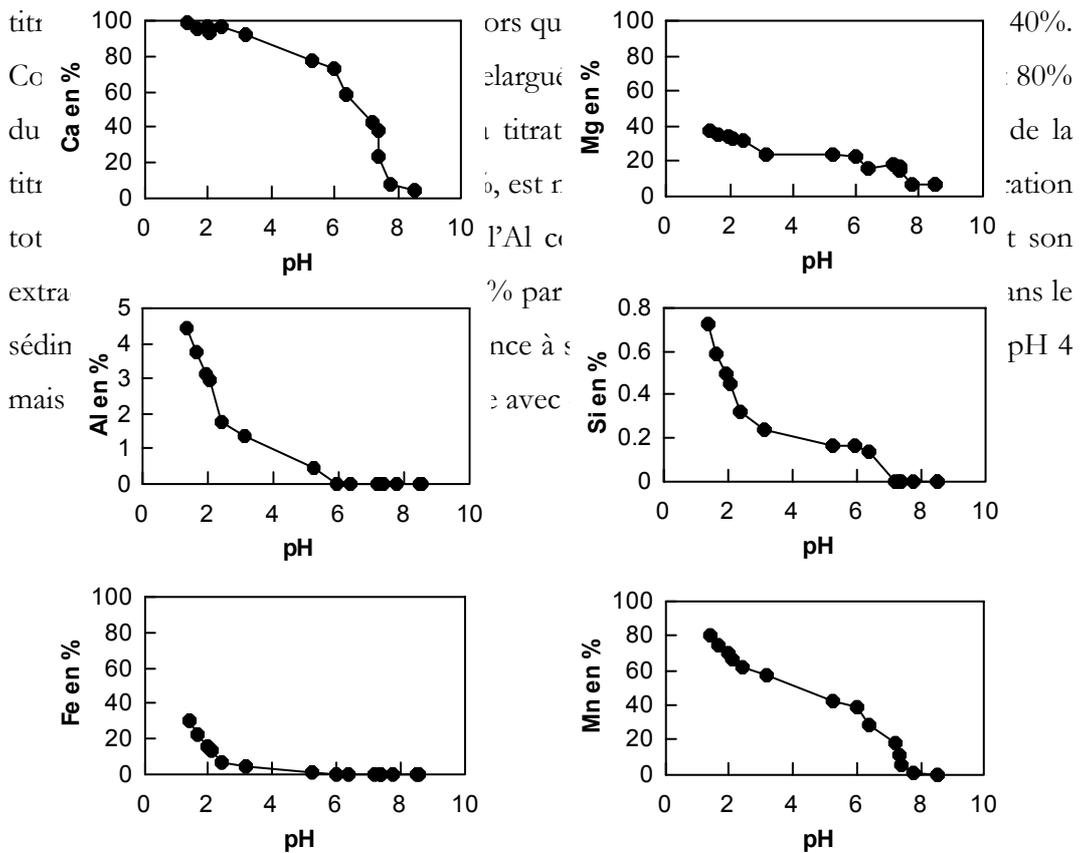


Figure 5.1. Les fractions mobilisées des éléments majeurs par les titrations acides du sédiment de Doel, en fonction du pH.

Les profils des concentrations des métaux traces mobilisés par les titrations acides du sédiment de Doel sont présentés en fonction du pH à la figure 5.2. Le Cd et le Zn montrent une grande similitude de comportement vis-à-vis de la diminution du pH, et celle du Ca avec un début de mobilisation à pH 8 et les mêmes pourcentages mobilisés qui atteignent 88% à la fin de la titration. Le Co commence également à se

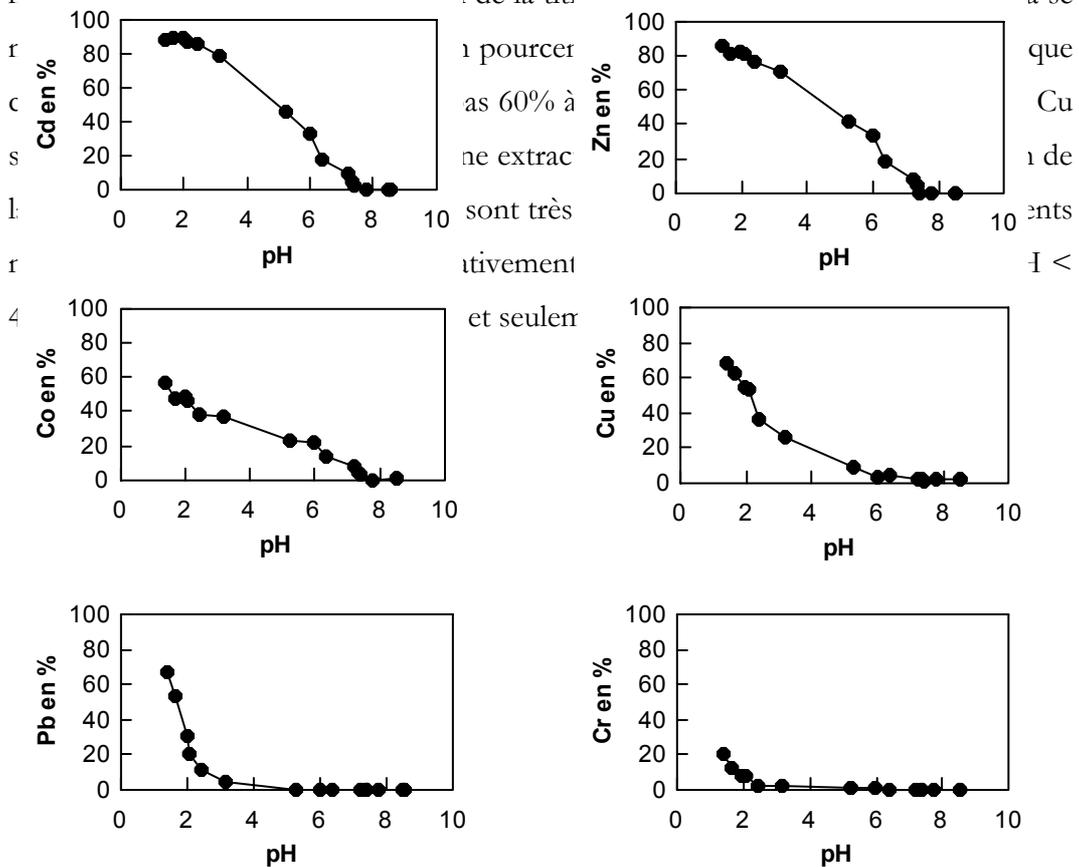


Figure 5.2. Les fractions mobilisées des métaux traces par les titrations acides du sédiment de Doel, en fonction du pH.

Enfin, le phosphore est comme le Fe, le Cr et le Pb, est très difficilement mobilisable, puisqu'il ne commence à se relarguer significativement qu'à partir du pH < 4. A la fin de la titration 60 % de P totale est libéré (figure 5.3).

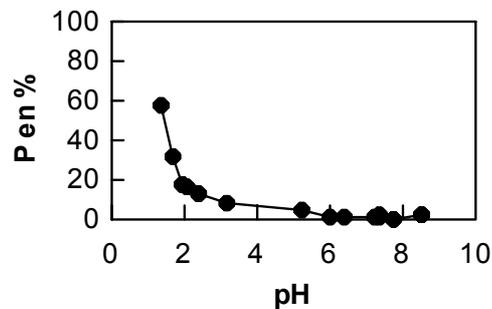


Figure 5.3. Les fractions mobilisées du phosphore par les titrations acides du sédiment de Doel, en fonction du pH.

Si l'on examine l'ensemble des résultats des titrations acides des différents échantillons (annexe II), on peut classer, les éléments majeurs et les métaux traces en trois groupes, suivant leurs pH de mobilisation. Le premier comporte les éléments facilement mobilisables dont le pH de mobilisation est autour de 8. Dans ce groupe se trouve le Ca, le Mg, le Mn, le Cd, le Zn et le Co. Le deuxième groupe est représenté par le Si, l'Al et le Cu dont le pH de mobilisation est de 6. Le troisième est constitué par le Fe, le Pb et le Cr qui ne commencent à se relarguer qu'à des pH inférieurs à 4.

D'autre part, le % de la fraction réactive obtenue en examinant la quantité dissoute en fin de titration permet de classer les éléments majeurs et les métaux traces selon un ordre de réactivité décroissant suivant: $Ca > Mn = Cd = Zn > Cu = Pb > Co > Mg > Fe > Cr > Al > Si$. Cet ordre montre que le Cd, le Pb et le Cu qui sont les métaux traces les plus toxiques sont aussi les plus réactifs. D'où leurs danger pour la vie aquatique dans l'estuaire et dans la côte adjacente. Il faut noter, par ailleurs, que le maximum de réactivité des métaux traces se situe dans la zone d'envasement de l'estuaire de l'Escaut au niveau du port d'Anvers.

5.3. Discussions

5.3.1. Détermination et comportement des phases minéralogiques.

L'analyse des résultats de pH des solutions de titrations est importante, puisque le pH mesuré est le résultat des interactions entre l'HCl et certaines phases qui composent le sédiment. Par contre, le pH théorique est calculé à partir des volumes d'HCl 1N ajoutés et des volumes de suspensions correspondants. Dans les différentes stations, le pH réel (pH mesuré) évolue de 9 jusqu'à environ 1. L'évolution du pH mesuré reflète la consommation ou non des protons ajoutés. Quand une phase est attaquée, le pH réel est relativement tamponné à cause de la consommation des protons ajoutés. Ainsi la courbe de titration (figure 5.4) montrent deux étapes importantes de consommation des protons ; la première entre le pH 8 et 6 et la deuxième à pH inférieur à 3.

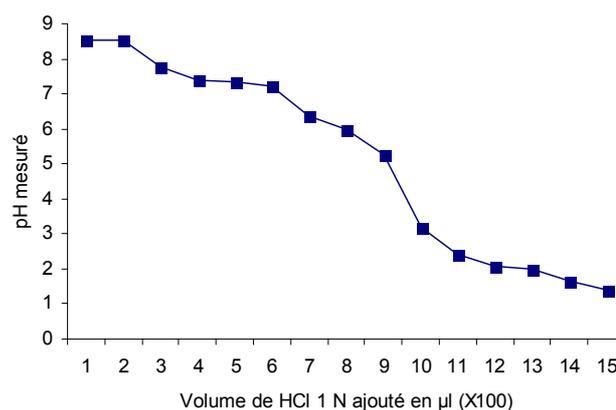


Figure 5.4. Evolution des pH mesurés en fonction des volumes d'acide chlorhydrique ajoutés aux sédiments de Doel mis en suspension.

Ces étapes marquent des phases chimiques, de solubilités différentes, composants les sédiments et qui peuvent nous renseigner sur la spéciation des métaux traces étudiés.

Parmi les éléments majeurs considérés, seuls le Ca, le Mg et le Fe sont mobilisés de manière significative avec des proportions moyennes respectives de 100%, 40% et 30%, contrairement au Si et l'Al. Comme les oxyhydroxydes et les carbonates de Mn peuvent constituer des phases intéressantes pour la fixation de certains métaux traces (Tessier et al., 1996), le Mn peut être également considéré dans la première catégorie des éléments majeurs.

Carbonates. Les résultats des diffraction des rayons X montrent que les carbonates de calcium des sédiments estuariens de l'Escaut sont essentiellement formés de calcite (Cf. chapitre 3). La dissolution de celle-ci peut être exprimée par les équations suivantes :

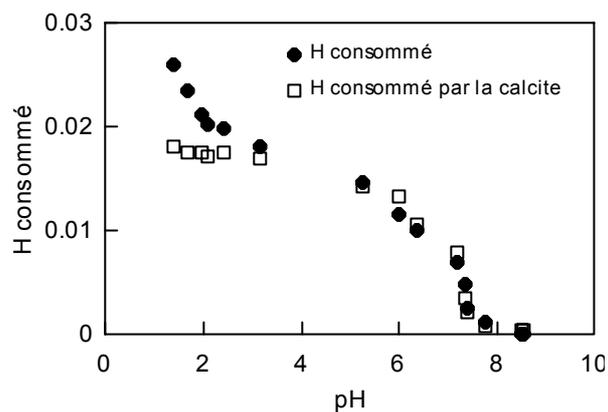
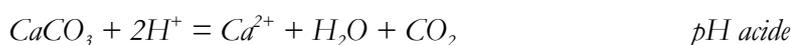


Figure 5.5. H⁺ consommé par la titration acide des sédiments



En tenant compte des coefficients stœchiométriques de ces deux équations, la libération d'une mole de Ca au début de la titration acide consomme une mole de proton H^+ . Par contre, vers les pH acide ($pH < 6$) la mobilisation d'une mole de Ca doit consommer deux moles de H^+ . Le calcul des protons consommés à partir du Ca libéré sur base des deux équations précédentes, montre bien que la dissolution de la calcite dès le pH 8, explique presque la totalité des protons H^+ consommés entre le pH 8 et le pH 3 (*figure 5.5*).

Une partie non négligeable de protons est consommée, d'autre part, par la libération du Mg parallèlement avec celle du Ca. Il s'agit donc d'une dissolution de la calcite magnésienne très réactive dont les proportions en Mg sont différentes d'une station à l'autre (tableau 5.3). En effet, la dissolution de la dolomie à pH 8 est très peu probable.

	Hemiksem	Linkeroever	Doel	Bath	Terneuzen
Mg, %	2	7.5	8	6	8

Tableau 5.3. La distribution des fractions du Mg dans la calcite magnésienne dans les différentes stations étudiées dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Les résultats des concentrations mobilisées du Ca et du Mg converties en mole/l, montrent clairement que les calcites les plus riches en Mg se trouvent dans la zone de turbidité maximale, notamment au niveau de Linkeroever et Doel, ainsi qu'à Terneuzen plus proche de la mer. Il s'agit très probablement d'une précipitation de la calcite magnésienne plutôt que d'une simple substitution du Ca par le Mg dans une matrice carbonatée préexistante. En effet, dans le cas d'une solution solide, la substitution du Ca par le Mg devrait être plus prononcée à Bath qu'à Linkeroever et Doel, sachant que la salinité est plus grande dans la première. Par ailleurs, dans des

conditions anaérobiques où la sulfatoréduction est très importante et où les eaux interstitielles sont relativement riches en Mg, la calcite magnésienne est plus susceptible de précipiter que la calcite pure. Celle-ci est inhibée par la présence des ions magnésium dans les eaux interstitielles des sédiments (Morse et Mackenzie, 1990).

Par ailleurs, la mobilisation précoce du Mn presque conjointement avec celle du Ca, peut être due à la dissolution des carbonates de Mn. En effet, les analyses Mössbauer, que nous avons réalisées, avec l'aide de Wartel (Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Laboratoire de Chimie Analytique et Marine) sur certains sédiments estuariens de l'Escaut ont bien mis en évidence l'existence du Mn dans la phase carbonatée. La consommation des protons par la réaction de dissolution des carbonates de Mn n'apparaît pas sur la figure 5.5. parce que la quantité de Mn est négligeable devant celle du Ca dans le sédiment. L'association du Mn avec la phase carbonatée sera discutée plus loin dans la section concernant la spéciation des métaux traces.

La mobilisation très tardive du Fe exclut, par contre, l'existence de la sidérite dans les sédiments estuariens de l'Escaut, conformément aux résultats des analyses minéralogiques. En effet, la formation de la sidérite dans le milieu marin et estuarien est très peu probable notamment si la sulfatoréduction est importante (Berner, 1971). En général, les conditions sous lesquelles la sidérite est thermodynamiquement stables sont très restreintes. Dans ces conditions, le potentiel redox et les concentrations des sulfures doivent être faibles. Les faibles valeurs de Eh résultent de la décomposition anaérobie de la matière organique par les bactéries. Or, dans le milieu marin et estuarien, où les sulfates sont abondants, la décomposition anaérobie de la matière organique inclut presque toujours la sulfatoréduction qui libère H₂S (Berner, 1971). Par conséquent, la sidérite est instable dans ces conditions et le Fe précipite avec les sulfures plutôt qu'avec les carbonates.

Aluminosilicates. Les éléments caractéristiques des aluminosilicates sont le Si et l'Al. Ces deux éléments ne sont que très faiblement mobilisés par la titration acide, ne dépassant pas 1% du Si total et 5% d'Al total.

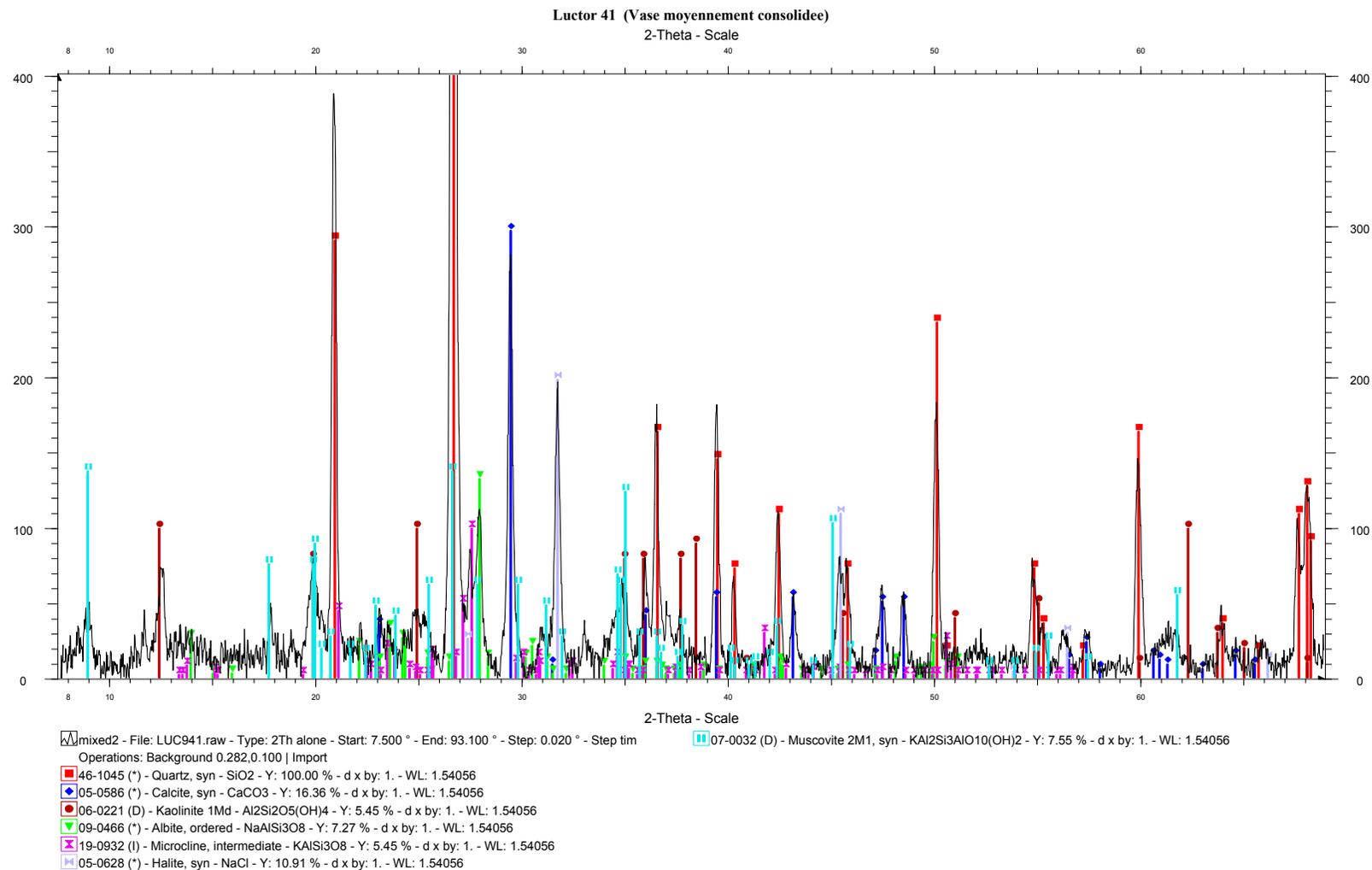
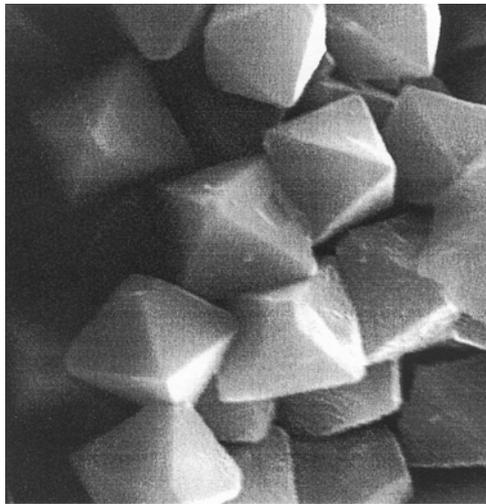


Figure 5.6. Composition minéralogique des vases estuariennes de l'Escaut

Il faut noter, par ailleurs, que les échantillons de sédiments titrés sont formés essentiellement de vases dont les analyses de diffraction des rayons X ont révélé une abondance de kaolinite et de muscovite (ou illite) (figure 5.6). En effet, la régression linéaire entre les concentrations de Si et d'Al libérées par les titrations acides est très forte avec $r^2 = 0.99$. L'altération des argiles peut également libérer une partie du Fe et du Mg. Le Fe commence, en effet, à se mobiliser timidement à partir du pH 6. La libération de l'Al peut également être due à la dissolution des oxydes d'alumine qui a lieu généralement à pH 6 et à la dissolution de la silice amorphe.

Sulfures. La dissolution de la pyrite, est exclue. En effet, l'observation au microscope électronique d'une tranche superficielle d'une carotte de sédiment situé à Doel, avant et après la titration acide a mis en évidence que la pyrite n'a pas été attaquée par l'acide même à des $\text{pH} < 2$ (figure 5.7) (Petit, communication personnelle). Par contre, cette observation a montré clairement qu'une matrice recouvrant cette pyrite a été totalement dissoute par HCl à $\text{pH} < 2$ (figure 5.7). Cette matrice est vraisemblablement constituée par les oxyhydroxydes de Fe amorphes fraîchement



X 9400

précipités à l'interface eau/sédiment.

Figure 5.7. Photo prise au microscope électronique de la pyrite présente dans les vases estuariennes de l'Escaut après titration à pH 2 (G. Petit, 2000 ?).

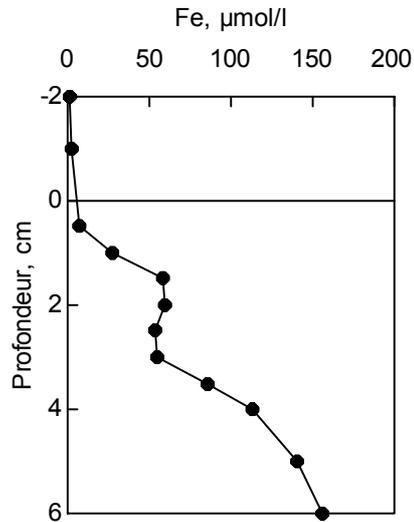


Figure 5.8. Distribution du Fe dissous dans les eaux interstitielles des sédiments à Terneuzen dans l'Escaut (F. Elghalbzouri, communication personnelle).

En effet, les résultats de titrations obtenus par Petit, (2000 ?) montrent une diminution du Fe réactif allant de 35% à la surface de la carotte à moins de 25% en profondeur. Cette diminution correspond bien à une réduction des oxyhydroxydes de Fe reflétée par l'augmentation des concentrations du Fe dissout en profondeur dans les eaux interstitielles (figure 5.8). Or, à la surface de la carotte, on observe facilement une oxydation du Fe dissout qui est reflétée par un pic de concentration du Fe particulaire et une absence du Fe dans la phase dissoute. D'autre part, sous des conditions oxygénées, le Fe dissout issu de l'oxydation des sulfures est insoluble, et précipite rapidement sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes. Ces derniers forment un film protecteur autour de la pyrite réduisant ainsi son taux d'oxydation (J.W. Morse, 1991). Par contre, on ne peut pas exclure une dissolution éventuelle des monosulfures de métaux qui peuvent exister sous formes de traces (MeS) ainsi que de FeS (Morse et Arakaki, 1993 et Allen et al. 1993).

Oxyhydroxydes. Les oxyhydroxydes de Fe et de Mn sont bien connus comme phases concentrant activement certains métaux traces (Tessier *et al.*, 1996). Les résultats des titrations acides montrent que le Fe ne commence à se libérer de manière significative qu'à partir du pH < 3 mais ne dépasse pas 30% du Fe total à la fin de la titration (figure 5.9).

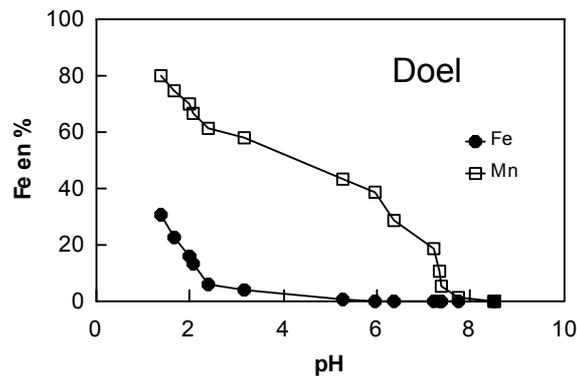


Figure 5.9. Mobilisation du Fe et du Mn par titration acide du sédiment estuarien de l'Escaut situé à Doel

Par ailleurs, le deuxième saut de concentrations de protons H^+ consommés durant la titration acide correspond parfaitement au relargage du Fe suite à une attaque des oxyhydroxydes de Fe (figure 5.5). Il s'agit sûrement d'une dissolution des oxyhydroxydes amorphes ($FeOOH$) selon l'équation suivante:



$$*K_{s0} = Fe^{3+}/H^{+3}$$

En effet, le rapport molaire entre le Fe libéré et les protons H^+ consommés par la dissolution des oxyhydroxydes de Fe est d'environ 1/3 conformément aux coefficients stoechiométriques de l'équation précédente (tableau 5.4). Les concentrations des protons H^+ consommés par les oxyhydroxydes sont calculées par

différence entre la concentration totale des protons consommés et celle consommés par la calcite magnésienne.

pH	Fe extrait mmol/l	H cons. mmol/l	Fe/H
2.08	9.16E-04	3.15E-03	0.29
1.98	1.07E-03	3.64E-03	0.29
1.67	1.53E-03	6.02E-03	0.25
1.39	2.09E-03	7.86E-03	0.27

Tableau 5.4. Les rapports molaires du Fe extrait par la titration acide et la concentration des protons consommés par la dissolution des oxyhydroxydes du Fe dans le sédiment de Doel.

De plus, les résultats des titrations acides à Doel, montrent qu'en plus de la phase carbonatée discutée précédemment, il existe une deuxième phase qui mobilise plus tardivement le Mn à des pH <3. Celle-ci coïncide avec la forte libération du Fe (figure 5.9). Le même profil a été retrouvé par la titration d'une tranche superficielle d'une carotte de sédiment de Doel, réalisée par Petit et El Ghalbzouri (non publié). Par contre, en profondeur, où le Mn dissous est maximum dans les eaux interstitielles, cette fraction est absente. Cette phase est sûrement constituée d'oxyhydroxydes de Mn, qui sont réduits en profondeur, vue les conditions anaérobiques qui règnent à ce niveau.

5.3.2. Mobilité et réactivité des métaux traces particulaires

Les problèmes de l'environnement qui sont associés à la contamination métallique des sédiments, sont essentiellement liés à la mobilité et à la réactivité des métaux traces, plutôt qu'à leurs taux d'accumulation (Campbell et al., 1988; Tessier et

Campbell, 1990). En effet, aucune relation directe n'existe entre les concentrations totales des métaux traces dans les sédiments et dans les organismes, puisque les métaux traces particulaires sont difficilement biodisponibles (Chartier *et al.*, 2001). Par contre, leur mobilisation dans la phase dissoute, pose de véritables dangers écologiques. Plusieurs facteurs naturels peuvent provoquer ce relargage, comme, la diminution du pH, la variation du potentiel redox, l'augmentation de la salinité et la présence des agents complexants.

Dans cette section, nous allons discuter systématiquement les propriétés de mobilité et de réactivité de chacun des métaux traces considérés.

Fraction reactive, %		
	Digestion ménagée	Titration
Cd	90	88
Pb	8.4	67
Cu	6.8	68
Zn	73	86
Cr	9.6	20
Co	48	56
Mn	62	80

Tableau 5.5: Les fractions réactives des métaux traces déterminées respectivement par les digestions ménagées et les titrations acides à Doel

Co et Mn. De nombreuses études ont mise en évidence la liaison intime entre le Co et le Mn dans de différents milieux naturels. Effectivement, durant la titration acide, ces deux éléments sont relargués systématiquement en même temps dès le pH 7.8

dans toutes les stations étudiées. Or, les valeurs de pH dans les eaux interstitielles des sédiments estuariens de l'Escaut atteignent des valeurs beaucoup plus faible que 7.8, en particulier lors de la réoxygénation des sédiments qui entraîne une oxydation des sulfures (augmentation de l'oxygène dissous, dragage, ressuspension...). Par conséquent, leurs stabilités respectives dans la phase solide des sédiments estuariens de l'Escaut doivent être assurées par d'autres conditions environnantes que le pH. Cette stabilité doit être très probablement maintenue grâce à la forte alcalinité qui règne en profondeur des sédiments anaerobiques notamment à Doel. Nous allons voire dans la discussion de la spéciation des métaux traces, que l'accumulation du Mn dans les sédiments anaerobique est assuré par sa précipitation pour former la rhodochrosite.

Les fractions réactives du Mn et du Co sont légèrement supérieures à celles obtenue par la digestion ménagée (tableau 5.5). D'autre part, les proportions du Mn relargué à la fin de la titration sont nettement plus élevées que celle du Co. La moyenne de la fraction labile du Mn est de 83% sauf à Bath et dans le piège à sédiment qui est situé à Hemiksem où la fraction réactive du Mn est nettement plus faible avec une moyenne de 63% (tableau 5.6). Cette différence de la fraction réactive du Mn particulaire est due à la mobilisation d'une partie du Mn réactif dans ces deux dernières stations qui sont relativement plus riches en oxygène dissous. En effet, la ressuspension des sédiments anoxiques dans lesquels le Mn est sous forme de MnCO_3 dans les eaux marines oxygénées entraîne une forte mobilisation du Mn particulaire vers la phase dissoute due à la dissolution de la rhodochrosite. Par contre, aucune mobilisation de cet élément n'est détectée lors de la ressuspension des sédiments oxygénés dans lesquels le Mn est sous forme de MnO_2 (I. Saulnier et A. Mucci, 1999). La mobilisation facile de quantités remarquables du Mn particulaire est très importante à considérer dans le recyclage de métaux traces dans le milieu estuarien.

Fraction reactive, %						
	Hemiksem	Linkeroever	Doel	Bath	Terneuzen	Piège
Cd	73	84	88	65	46	–
Pb	91	80	67	58	64	45
Cu	47	74	68	62	55	62
Zn	75	77	86	60	52	63
Cr	6	8	20	26	15	13
Co	48	65	56	49	40	–
Mn	87	81	80	63	83	63

Tableau 5.6: Les fractions réactives des métaux traces déterminées par les titrations acides par HCl 1N à pH 1 à Hemiksem, Linkeroever, Doel, Bath, Terneuzen et piège à sédiments

Les fractions réactives du Co sont plus élevées à Doel et Linkeroever qui sont situés dans la zone de turbidité maximale avec une moyenne de 60%. Par contre, dans les autres stations, elles ne dépassent pas 50% de la teneur totale des sédiment en Co (tableau 5.6). Cette situation est sûrement liée au recyclage du Mn dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Cd et Zn. Les profils de mobilisation respectifs de ces deux éléments durant la titration acide sont systématiquement très similaires, aussi bien au niveau du début de mobilisation qu'au niveau des proportions mobilisées (figure 5.10). De nombreux auteurs ont, en effet, couplé le comportement biogéochimique du Cd et du Zn dans de différents milieux (J.G. Zwolsman *et al.*, 1997; A. Bertolin *et al.*, 1998; Y. Song *et al.*, 1999). Ceci est dû sûrement à leurs rayons ioniques très rapprochés et/ou à leurs associations à même phase solide très vraisemblablement constituée de sulfures

d'après les résultats de titration réalisée par L. Balsacq (2002) sur le même sédiment de l'Escaut situé à Doel (figure 5.10bis).

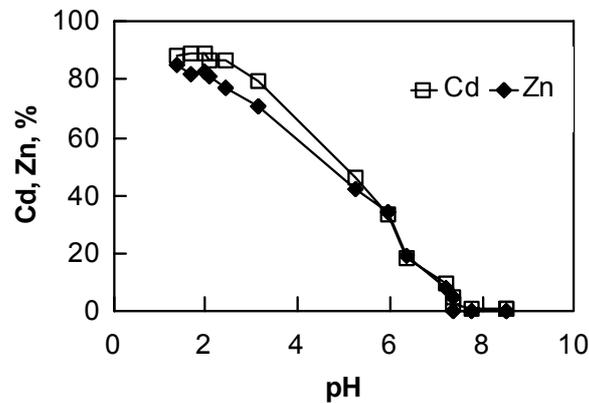


Figure 5.10. Similitude de relargage du Cd et du Zn par la titration acide du sédiment estuarien de l'Escaut situé à Doel.

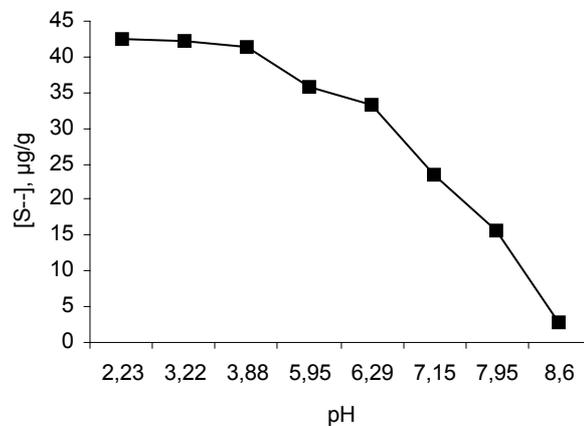


Figure 5.10. le relargage de S^{2-} par la titration acide du sédiment estuarien de l'Escaut situé à Doel.

D'autre part, ces deux éléments sont très labiles puisqu'ils commencent à se relarguer de manière significative à des pH supérieurs à 7 (environ 7.5). Leurs stabilités respectives sont sûrement dues aux conditions anaérobiques qui caractérisent les sédiments de la zone amont. Cependant, l'oxygénation de ces sédiments en hiver,

et/ou par leurs ressuspensions pourrait facilement rompre cette fragile stabilité et provoquer de fortes mobilisations de ces éléments vers la colonne d'eau.

Le transfère facile de ces éléments de la phase solide vers la phase dissoute pose un vrai danger écologique, en particulier à cause du Cd qui est un éléments toxique. Dans l'estuaire de l'Escaut, comme dans d'autres estuaires, une désorption du Cd et du Zn se produit systématiquement en allant vers la mer et qui disparaît généralement en printemps (J.G. Zwolsman *et al.*, 1997; H. Paucot, 1997). Zwolsman *et al.* (1997), constatent que pendant le bloom phytoplanctonique au niveau de la zone aval de l'estuaire de l'Escaut, l'augmentation des concentrations dissoutes du Cd et du Zn disparaît à cause de leur assimilation active par la production primaire. D'autre part, certaines espèces végétales des marges salées de l'estuaire de l'Escaut sont 5 fois plus riche que la normale en Cd (W. G. Beeftink *et al.*, 1982). Il faut noter que ces espèces sont habituellement consommées par la population environnante.

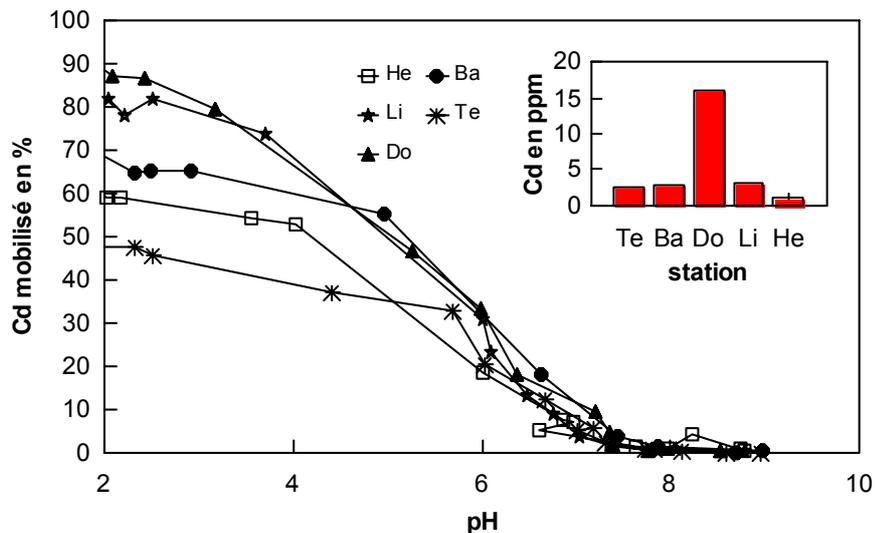


Figure 5.11. Distribution (encadré) et mobilisation du Cd par titration acide dans les sédiments situés respectivement à He (Hemiksem), Li (Linkeroever), Do (Doel), Ba (Bath) et Te (Terneuzen),

Par ailleurs, les proportions mobilisées du Cd et du Zn sont différentes d'une station à l'autre, mais elles sont en général très élevées dans la zone amont et diminuent sensiblement dans la zone aval et dans le piège à sédiments (tableau 5.6). Les fractions réactives déterminées par la titration acide sont relativement comparables à celles obtenues par la digestion ménagée (tableau 5.5).

La fraction réactive maximale du Cd, extraite par titration acide, coïncide avec l'accumulation maximale de cet élément dans l'estuaire située à Doel (figure 5.11). A ce niveau, la concentration du Cd dépasse 16 ppm dont presque 90 % est réactive. Il existe une source importante de Cd à Zandvliet près de Doel. Il faut rappeler qu'à l'aval de Doel les conditions physico-chimiques changent profondément, notamment les concentrations de l'oxygène dissous qui augmentent de manière forte et brutale. La ressuspension des sédiments vaseux situés à Doel, et leur entraînement vers la zone aval pourrait provoquer une mobilisation de quantités impressionnantes du Cd particulaire vers la phase dissoute. Par conséquent, un réel danger de contamination de la faune et de la flore, menace la zone aval et la mer du nord, compte tenu de l'assimilation facile du Cd par le phytoplancton. D'autre part, suite à la diminution de la pollution dans la colonne d'eau au niveau de l'estuaire de l'Escaut, durant les deux dernières décennies, l'oxygène dissous a augmenté graduellement chaque année. Par conséquent une part importante de Cd et de Zn est mobilisée à partir des sédiments anaérobiques (Zwolsman, 1999). Dans l'estuaire de la Gironde par exemple, la mobilisation du Cd particulaire vers la phase dissoute est estimée à plus de 90 % (M. L. Kraepiel, 1997).

Il faut souligner, d'autre part, que si le Zn n'est pas considéré généralement comme élément toxique, ses concentrations dans les sédiments et ses fractions labiles sont tellement élevées qu'il faut absolument suivre son comportement avec une attention toute particulière. Sa forte accumulation dans la zone de turbidité maximale, et sa mobilisation facile en grandes quantités, pourrait entraîner un déséquilibre imprévu de l'environnement estuarien. En effet, Watzin *et al.*, (1994), ont réalisé des expériences utilisant le Zn et une population des invertébrés pour tester la toxicité

des sédiments. Les résultats ont prouvé qu'une forte mortalité au niveau de cette population a eu lieu lorsque la concentration du Zn dépasse 270 mg/kg. Sachant que dans les sédiments estuariens de l'Escaut celle-ci dépasse 600 mg/g dans la zone amont, la situation reste donc très préoccupante.

Cu. Contrairement au Cd et au Zn qui sont très labiles, le Cu particulaire est relativement plus stable. Ainsi, dans toutes les stations étudiées, y compris le piège à sédiments, le Cu commencent à être relargué à pH 6.

Cependant, malgré sa stabilité relative, la libération du Cu dans la colonne d'eau au niveau de la zone aval de l'estuaire de l'Escaut est bien réelle (Paucot et Wollast, 1997). Il est vrai que cette mobilisation ne peut pas être attribuée au pH qui augmente à ce niveau, mais il existe d'autres facteurs capables de provoquer ce relargage. Ainsi, plusieurs auteurs, attribuent l'augmentation des concentrations du Cu dissous dans la zone aval de l'Escaut, à l'oxydation des sulfures vue l'élévation importante des concentrations de l'oxygène dissous à ce niveau (Paucot et Wollast, 1997; Zwolsman *et al.*, 1997). D'autres suggèrent une liaison du Cu avec la matière organique dont la biodégradation active en milieu oxygéné libère le Cu particulaire dans la phase dissoute.

D'autre part, les fractions labiles du Cu sont très importante oscillant entre 47% et 74% (tableau 5.6). Ces valeurs sont très élevées par rapport aux estimations de la méthode de la digestion ménagée (tableau 5.5). Celle-ci ne considère que 6.8% seulement comme part anthropogénique à Doel, le reste est supposé comme réfractaire. Ce qui pourrait gravement sous-estimer le danger d'un éventuel risque de mobilisation de ce métal dans l'estuaire.

Comme dans le cas des autres métaux traces titrés, les proportions réactives les plus élevées se trouvent dans la zone de turbidité maximale où règnent des conditions rédoxe les plus basses de l'estuaire de l'Escaut. Ces conditions sont sûrement à l'origine de l'accumulation de ce métal à ce niveau. Par conséquent, une mobilisation

du Cu, serait parmi les effets secondaires graves de l'amélioration des conditions d'oxygène, observée ces dernières années dans l'estuaire.

Pb et Cr. Contrairement aux autres métaux traces étudiés, ces deux éléments sont très difficilement extractibles. Cependant, si le pH de mobilisation du Pb et du Cr est similaire, leurs fractions labiles sont, par contre, très différentes. En effet, la fraction réactive du Pb est en moyenne de 67.5%, tandis que celle du Cr ne dépasse pas 30% dans le maximum des cas avec une moyenne de 15%. Les proportions réactives du Pb sont plus élevées à Hemiksem et Linkeroever alors que pour le Cr elles sont plus élevées à Doel et Bath (tableau 5.6). Cette répartition pourrait être due aux rejets latéraux de pollution métalliques.

Il faut rappeler, par ailleurs, que les proportions réactives de ces éléments sont nettement supérieures que celles obtenues par la méthode de digestion ménagées (tableau 5.5). Si la fraction réactive, comme suggérée par Loring, (1991), représente la part anthropogénique des métaux traces, cette dernière méthode sous-estime largement la pollution métallique.

5.3.3. Spéciation géochimique des métaux traces particulières dans les sédiments

Le sédiment est formé d'un mélange hétérogène de particules qui forment de nombreuses phases organiques (débris végétaux, acide humique, acide fulvique, hydrocarbures...) et minéralogiques (carbonates, oxyhydroxydes, sulfures, aluminosilicates, quartz...). Ces phases représentent le siège de fixation des métaux traces dans la phase particulaire des sédiments, de la matière en suspension et des sols (Boothman, 1988). Par conséquent, la variation de la stabilité de ces composantes minérales et organiques dans le milieu sédimentaire, influencera forcément celle des métaux traces qui leur sont associés. Plusieurs facteurs peuvent rompre cette stabilité, comme la diminution du pH, les variations du potentiel d'oxydo-réduction et la variation de la salinité.

Les sédiments estuariens constituent un filtre très efficace qui empêche la pollution, en générale, et la pollution métallique, en particulier d'atteindre les zones côtières qui sont connues par leur grande fertilité biologique. Or, les changements physico-chimiques, comme le rétablissement des niveaux d'oxygène dissous dans l'estuaire de l'Escaut, peuvent provoquer de vastes mobilisations des métaux traces vers la colonne d'eau.

Il est donc essentiel de connaître la spéciation géochimique des métaux traces particulaires des sédiments, afin de pouvoir prévenir les risques de contamination de la faune et de la flore dans ce milieu naturel. La méthode des titrations acides nous permet d'explorer cette spéciation en combinant l'extraction des métaux traces et des éléments majeurs. Ces derniers sont des indicateurs de phases minéralogiques qui sont susceptibles de fixer les métaux traces.

Les résultats des titrations acides nous permettent de distinguer quatre groupes d'éléments mineurs que nous allons discuter par ordre de mobilisation lors de la titration acide. La discussion sera concentrée sur la station de Doel, sachant que les résultats des titrations sont comparables dans toutes les stations étudiées (annexe II).

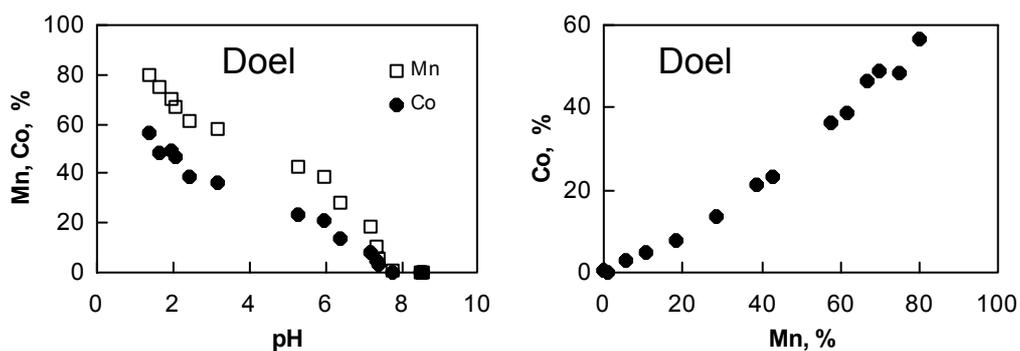


Figure 5.12. Similitude de relargage du Mn et du Co par la titration acide du sédiment estuarien de l'Escaut situé à Doel.

Mn et Co: Il existe une très bonne similitude au niveau du relargage du Mn et du Co tout au long du spectre de pH, conformément aux nombreuses études qui ont mis en évidence leurs associations (figure 5.12). Ceci prouve bien la validité de la méthode des titrations acides conçue pour explorer la spéciation des métaux traces dans la phase particulaire.

La mobilisation du Mn marque deux sauts bien distincts; le premier est situé à pH proche de 8 qui se stabilise vers le pH 6 suivi d'un autre saut à pH<4 (figure 5.12). Ces deux étapes de relargage reflètent l'association du Mn à deux phases de solubilité très différentes. Il s'agit des carbonates et des oxyhydroxydes de Mn.

Etant donné que la solubilité du MnCO_3 est très proche de celle de la calcite, la libération du Mn à pH 8 ne peut être expliquée que par la dissolution des carbonates de Mn. De plus, la dissolution du $\text{MnO}(\text{OH})$ à pH 8 dans les conditions oxygénées est très peu probable vu sa très faible solubilité.

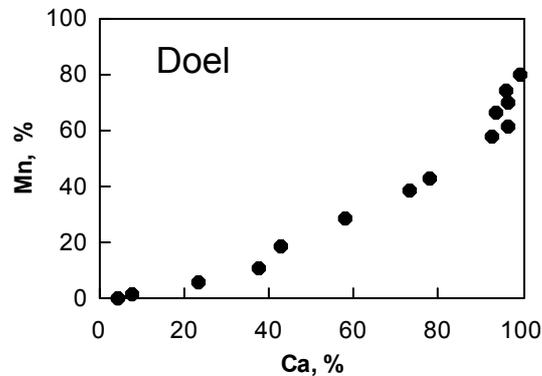


Figure 5.13. Rapport du Mn et du Ca mobilisés par la titration acide à Doel

Il ne s'agit pas d'une solution solide du Mn avec la calcite puisqu'on note un léger déphasage de mobilisation entre le Ca et le Mn (figure 5.13). En effet, une partie du Ca (environ 20%) est libérée avant de noter aucune mobilisation significative de Mn, alors que s'il s'agit d'une solution solide il devrait y avoir une parfaite concordance, d'autant plus qu'elle devrait constituer la partie la plus réactive de la calcite. Il ne peut

s'agir donc que de la rhodochrosite qui est légèrement plus stable que la calcite expliquant ainsi le déphasage de mobilisation entre le Ca et le Mn. La rhodochrosite fixe donc plus de 60% de Mn dans la phase particulaire des sédiments au niveau de Doel. L'association du Mn à la phase carbonatée dans les sédiments anaérobiques (Pedersen et Price, 1982) explique bien le pic de concentrations à ce niveau de l'estuaire. Par ailleurs, la diminution en profondeur des concentrations du Mn dissous dans les eaux interstitielles du sédiment à Doel (F. El ghalbzouri, non publié) s'explique bien par une précipitation du Mn sous forme de carbonates.

Le rapport des concentrations du Mn et du Ca libérées par l'acide montre une bonne relation linéaire vers le début de la titration jusqu'à 60 % du Mn dissous correspondant à la dissolution totale de la calcite (figure 5.13). Par contre, vers la fin de la titration, environ 20 % du Mn continue à être libérée indépendamment de la dissolution des carbonates à partir du pH < 4 qui s'accroît vers le pH = 2. Il s'agit de la dissolution des oxyhydroxydes de Mn coïncidant avec le début d'attaque des oxyhydroxydes de Fe.

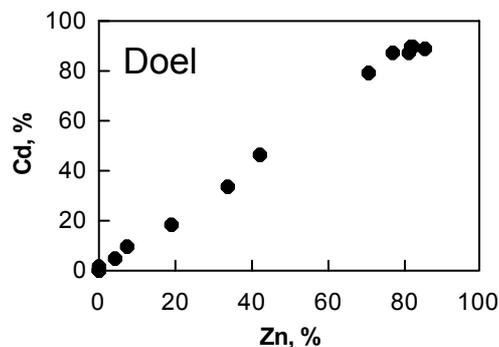


Figure 5.14. Similitude de relargage du Cd et du Zn par la titration acide des sédiments (Doel)

Le Co est lié en grande partie aux carbonates de Mn (40% de Co total), tandis qu'une partie non négligeable est liée aux oxyhydroxydes de Mn (20 % de Co total). La réduction d'une partie des oxyhydroxydes du Mn en profondeur des sédiments libère

le Co qui lui est associé. Ainsi, la partie du Co qui est associée à ces oxyhydroxydes disparaît totalement en profondeur alors qu'elle réapparaît en surface à cause de la diffusion du Mn et du Co dissous vers l'interface eaux/sédiment où ils sont réoxydés (F. El galbzouri, non publié).

Cd et Zn. Les résultats de la titration acide montrent une concordance de mobilisation spectaculaire entre ces deux éléments. Le Cd et le Zn doivent être associés à une même phase dans le sédiment (figure 5.14).

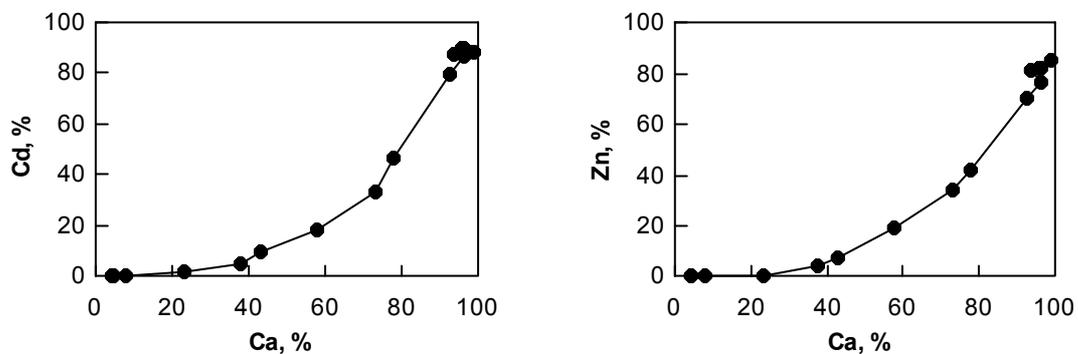


Figure 5.15. Les concentrations respectives du Cd et du Zn mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées du Ca.

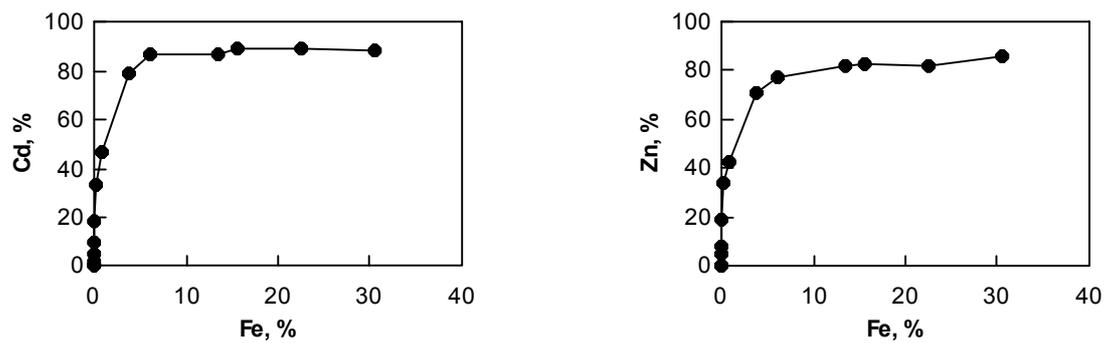


Figure 5.16. Les concentrations respectives du Cd et du Zn mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées du Fe.

Par ailleurs, le rapport de concentrations du Cd et du Zn avec le Ca libéré par l'attaque acide démontre que la calcite ne doit pas jouer rôle significatif dans la fixation de ces deux éléments, contrairement à ce que suggère Zachara *et al.*, (1988); Fuller et Davis, (1987); Davis *et al.*, (1987). En effet, le Cd et le Zn ne commencent à se mobiliser que lorsque la moitié des carbonates de Ca est déjà dissoute (figure 5.15). Ce qui prouve bien la non spécificité des réactifs utilisés dans la méthode de digestion sélective qui présume qu'entre 70 à 80 % de ces éléments sont associés, d'après les résultats de F. Ladner (1996), à la phase carbonatée des sédiments estuariens de l'Escaut. Ces conclusions peuvent gravement fausser les prévisions du comportement de ces éléments lors du changement des conditions physico-chimiques du milieu estuarien.

D'autre part, le Cd et le Zn, ne peuvent pas être fixés par les oxyhydroxydes de Fe puisque ces phases ne sont attaquées qu'après épuisement des fractions réactives de ces deux métaux traces (figure 5.16). Ceci est conforme à leur accumulation massive dans la zone de turbidité maximale caractérisée par des sédiments anaérobiques de manière permanente.

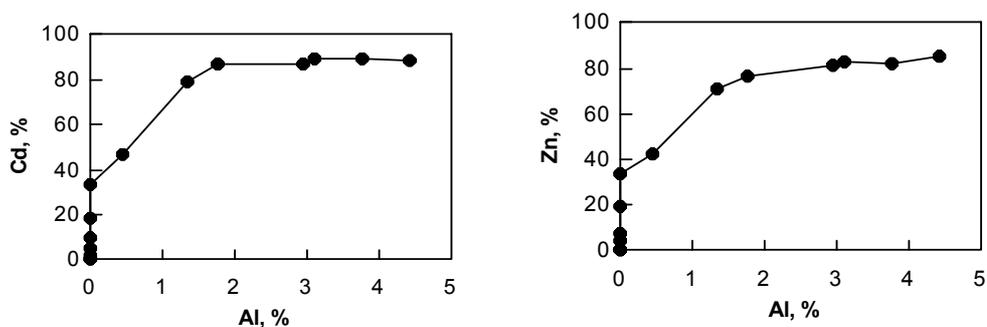


Figure 5.17. Les concentrations respectives du Cd et du Zn mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées de l'Al.

Enfin, l'attaque des argiles reflétée par la libération de l'Al n'a lieu qu'après une mobilisation importante du Cd et du Zn réactifs, excluant ainsi toute formes significative de ces éléments avec les aluminosilicates (figure 5.17).

Par conséquent, la matière organique et les sulfures de Cd et de Zn restent les candidats les plus probables pouvant fixer ces deux éléments dans les sédiments. Ce sont ces phases qui expliquent les valeurs très élevées des concentrations du Cd et du Zn observées dans les sédiments anoxiques de l'estuaire de l'Escaut. Il est vrai que c'est difficile de trancher entre ces deux phases quant à la fixation de ces éléments, tout comme dans le cas de la digestion sélective, puisque la titration acide ne dose pas la matière organique et on a pas mesuré les sulfures. Mais dans les deux cas, le risque de mobilisation de ces éléments vers la colonne d'eau est réelle, en tenant compte de l'amélioration notable des conditions d'oxygène d'une part et des resuspensions des sédiments d'autre part. Ces phénomènes favorisent aussi bien l'oxydation des sulfures que la minéralisation intense de la matière organique. Or comme il a été démontré par (vietnamien), la matière organique n'est pas impliquée significativement dans la fixation des métaux traces. D'autre part, plusieurs travaux montrent bien, cependant, l'association du Cd et du Zn aux sulfures plutôt qu'à la matière organique. C'est le cas, par exemple, des mesures de l'acide volatil des sulfures (AVS) en rapport avec les extractions métalliques réalisées par H. Allen et al. (1993). Cette étude montre que contrairement au Cu, l'entièreté du Cd et du Zn réactifs sont effectivement associés aux sulfures sous forme de CdS et de ZnS. Par ailleurs, les conditions anaérobiques qui règnent dans les sédiments vaseux favorisent bien la précipitation des sulfures métalliques, et en occurrence du Cd et du Zn, d'autant plus que la sulfatoréduction commence dès les premiers centimètres des sédiments comme à Doel, par exemple (El ghalbzouri, non publié). D'après Stumm et Morgan (1981), il suffit d'une très faible pression partielle de H₂S pour convertir le Cd en CdS. En effet, une étude de toxicité du Cd rajouté au sédiments réalisée par Di Toro *et al.*, (1990), montre qu'il n'y a pas de toxicité pour les amphipodes jusqu'à ce que la concentrations du Cd dépasse celle des sulfures. Quand le rapport stoechiométrique entre le Cd et les sulfures est supérieur à l'unité, le cadmium est

défecté dans les eaux interstitielles et la toxicité apparaît. Di Toro et al. (1990), expliquent ces résultats par les deux équations suivantes:



Ces deux réactions peuvent être résumées par une réaction des ions Cd avec FeS amorphe pour éliminer le cadmium rajouté de la solution, sous forme de CdS insoluble:



La coloration noire du sédiment à Doel est due très probablement à l'existence de monosulfure de fer qui doit libérer celui-ci simultanément avec le Cd et le Zn. Cette libération serait camouflée par l'oxydation rapide du Fe^{2+} . En effet, des expériences de resuspension des sédiments anoxiques dans des eaux oxygénées réalisées par I. Saulnier et A. Mucci (1999), montrent que le Fe est rapidement mobilisé à partir des sulfures mais il est aussitôt précipité sous forme d'oxyhydroxydes. Selon ces auteurs, ces deux réactions se passent 1h au maximum après le début de la resuspension. Sachant que le résultat final des titrations acides n'est observé qu'après 16 h d'agitation du sédiment dans la solution acide, l'existence de FeS dans le sédiment n'est donc pas exclue, d'autant plus que les concentrations molaires du Cd et du Zn sont largement inférieures à celle des sulfures d'après les résultats des titrations réalisées par Balsacq, (2002).

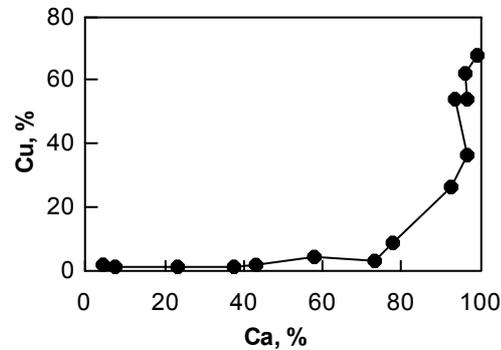


Figure 5.18. Les concentrations du Cu mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées du Ca.

Cu. La mobilisation du Cu se fait indépendamment de la dissolution des carbonates puisque le Cu ne commence à se relarguer significativement qu'après la dissolution d'environ 80% des carbonates de calcium (figure 5.18).

Par ailleurs, une extraction acide simultanée des sulfures et des métaux dans les sédiments, réalisée par Allen *et al.*, (1993), montre que, contrairement au Ni et au Zn, il n'y a aucune relation entre le Cu mobilisé et l'acide sulfureux volatil (AVS) libéré. Ces auteurs, et d'autres comme Ankley *et al.*, (1992), ont conclu que le Cu est associé à une phase autre que les sulfures dans la matière sédimentaire. Cette conclusion démontre une contradiction importante qui doit être résolue pour comprendre le rôle de fixation des métaux traces par les sulfures dans les sédiments et évaluer, par conséquent, le potentiel de toxicité. Ainsi, malgré que le Cu forme des sulfures beaucoup plus stables que le Zn, Allen *et al.*, (1993) démontrent que dans le sédiment anoxique, le Cu est associé à une phase autre que les sulfures. Cette contradiction apparente n'est pas encore expliquée, mais peut être que la phase à laquelle le Cu est associé forme avec celui-ci un composé thermodynamiquement plus stable que CuS, ou bien probablement, la cinétique de formation de ces sulfures de cuivres est suffisamment lente que l'équilibre n'est pas atteint. De plus, Morse et

Luther (1999) ont du mal à prouver l'association du Cu aux sulfures dans les sédiments.

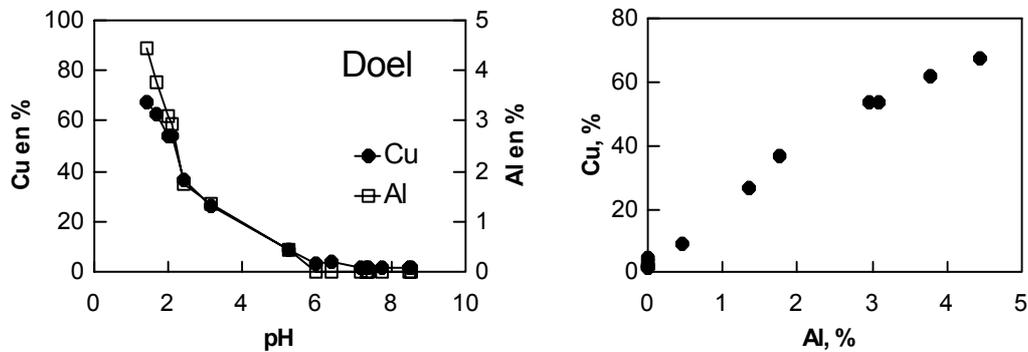


Figure 5.19. Similitude de relargage du Cu et de l'Al par la titration acide des sédiments (station Doel).

Par contre, on note une parfaite similitude entre la mobilisation du Cu et celle de l'Al (figure 5.19) qui sont très vraisemblablement liées à l'altération des argiles ou à la dissolution des oxyhydroxydes d'aluminium. En effet, plusieurs auteurs proposent la coprécipitation et l'adsorption du Cu avec les oxyhydroxydes d'aluminium (McBride, 1978; Weesneer et Bleam, 1997; Xia et al., 1998; Cheah et al., 1998; Martinez et McBride, 2000). Il faut noter, par ailleurs, que les particules inorganiques et en occurrence les argiles sont généralement couvertes d'un film organique (Lead *et al.*, 1999). Il est possible que l'attaque de la surface de ces argiles libère, dans la solution, l'acide fulvique et/ou l'acide humique dont la grande affinité avec le Cu est bien connue (Benedetti et al., 1996; Wasserman *et al.*, 1998). Il s'agirait donc d'une libération de Cu complexé avec ces acides organiques.

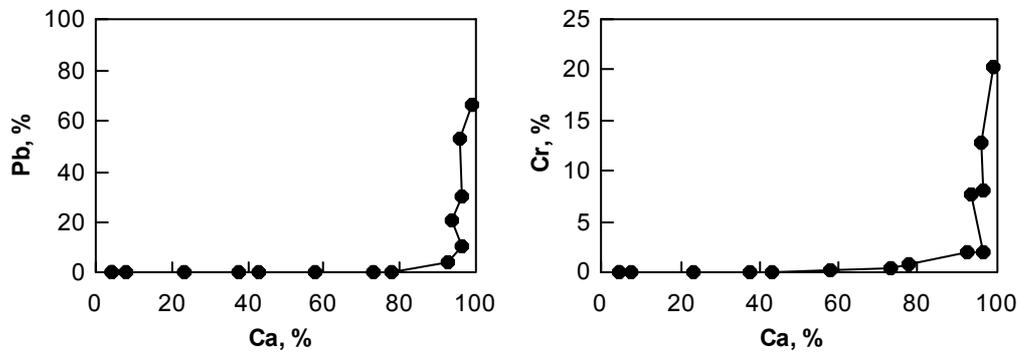


Figure 5.20. Les concentrations respectives du Pb et du Cr mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées du Ca.

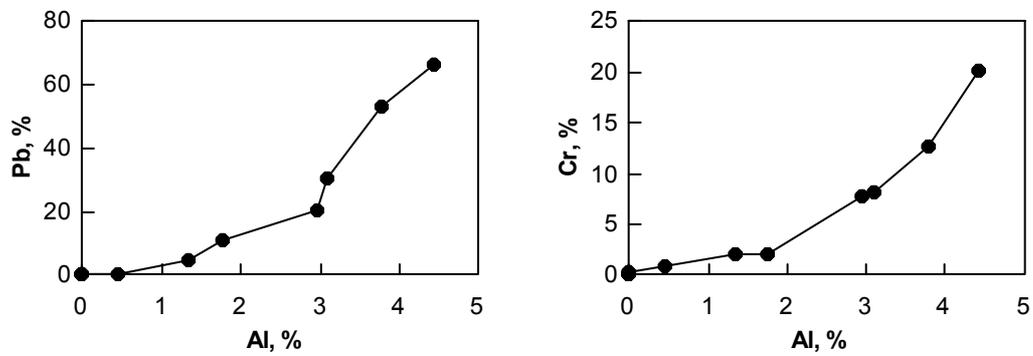


Figure 5.21. Les concentrations respectives du Pb et du Cr mobilisées par la titration acide en fonction des concentrations mobilisées de l'Al.

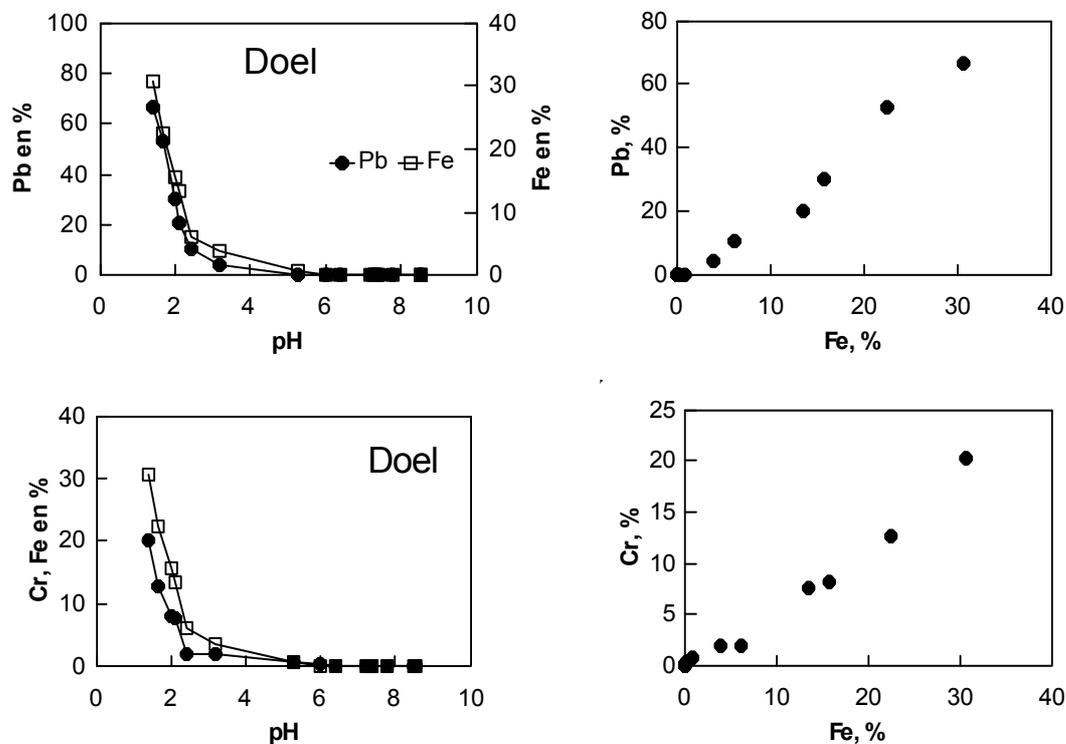


Figure 5.22. Similitude de relargage du Pb et du Cr avec le Fe par la titration acide des sédiments (station Doel).

Pb et Cr. La fixation de ces éléments par la phase carbonatée est exclue sachant que celle-ci est totalement dissoute quand ces éléments commencent à se relarguer (figure 5.20). Il est de même pour la phase argileuse qui libère une grande partie de l'Al réactif avant le début de mobilisation du Pb et du Cr (figure 5.21). Par contre, la fixation de ces éléments par les oxyhydroxydes de Fe est bien mise en évidence par les rapports de ces éléments avec le Fe relargué par l'acide (figure 5.22). En effet, la nature détritique résistante du Cr est reportée par Aström (1997) et Bargar *et al.*, (1997), ont bien montré l'association du Pb aux oxyhydroxydes de fer.

5.4. Conclusions.

La méthode des titrations acides est une technique simple qui n'utilise qu'un seul réactif (HCl), contrairement à la méthode des digestions sélectives dont la spécificité des réactifs est très difficile à vérifier. Cette technique de titration permet de dégager de nombreuses informations concernant la mobilité, la réactivité et la spéciation des métaux traces dans la phase particulaire.

Ainsi, nous avons pu préciser le pH correspondant au début de mobilisation de chacun des métaux traces étudiés, alors que la méthode classique de spéciation ne le permet pas. Ce pH représente une estimation du degré de risque de mobilisation des métaux traces vers la phase dissoute, d'où son importance de point de vue écologique. Sur base de ce pH, les métaux traces ont été classés en trois groupes différents selon leur facilité ou leur difficulté de mobilisation. Avec le Mn, le Co et le Zn, le Cd forme le groupe des éléments les plus facilement mobilisables, en cas d'acidification du sédiment, constituant par son rôle toxique, une menace véritable pour la vie aquatique. Le Cu est facilement mobilisable dès le pH 6 alors que le Pb et le Cr ne sont libérés significativement qu'à partir de pH <3 malgré leur origine anthropogénique.

Par ailleurs, la méthode des titrations acides évalue mieux la fraction réactive des métaux traces que la digestion ménagée basé sur l'attaque des sédiments par un acide faible à ébullition. Cette dernière méthode sous estime largement la proportion réactive de certains métaux comme le Pb, le Cu et le Cr, ce qui peut fausser gravement les prévisions d'une éventuelle remobilisation de ces métaux dans la colonne d'eau. Les fractions réactives du Cd, du Pb et du Cu sont respectivement 80%, 70% et 70% en moyenne constituant ainsi un danger écologique véritable, vue leurs effets toxiques. Une grande fraction réactive est observée également pour le Zn (80%), le Mn (80%) et le Co (55%), alors que celle du Cr ne dépasse pas 30%. Il faut noter que le maximum de réactivité pour la plupart des métaux traces étudiés se situe dans la zone de turbidité maximale caractérisée par des sédiments anaérobiques de

manière permanente. L'amélioration des conditions d'oxygène dans l'estuaire de l'Escaut, qui est un objectif principal des scientifiques et des autorités, va provoquer des remobilisations de quantités impressionnantes de certains métaux traces toxiques comme le Cd.

Enfin, la méthode des titrations acides nous a permis d'explorer plus finement la spéciation des métaux traces en rapport avec les éléments majeurs relargués. Ces rapports ont mis en évidence qu'à l'exception du Mn et du Co, la phase carbonatée ne joue aucun rôle significatif dans la fixation quantitative des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut, contrairement à ce que les résultats des digestions sélectives suggèrent. D'autre part, le Cd et le Zn, sont étroitement liés à une même phase qui est très vraisemblablement constituée de sulfures. Par contre, le Pb et le Cr sont liés aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn, alors que le Cu présente une très bonne affinité avec les argiles et peut être la matière organique qui couvre ces derniers. Il faut souligner, par ailleurs, que la spéciation des métaux traces dans les vases estuariennes de l'Escaut ne changent pas le long de l'estuaire.

Chapitre 6

Comportement biogéochimique des métaux traces et l'évolution historique de la pollution métallique dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

6.1. Introduction

La compréhension du comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut est nécessaire pour prévoir l'impact de l'amélioration des conditions physico-chimiques de l'estuaire par la diminution de la charge polluante.

L'étude du comportement des métaux traces dans les sédiments le long de l'estuaire de l'Escaut consiste à comprendre les processus biogéochimiques responsables de l'accumulation et du relargage des métaux traces dans les sédiments. Il faut donc, tout d'abord, normaliser l'effet granulométrique sur la distribution métallique des sédiments et localiser, par la suite, les zones d'accumulation et les zones de relargage de ces métaux traces dans l'estuaire. Il faut rappeler que la normalisation de l'effet granulométrique par le Li convient le mieux dans le cas des sédiments estuariens de l'Escaut. Enfin, selon les caractéristiques physico-chimiques de ces zones, nous allons pouvoir déterminer les différents processus d'accumulation (précipitation, adsorption...) et de relargage (dissolution, désorption...) des métaux traces dans l'estuaire.

Pour évaluer l'état actuelle de la pollution métallique de l'estuaire, nous pouvons également comparer les concentrations normalisées des métaux traces par le Li dans les sédiments de l'estuaire par rapport à celles de sédiments anciens en place non pollué.

Sachant par ailleurs que le sédiment peut constituer une archive de la pollution d'un milieu naturel, il est très intéressant d'étudier l'évolution historique de la pollution métallique dans l'estuaire de l'Escaut. Cette étude nécessite une normalisation de l'effet granulométrique avant de comparer les résultats des concentrations métalliques des sédiments prélevés à des dates différentes. Or, comme la normalisation par rapport au Li n'était pas couramment utilisée dans le passé, nous avons choisi une normalisation par rapport à l'Al. Dans ce cas, nous allons nous contenter des vases, pour lesquelles rappelons le, la normalisation des métaux traces par l'Al est aussi efficace que par le Li. Ce sont les vases, d'ailleurs, qui constituent les véritables réservoirs et sources des métaux dans l'estuaire. La normalisation des métaux par l'Al, permettra également de comparer l'état de la pollution métallique de l'estuaire de l'Escaut avec d'autres milieux dont les rapports des métaux avec le Li ne sont pas connus.

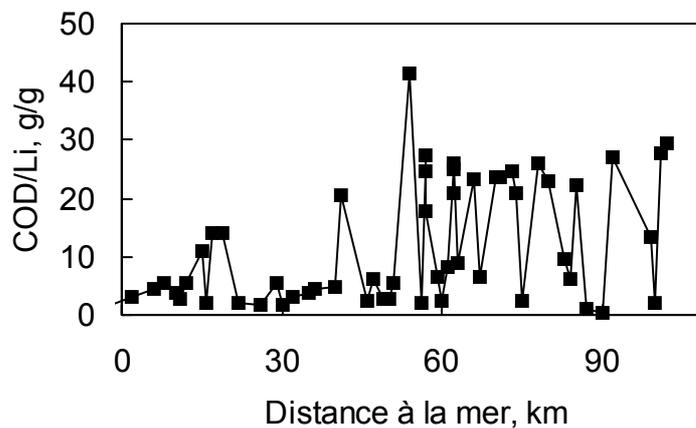
6.2. Distribution longitudinale et comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut

Le comportement des métaux traces dans les sédiments dépend de la nature et de l'ampleur des transformations biogéochimiques ainsi que de leur réactivité et mobilité face aux variations des paramètres physico-chimiques du milieu (I. Saulnier et A. Mucci, 1999). Par la présence d'une zone anoxique caractérisée par un taux de sédimentation très élevé de vases riches en matière organique, le potentiel redox est le paramètre le plus important qui doit influencer profondément le comportement de ces éléments dans l'estuaire de l'Escaut. La minéralisation de la matière organique libère directement dans les eaux interstitielles des sédiments, les métaux traces qui lui sont associés (Gerringa, 1990; Shaw *et al.*, 1990) en consommant l'oxygène du milieu. Par conséquent, une autre série de métaux seront relargués suite à la réduction des oxyhydroxydes de Fe et de Mn (Klinkhammer, 1980; Westerlund *et al.*, 1986; Shaw *et al.*, 1990; Mucci et Edenborn, 1992; Lapp et Balzer, 1993). Par ailleurs, la réoxydation de ces éléments à l'interface eaux/sédiment fixe certains métaux traces dissous qui diffusent vers le haut du sédiment (Belzile et Tessier, 1990; Davison et

al., 1991; Davison, 1993), alors que ceux qui migrent vers la profondeur précipitent avec les sulfures dans les sédiments marins riches en matière organique où la sulfatoréduction est assez forte (Elderfield *et al.*, 1981, Huertas-Diaz et Morse, 1992; Zwolsman *et al.*, 1993). Or, la resuspension des sédiments anaérobiques peut provoquer de vaste mobilisation de certains métaux traces, via l'oxydation des sulfures (Saulnier et Mucci, 1999; Zwolsman *et al.*, 1999).

L'évolution longitudinale de la pollution métallique est essentielle pour mieux comprendre le comportement biogéochimique des métaux traces dans les sédiments estuariens. Mais comme il est difficile d'interpréter cette évolution sans tenir compte de l'influence granulométrique, nous avons choisi de normaliser les concentrations des métaux trace par le Li qui est mieux adapté aux sédiments de l'Escaut (cf. *Chapitre 4*).

Dans cette section, nous allons discuter systématiquement l'évolution longitudinale de chaque élément majeur et mineur et éventuellement détecter les pics de



concentrations métalliques anormalement élevés.

Figure 6.1. Profil longitudinal des teneurs normalisées du COD par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Matière organique (COD). Le profil longitudinal du COD/Li est très contrasté entre la zone amont qui est très riche en matière organique et la zone aval qui est pauvre (figure 6.1). Cette situation est due à un apport important de matière organique continentale et sa préservation qui est favorisée en amont par la grande vitesse de sédimentation et les conditions anaérobiques qui ont lieu à ce niveau de l'estuaire. Par contre, sa concentration diminue fortement à cause de sa minéralisation intense dans la zone aval caractérisée par une faible vitesse de sédimentation et par des concentrations assez élevées en oxygène dissout.

Silicium, potassium et Sodium. Les teneurs normalisées du Si le long de l'estuaire de l'Escaut sont minimales dans la zone de turbidité maximale et au niveau de l'embouchure du canal Gand-Terneuzen vers le km 20 (figure 6.2). Ces zones sont caractérisées par un envasement important lié à des conditions de courants et de salinité qui sont favorables à la sédimentation et à l'accumulation de la boue. Celle-ci est très riche en matière organique, en argiles et en oxyhydroxydes de Fe et de Mn au détriment du quartz (cf. *Chapitre 2*). La répartition longitudinale du Si/Li reflète, donc, les zones d'accumulation du quartz le long de l'estuaire.

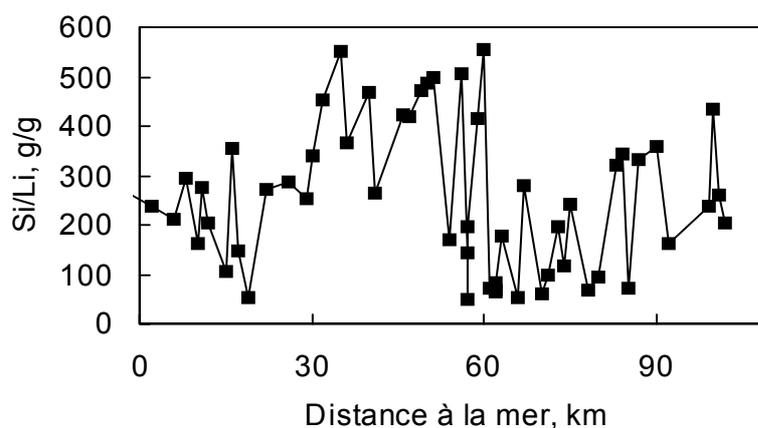
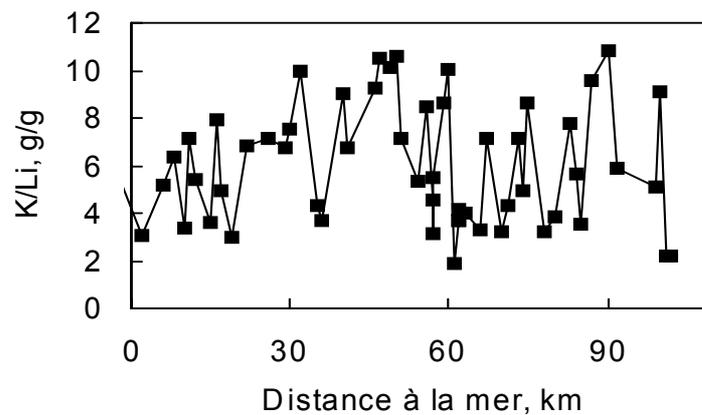


Figure 6.2. Profil longitudinal des teneurs normalisées du Si par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Le K est essentiellement lié aux feldspaths potassique mais aussi à la kaolinite qui explique le faible contraste de ce profil comparé à celui du Si. La présence de ces minéraux dans les sédiments estuariens de l'Escaut a été bien mise en évidence par les analyses minéralogiques. Le feldspaths provient sûrement des anciennes moraines



glaciales, datant de la dernière glaciation.

Figure 6.3. Profil longitudinal des teneurs normalisées du K par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

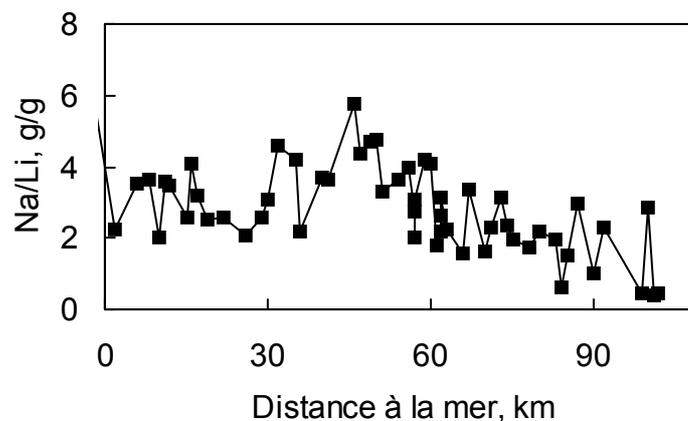


Figure 6.4. Profil longitudinal des teneurs normalisées du Na par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Par contre, une augmentation progressive des concentrations normalisées du Na est noté depuis l'entrée de la zone de mélange estuarienne au km 100 jusqu'à l'embouchure du canal d'Answert au km 40 (figure 6.4). Elle peut également être due à la substitution du Ca par le Na dans les argiles d'origine continentale au fur et à mesure de leurs migration vers la mer (Sayles et Mangelsdorf, 1977; Scholkovitz et Price, 1980). Dans les deux cas, le profil longitudinal du Na/Li exprime bien l'influence marine sur les sédiments estuariens qui s'atténue remarquablement au niveau des embouchures respectifs du canal Gand-Terneuzen et d'Answert caractérisées par des apports continentaux. Elle peut aussi s'expliquer par l'enrichissement des sédiments vers la mer en halite (NaCl) dont l'existence a été détectée par les rayon X, sachant, d'autre part, que les échantillons de sédiments n'ont pas été lavés.

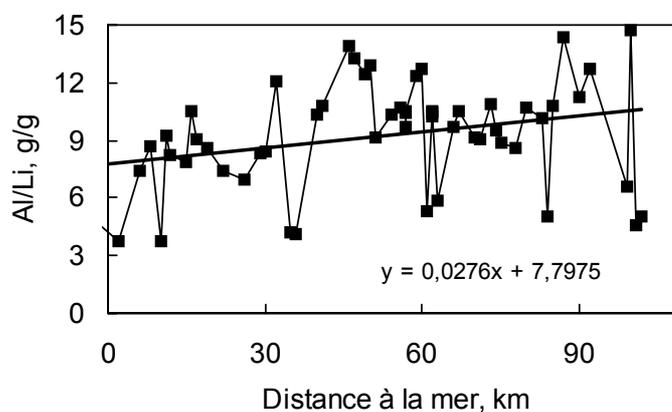
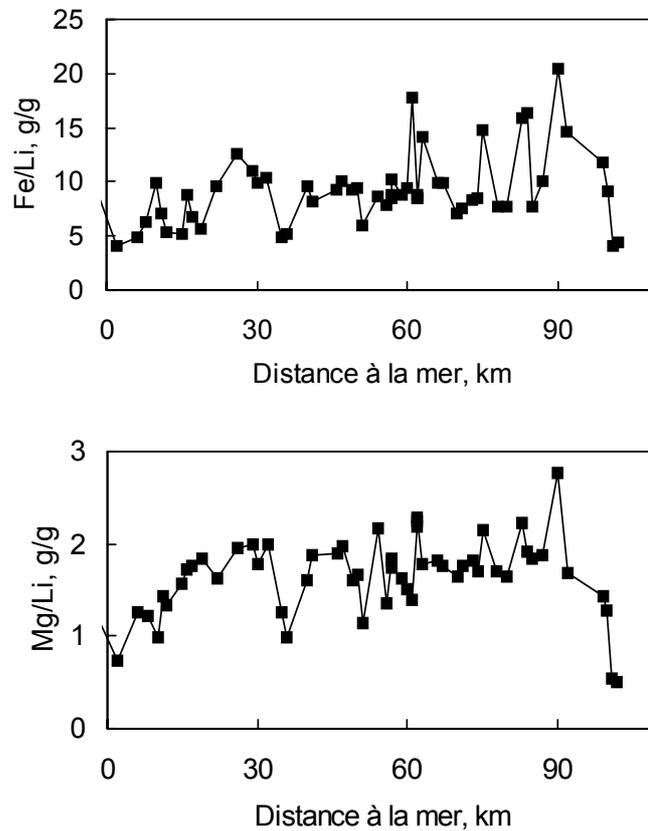


Figure 6.5. Profil longitudinal des teneurs normalisées de l'Al par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Aluminium Fer et magnésium. Malgré les fluctuations de ses concentrations normalisées le long de l'estuaire, l'Al présente une tendance générale décroissante de

l'amont vers l'aval, sans pouvoir distinguer des zones d'accumulation nettes (figure 6.5). Cette tendance exprime le mélange de sédiments d'origine marine avec les

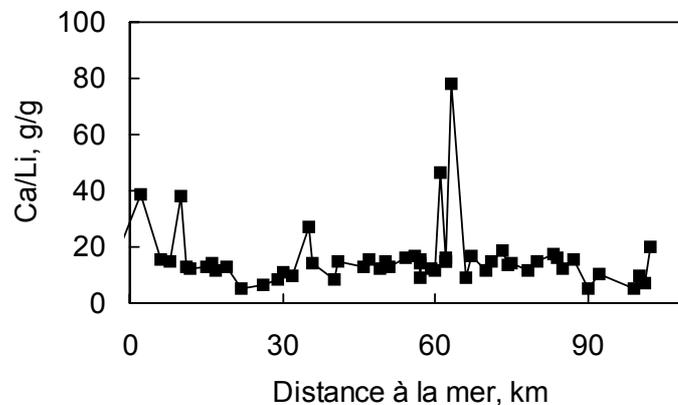


sédiments d'origine continentale reflétant ainsi un comportement conservatif de cet élément dans l'estuaire. Les fluctuations observées sont dues à des passages de sables riches en débris de coquilles.

Figure 6.6. Profils longitudinaux des teneurs normalisées du Fe et du Mg par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Les concentrations normalisées du Mg et du Fe augmentent brutalement à l'entrée de la zone de mélange estuarienne vers le km 100 marquant ainsi, l'influence marine et ensuite diminuent, comme l'Al, progressivement vers la mer (figure 6.6). Il existe une très bonne similitude entre les pics des concentrations normalisées de ces éléments qui doit être liée à leurs origine détritiques. Il faut rappeler, par ailleurs, que

les résultats des titrations acides (cf. *chapitre 4*) montrent que ces éléments sont essentiellement détritiques avec des fractions résiduelles de 60% pour le Mg, 95% pour l'Al et 70% pour le Fe qui doivent être en partie associés aux illites d'après les résultats minéralogiques. Par contre, la plus grande partie du Fe est sous formes d'oxyhydroxydes et une partie non négligeable est associée au sulfures dans les sédiments anaérobiques. La partie résiduelle du Mg est sûrement associée à la dolomie. L'augmentation des concentrations normalisées du Mg vers l'amont peut être attribuée à la précipitation de la calcite magnésienne dans les sédiments



anaérobiques de la zone de turbidité maximale. En effet, 40% en moyenne de Mg est associée à la phase carbonatée avec un enrichissement net dans les calcites situées dans cette zone (Cf. *chapitre 4*).

Figure 6.7. Profil longitudinal des teneurs normalisées du Ca par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Calcium. A l'exception de certains pics correspondant aux sables riches en débris de coquilles, les concentrations normalisées du Ca sont relativement constantes tout au long de l'estuaire (figure 6.7). Sachant d'une part, que les suspensions marines sont beaucoup plus riches en carbonates que les suspensions d'origine continentale (Dotansi, 1995; Zwolsman, 1999), et que d'autre part, les sédiments marins charriés sur le fond sont riches en débris de coquilles, cette situation dans les sédiments doit

sûrement s'expliquer par la précipitation des carbonates de calcium dans la zone amont et la dissolution de la calcite dans la zone aval. En effet, la respiration aérobie bactérienne de la matière organique peut entraîner une dissolution importante des carbonates de calcium (Hales et Emerson, 1996), notamment de la calcite magnésienne (Wollast, 1985).

Manganèse. Le profil longitudinal du Mn/Li montrent une remarquable similitude avec la matière organique avec forte accumulation de ce métal dans les sédiments anaérobiques de la zone amont et de l'embouchure du canal Gand-Terneuzen (figure 8). Cette distribution ne peut être expliquée que par la précipitation du Mn dans la phase carbonatée comme cela a été bien montrée par les résultats des titrations acides. La resuspension des sédiments anoxiques dans la colonne d'eau provoque la dissolution des carbonates et la mobilisation du Mn (Saulnier et Mucci, 1999) qui sera entraîné et oxydé dans la zone aval (Paucot et Wollast, 1996). Ces suspensions sont retournées vers la zone amont par charriage des marées (Zwolsman, 1999), le Mn y sera de nouveau réduit en profondeur du sédiment pour précipiter en partie avec les carbonates (El Ghalbzouri, non publié). Par contre, la dissolution des carbonates dans les sédiments oxygénés de la zone aval diminue fort les teneurs des sédiments en Mn.

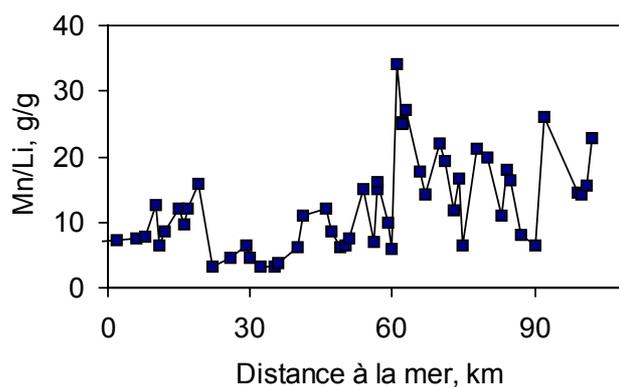
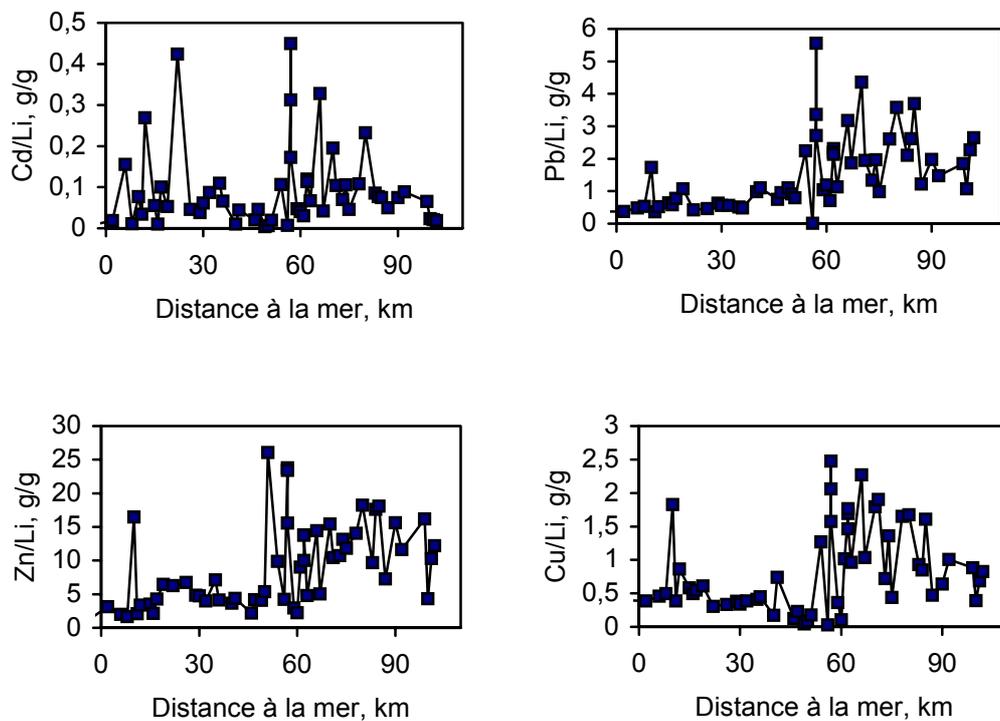


Figure 6.8. Profil longitudinal des teneurs normalisées du Mn par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut, (—) niveau de référence non pollué.

Cadmium, Plomb, Cuivre et Zinc. Le profil longitudinal du Cd/Li présente nettement sept pics isolés dont quatre sont situés au niveau de la zone amont et trois au niveau de la zone avale (figure 6.9). Ces pics sont localisés respectivement aux km 80, 70, 66, 57, 22, 12 et 6. Il sont très probablement dus à une pollution latérale ponctuelle au niveau de l'estuaire de l'Escaut, sachant qu'il existe, sur les deux rives de l'estuaire, une activité industrielle très intense susceptible de déverser du Cd comme la firme BASF par exemple.

A l'exception de ces pics, il est difficile de distinguer des zones d'accumulation



préférentielles, mais plutôt des alternances de fortes et de faibles teneurs du Cd.

Figure 6.9. Profils longitudinaux des teneurs normalisées du Cd, du Pb, du Cu et du Zn par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Le Pb présente une nette accumulation dans la zone amont (figure 6.9) qui s'explique par sa coprécipitation avec les oxyhydroxydes de Fe (cf. *chapitre 5*) et sa sédimentation dans la zone amont. Cette coprécipitation doit avoir lieu dans la colonne d'eau lors des resuspensions des sédiments (Saulnier et Mucci, 1999) et/ou à l'interface eau/sédiment. Il faut noter que la fraction réactive du Fe ne dépasse pas 30% mais qui est très efficace pour fixer tout le Pb réactif qui représente 80% du Pb total. C'est la raison pour laquelle, cette précipitation rapide des oxyhydroxydes de Fe influence nettement la distribution du Pb mais moins celle du Fe qui est essentiellement détritique (70%).

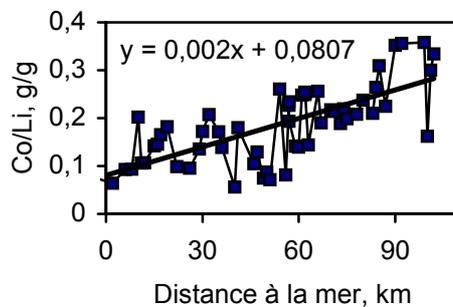
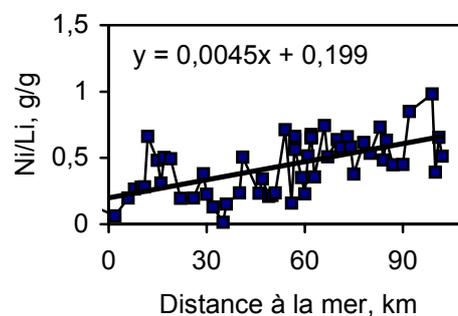
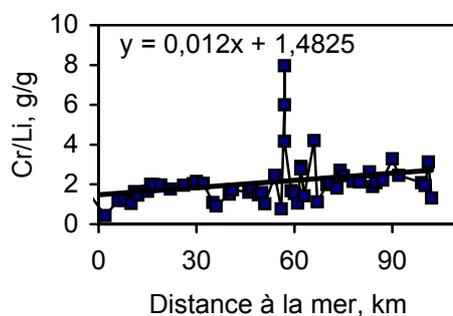
D'autre part, on note deux pics situés respectivement aux km 57 et 10, qui peuvent être expliqués par une pollution latérale ou bien par la présence de minéraux riches en plomb tel que la galène, d'autant plus que ces pics correspondent à des sables.

La forte accumulation du Cu dans la zone amont (figure 6.9) est sûrement liée à sa fixation à la matière organique qui est largement préservée à ce niveau de l'estuaire grâce aux conditions anaérobiques. En effet, les profils longitudinaux des concentrations normalisées respectives du Cu et du COD sont parfaitement similaires. Par contre, la respiration aérobique bactérienne de la matière organique dans la zone aval explique bien la chute des teneurs des sédiments en Cu observée dans cette zone. La mobilisation du Cu dans cette zone a été bien mise en évidence par Zwolsman *et al.*, (1993) et Paucot et Wollast, (1996). Il est possible par ailleurs, que les métaux traces sont transférés par le phytoplancton puis libérés lors de la respiration dans les sédiments, pour être finalement fixés par les sulfures et les oxyhydroxydes de Fe et de Mn.

Il faut noter, par ailleurs, un pic isolé dans la zone aval au km 10 qui correspond au même pic du Pb. Il pourrait s'agir d'un déversement de pollution à ce niveau de l'estuaire. D'autre part, on note l'absence de pic au niveau de l'embouchure du canal Gand-Terneuzen qui témoigne d'une propreté relative du canal concernant le Cu et le Pb.

Le Zn présente un profil normalisé très similaire à celui du Cu et du Pb, avec une nette accumulation dans la zone amont de l'estuaire (figure 6.9). Les fortes concentrations du Zn dans cette zone sont liées à sa précipitation sous forme de sulfures dans les sédiments anaérobiques qui caractérisent la zone de turbidité maximale. La resuspension de ces sédiments et leurs entraînement vers la zone avale plus oxygénée provoque une oxydation des sulfures qui libère le Zn dans la colonne d'eau (Zwolsman et al., 1993 ; Pocaut et Wollast, 1996) diminuant ainsi fortement les teneurs de ces sédiments en Zn.

On note, d'autre part, deux pics de concentrations normalisées élevées. Le premier est situé au km 10, correspond au même pic du Pb et du Cu à ce niveau de l'estuaire. Ce qui laisse penser à un rejet ponctuel latéral caractérisé par une charge métallique importante notamment du Pb, du Cu et de Zn. Le deuxième pic est situé aux km 51 qui correspond à un sable très fin. Ce pic peut être dû soit à la présence d'un minéral



lourd riche en Zn, soit à une pollution latérale à ce niveau.

Figure 6.9. Profils longitudinaux des teneurs normalisées du Cr, du Ni et du Co par le Li dans les sédiments estuariens de l'Escaut.

Chrome, Nickel et Cobalt L'évolution longitudinale des concentrations normalisées respectives de ces trois éléments montre une tendance générale décroissante d'amont vers l'aval (figure 10). Cette évolution progressive décroissante s'explique par un simple mélange de la matière en suspension continentale et marine peu contaminée, d'autant plus que leurs fractions réactives sont assez faibles.

Un pic très élevé du Cr/Li est, par ailleurs, noté au km 57, au voisinage de Bath du probablement aux rejets de la firme BASF. Il s'agit de pellette anormalement concentrées en métaux traces et en particulier en Cr ainsi qu'en matière organique. On note, également, une augmentation du Ni/Li vers le km 20 coïncidant avec l'embouchure du canal Gand-Terneuzen, qui déversent d'importantes quantités de sédiments continentaux relativement chargés en Ni.

Ce comportement conservatif du Cr, du Ni et du Co a été aussi mise en évidence par Paucot et Wollast, (1996) pour les suspensions de l'estuaire de l'Escaut.

6.3. L'évolution historique et l'état actuelle de la pollution métallique de l'estuaire de l'Escaut

L'un des principaux objectifs de l'étude de la distribution des métaux traces dans les sédiments est la surveillance de l'évolution de la pollution dans le milieu naturel. En effet, contrairement à la colonne d'eau et à la matière en suspension, la composition chimique des sédiments ne change pas profondément à l'échelle des jours et des saisons. Le sédiment peut constituer donc, l'enregistrement des changements de la pollution au cours des années, permettant ainsi d'évaluer le degré d'amélioration ou de dégradation d'un milieu naturel. Néanmoins, un échantillonnage des sédiments

tous 10 ans est suffisant pour suivre cette évolution dans un système où la vitesse de sédimentation est élevée.

Dans le cas de cette étude, nous allons comparer les concentrations normalisées des métaux traces des sédiments estuariens de l'Escaut que nous avons prélevés en 1994 à ceux réalisés par Wollast sur des sédiments prélevés dans le même estuaire en 1976 (Wollast, 1976). Les résultats respectifs de ces prélèvements sont présentés dans le tableau 6.1 pour les échantillons de 1976 et dans le tableau 6.2. pour ceux de 1994. Il faut noter qu'ils s'agit de concentrations totales des éléments obtenues par la mise en solution intégrale des sédiments, par la fusion dans le premier cas et par la digestion totale à HF dans le deuxième cas.

	Moyenne.	Vases
	%	
Si	35.1	27.7
Al	1.22	1.95
Fe	1.17	1.83
Ca	3.36	4.97
Mg	0.6	0.83
K	0.8	0.93
P	0.17	0.28
matière organique	2.87	5.45
perte au feu 1000 °C	7.61	13.1
	ppm	
Cr	375	589
Mn	232	388
Cu	127	221
Zn	561	926
Pb	139	185

Tableau 6.1. Composition des sédiments de l'estuaire de l'Escaut (Wollast, 1976)

	Moy.	Vase
	%	
Si	35.4	29.3
Al	1.8	3.22
Fe	1.86	3.05
Ca	3.07	4.39
Mg	0.34	0.61
K	0.98	1.28
P	0.082	0.16
matière organique	3.25	7.86
perte au feu 1000 °C	6.47	8.32

	ppm	
Cr	47.9	101
Mn	317	665
Cu	22.3	51.6
Zn	210	446
Pb	38.2	87.6

Tableau 6.2. Composition des sédiments de l'estuaire de l'Escaut (cette étude, prélèvement de 1994)

Il faut noter que les échantillons de 1994 sont plus vaseux que ceux de 1976, expliquant ainsi les teneurs en Al relativement élevées dans les premiers. D'autre part, le Cd n'a pas été tenu en compte parce qu'il manque dans les analyses de 1976 vu les limitations techniques de l'époque.

On peut exprimer l'évolution de la pollution métallique des sédiments estuariens de l'Escaut entre 1976 et 1994 par le rapport suivant:

$$(Me/Al)_{1994}/(Me/Al)_{1976}$$

Les rapports calculés et reportés dans le tableau 6.3, montrent une très nette diminution de la pollution métalliques des sédiments entre 1976 et 1994.

	(Me/Al) ₉₅ /(Me/Al) ₈₇ Suspension (1)	(Me/Al) ₉₄ /(Me/Al) ₇₆ Sédiments (2)	
	Suspensions	Sédiment total	Vases
Cr	0.56	0,09	0,10
Mn	1.26	0,93	1,04
Cu	0.54	0,12	0,14
Zn	0.63	0,25	0,29
Pb	0.77	0,19	0,29
P	0.71	0,33	0,35

Tableau 6.3. Rapports des concentrations normalisées des métaux traces dans l'estuaire de l'Escaut entre 1987 et 1995 dans les suspensions (Zwolsman, 1999) et entre 1976 (Wollast, 1976) et 1994 (cette étude) dans les sédiments de surface (2).

A l'exception du Mn, les concentrations de tous les autres métaux traces et du P ont fortement diminué durant les deux dernières décennies. La diminution se chiffre dans les vases à 90% pour le Cr, 86% pour le Cu, 71% pour le Zn et le Pb et de 65% pour le P.

Zwolsman, (1999) a également constaté, sur base des carottes prélevées dans l'Escaut, une diminution importante des concentrations normalisées des métaux traces dans les suspensions entre les années 80 et les années 90 (tableau 6.3). Ceci reflète les nombreux progrès qui ont été entrepris dans différents domaines, comme la législation, le contrôle de la pollution, les stations d'épuration des grandes usines... que ensemble ont contribué à une diminution des rejets dans l'estuaire de l'Escaut. En effet, d'après Zwolsman, (1996) les teneurs des suspensions de l'estuaire en métaux traces ont nettement diminué entre 1987 et 1996.

Par ailleurs, le choix du matériel de référence est fondamental pour évaluer correctement l'état de contamination d'un milieu sédimentaire. D'après Loring et Rantala (1988, 1992), les principaux choix utilisés sont : (1) Sédiment préindustriel localisé dans l'air sédimentaire étudiée à une profondeur jugée non polluée. (2) Sédiment récent situé dans une air sédimentaire équivalente à celle étudiée mais qui est non contaminée par les métaux traces. (3) Composition moyenne des sédiments comparables reportés dans la littérature récente.

La composition chimique des dépôts de chaque système sédimentaire dépend largement de la géologie du bassin versant et des conditions sédimentaires environnantes. Il est donc préférable de choisir un sédiment préindustriel appartenant au milieu étudié pour évaluer l'état de pollution de celui-ci. C'est effectivement ce choix qui est le plus recommandé (Irvine, 1980; Loring et Rantala, 1988, 1992; Kersten et al., 1994; Birch, 1996). Dans le cas de cette étude, l'échantillon 29 (cf. *chapitre 2*, tableau 2.1) prélevé dans la zone amont, est une argile relativement consolidée riche en élément fins mais pauvre en métaux traces correspond parfaitement au substratum non pollué de l'estuaire de l'Escaut. Cet

échantillon servira comme base de référence pour évaluer le degré de contamination métallique des sédiments estuariens dans ce milieu.

Toutefois la comparaison doit se faire entre les concentrations normalisées des sédiments et du matériel de référence pour éliminer l'effet de la granulométrie. Pour cela, les géochimistes ont introduit, depuis longtemps, la notion de facteur d'enrichissement qui a été défini comme le rapport des concentrations normalisés des échantillons à celle d'un matériel de référence. Dans un premier temps, nous allons normaliser par rapport à l'Al pour pouvoir comparer les résultats de cette étude avec les résultats précédentes et avec les différents milieux. Par la suite, la normalisation sera réalisée par rapport au Li qui, comme nous l'avons montré, représente l'élément de référence le plus approprié dans le cas des sédiments estuariens de l'Escaut. En général, le facteur d'enrichissement s'écrit :

$$EF = \frac{X_E / R_E}{X_R / R_R}$$

EF: facteur d'enrichissement.

X_E: concentration du métal X dans l'échantillon.

R_E: concentration de l'élément de normalisation (Al, Li...) dans l'échantillon.

X_R: concentration du métal X dans le matériel de référence.

R_R: concentration de l'élément de normalisation dans le matériel de référence.

	Me/Al			Facteur d'enrichissement	
	Sédiments (Escaut)	Echantillon: référence (Escaut)	Suspensions (1) (Rivières)	(Me/Al)sed./ (Me/Al)ref.	(Me/Al)sed./ (Me/Al)susp.
Cd	1,33	0,05	0,1	27	13
Pb	21,3	3,69	10,6	6	2
Cu	12,3	4,15	10,6	3	1
Zn	116	15,6	26,6	7	4
Cr	26,6	16,7	10,6	2	3
Ni	5,58	6,1	9,57	1	1
Co	2,21	1,33	2,13	2	1
Mn	167	27,7	111	6	2

(1) Martin & Whitfield

Tableau 6.8. Les facteurs d'enrichissement des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut par rapport à un échantillon de sédiment ancien en place dans l'estuaire de l'Escaut (référence) et par rapport à la composition moyenne mondiale des suspensions des rivières d'après Martin et Whitfield.

Dans le cas de la normalisation des métaux traces par rapport à l'Al, les facteurs d'enrichissement calculés sont présentés dans le tableau 6.8 pour l'ensemble des sédiments. De plus, ces facteurs d'enrichissement calculés par rapport au matériel préindustriel prélevé dans l'estuaire sont sensiblement plus élevées comparés, aux facteurs calculés par rapport à la composition chimique moyenne mondiale des suspensions fluviales.

Dans le cas de la normalisation par rapport au Li, les facteurs d'enrichissement calculés sont reportés dans le tableau 6.9, aussi bien pour les sédiments sableux que pour les sédiments vaseux afin d'évaluer leurs niveaux respectifs de contamination par les métaux traces. Par ailleurs, des facteurs d'enrichissements des métaux traces dans les vases de l'estuaire de l'Escaut ont été calculés à partir de la composition chimique moyenne mondiale des vases océaniques d'après Martin et Whitfield.

µg/g	Facteur d'enrichissement par rapport		
	Echantillon de référence		Vases océaniques (1)
	Sables (Escaut)	Vases (Escaut)	Vases (Escaut)
Cd	13	31	35
Pb	2,7	6,5	7,2
Cu	0,7	1,9	2,1
Zn	2,3	4,2	4,5
Cr	1,0	1,8	1,8
Ni	0,3	0,5	0,54
Co	0,5	0,7	0,76
Mn	0,58	1,07	1,10

(1) Martin et Whitfield

Tableau 6.9. Les facteurs d'enrichissement des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut par rapport à l'échantillon de référence dans les sables et dans les vases et aussi le facteur d'enrichissement des métaux dans les vases de l'Escaut par rapport à la composition moyenne mondiale des vases océaniques d'après Martin et Whitfield.

Les facteurs d'enrichissement calculés par rapport au Li dans vases de l'Escaut aussi bien par rapport au matériel de référence que par rapport aux vases océaniques sont sensiblement comparables. Dans les deux cas, les facteurs d'enrichissement calculés montrent que tous les sédiments estuariens, y compris les sables, sont contaminés par les métaux traces potentiellement toxiques tels que le Cd et le Pb. Le degré de cette contamination est différent d'un élément à l'autre ainsi qu'entre les vases et les sables.

Malgré que les concentrations métalliques des sédiments ainsi que les apports métalliques par les suspensions ont fortement diminué, les facteurs d'enrichissement des métaux traces dans les sédiments restent remarquablement élevées, notamment pour le Cd (31), le Zn (7), le Pb (4) et le Cu (2). D'après les résultats des titrations acides, ces métaux ont les fractions réactives les plus élevées. Les vases peuvent donc constituer des sources redoutables de ces métaux pour la colonne d'eau et la côte adjacente, longtemps après l'arrêt des rejets polluants (Bero et Gibbs, 1990). Ainsi, la nette amélioration des concentrations de l'oxygène dissous dans l'estuaire (Zwolsman, 1999), pourra provoquer un relargage important notamment du Cd et du Zn qui sont essentiellement associés aux sulfures et du Cu associé à la matière organique. La situation est probablement moins critique pour le Pb qui constitue avec le Cd, le Zn et le Cu les éléments métalliques les plus toxiques.

Par ailleurs, les facteurs d'enrichissement des métaux traces sont beaucoup plus élevés dans les vases que dans les sables (tableau 6.8). Ceci montre l'importance des conditions anaérobiques dans la fixation de ces métaux (Baeyens *et al.*, 1991; Huerta-Diaz *et al.*, 1993; Morse, 1995). Les différences entre les sables et les vases au niveau des transformations biogéochimiques contrôlant la fixation des métaux

traces ont été également relevées par Baeyens et al., (1991). L'éventuel changement de ces conditions relatif à une diminution de la charge organique peut donc avoir de lourdes conséquences écologiques dans l'estuaire.

6.4. Conclusions

Le comportement des métaux traces est illustré par les profils longitudinaux de leurs concentrations normalisées par rapport au Li. Le Cr, le Ni et le Co ont un comportement conservatif qui se traduit par une diminution progressive, vers la mer, de leurs concentrations normalisées, sans pouvoir distinguer des zones d'accumulation nettes. Par contre, le Cd, le Pb, le Cu, le Zn et le Mn sont très concentrés dans la zone amont et diminuent fortement dans la zone avale.

D'après les résultats des titrations acides, cette distribution très contrastée s'explique par la précipitation du Cd et du Zn avec les sulfures et la précipitation du Mn avec les carbonates ($MnCO_3$) dans la zone amont caractérisée par des conditions anaérobiques. L'augmentation brutale des concentrations de l'oxygène dissous dans la zone avale, entraîne la mobilisation de ces métaux par une oxydation des sulfures et une respiration aérobie intense de la matière organique qui provoque à son tour la dissolution des carbonates. Le profil longitudinal des concentrations normalisées du Cd montre sept pics isolés anormalement élevés qui sont sûrement dus à des rejets latéraux directement dans l'estuaire.

Enfin, malgré les efforts réalisés pour diminuer les déversements polluants en amont de l'estuaire qui sont traduits par les teneurs décroissantes des suspensions en métaux traces, la composition métallique des sédiments, notamment des vases, reste toujours alarmante. Il s'agit surtout du Cd, du Pb, du Cu et du Zn dont les fractions réactives sont les plus élevées. Par conséquent, leur risque de remobilisation est bien réel, tenant compte d'une part, de leurs fixations par les vases anaérobiques et d'autre part, de l'amélioration graduelle des conditions d'oxygène dissous dans l'estuaire. Il est donc indispensable d'étudier l'impact de l'assainissement de l'estuaire de l'Escaut

sur le comportement des métaux traces dans les sédiments, pour éviter des répercussions écologiques non souhaitables.

3.4. Conclusions

Si l'on examine l'ensemble des sédiments estuariens de l'Escaut, on constate qu'il n'y a pas beaucoup de zones purement vaseuses mais plutôt des vases sableuses ou des sables vaseuses qui sont désignés dans cette étude par des vases plus abondantes dans la zone amont.

D'autre part, les résultats de la composition des dépôts montrent que les concentrations des métaux traces particulaires sont généralement très élevées, et que les sédiments vaseux constituent de véritables réservoirs de métaux dans l'estuaire. L'enrichissement d'un élément dans les vases, exprimé par le rapport des moyennes de concentrations de cet élément dans les vases et dans les sables, montrent clairement qu'il existe un enrichissement important de la matière organique et des métaux traces (Cu, Cd et Pb) dans les vases, malgré la présence de proportions des sables dans ces vases. Sachant que ces métaux sont toxiques, les sédiments estuariens de l'Escaut peuvent constituer une véritable source de contamination de la colonne d'eau et des côtes adjacentes.

L'enrichissement des métaux traces et de la matière organique dans l'Escaut se traduit géographiquement par une nette accumulation de ces éléments dans la zone amont de l'estuaire et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen au km 19. D'autre part, le rapport du C/N = 18 montre bien que la matière organique préservée dans les sédiments est essentiellement d'origine continentale. Enfin, le calcul des rapports entre la composition chimique des sables et celles des vases permet d'estimer à environ 50% les dépôts vaseux d'origine continentale dans la zone amont.

Les relations entre les dix huit variables analysées dans 57 échantillons de sédiments estuariens de l'Escaut ne peuvent être établis que par un traitement statistique des données. L'application de l'analyse factorielle sur ces résultats analytiques a permis de dégager trois facteurs expliquant 87 % de variance totale des 18 variables mesurées.

Le premier est un facteur sédimentaire qui détermine, selon deux mécanismes distincts, la répartition des sables et des vases dans l'estuaire.

- Le transport par charriage, au voisinage du fond, de sables d'origine marine dont le mouvement net est dirigé vers l'amont par suite de l'existence de courants de densité (Einstein et Krone, 1962).
- La floculation et la sédimentation des solides en suspension apportés par les eaux douces d'amont lors de l'accroissement de la salinité, responsables de la formation de dépôts vaseux. Dans l'Escaut, les valeurs optimales de salinité pour la floculation se situent donc dans la partie amont de l'estuaire l'Escaut. Les flocons ainsi formés, sédimentent rapidement et sont alors transportés préférentiellement près du fond dans la zone amont. Dans cette zone, les particules sont transportées vers l'aval (vitesse résiduelle est orientée vers l'aval) contrairement à la zone marine où les sables sont charriés vers l'amont. Le maximum d'accumulation se trouve donc au niveau du port d'Anvers où la vitesse du courant de fond s'annule.

L'estuaire joue ainsi un rôle de piège de très grande importance lorsqu'il s'agit de vases associées à une pollution métallique et organique importante, comme c'est le cas de l'Escaut. C'est un facteur général qui explique plus de 44% de variance totale de la matrice des corrélations saturant fortement les métaux traces. Le profil longitudinal des scores factorisés montre que les zones favorables au facteur considéré sont situées dans la zone amont et à l'embouchure du canal Gand-Terneuzen suivant la répartition des vases.

Le deuxième est un facteur d'accumulation des carbonates de calcium selon deux processus distincts: production biologique et précipitation diagénétique. Le premier se manifeste par la saturation du facteur au voisinage de l'embouchure qui reflète le dépôt de débris de coquillages. Le deuxième se traduit par la précipitation diagénétique des calcites magnésiennes et des carbonates de Mn dans les sédiments anaérobiques de la zone amont. Dans ces conditions, la sulfato-réduction entraîne une augmentation considérable de l'alcalinité des eaux interstitielles en profondeur des sédiments et une forte diminution du pH en surface. Par conséquent, les carbonates de calcium se dissolvent en surface en enrichissant la phase dissoute en Ca. Par contre en profondeur, les eaux interstitielles sont très largement sursaturées en carbonates de Ca mais aussi de Mn issu de la réduction des oxyhydroxydes. Ce qui favorise la précipitation des calcites magnésiennes et de la rhodochrosite en profondeur des sédiments anaérobiques dans la zone amont. C'est un facteur bien défini qui explique environ 23% de la variance totale des constituants analysés saturant nettement le CaCO_3 , le Ca et le Mn. Le profil des scores factorisés le long de l'estuaire reflète parfaitement les deux processus d'accumulation des carbonates qui sont mis en jeu. Enfin, le troisième facteur est détritique saturant fortement le Na, le K, l'Al et le Mg, ainsi que le Fe et le Li.

Par ailleurs, l'application de certaines méthodes de normalisation usuelles sur les sédiments estuariens de l'Escaut a montré que:

La normalisation de l'effet granulométrique sur les concentrations des métaux traces dans la phase solide est nécessaire pour pouvoir comparer les échantillons entre eux dans un même système naturel afin de déterminer les zones éventuellement contaminés. Elle permet également de comparer les teneurs actuelles des échantillons avec des mesures anciennes en vue de d'étudier l'évolution historique de la pollution métallique. Elle est aussi nécessaire pour pouvoir comparer ces échantillons avec d'autres issu d'autres système et évaluer le degré de contamination.

L'approche mathématique de la normalisation granulométrique est basée sur l'analyse globale des sédiments en fonction des teneurs en % d'une fraction granuloétrique déterminée (<63 μm , < 20 μm , <16 μm , ...). Or, l'extrapolation des concentrations métalliques à 100% de la fraction fine choisie, ne peut pas être appliquée, sans grand risque d'erreur dans le cas de l'estuaire de l'Escaut. D'autre part, la mesure directe des concentrations des métaux traces dans la fraction fine, pose un véritable problème au niveau du choix de la limite de cette fraction qui est très controversée. En effet, les éléments de dilution des concentrations métalliques dans une même fraction granulométrique sont présents à des proportions différentes d'un sédiment à l'autre. D'où le risque d'une dilution variable des concentrations métalliques pouvant entraîner une interprétation erronée des niveaux de contamination. De plus, de point de vue pratique, la quantité de matière fine, dans les sables, est insuffisante pour réaliser des tamisages et encore moins pour les élutriations.

Par contre, la normalisation par la surface spécifique qui est une nouvelle approche, présente l'avantage de considérer le sédiment entier et ne pose donc pas de problème de limite ni d'hétérogénéité de la « fraction fine ». Cependant, une partie très importante de cette surface spécifique d'environ 3m²/g, reste inactive pour la fixation des métaux traces. Autrement dit, un échantillon dont la surface spécifique est de 3 m²/g n'est pas plus enrichi en métaux trace qu'un autre échantillon dont la surface spécifique ne dépasse pas 1 m²/g. De plus, les concentrations de certains métaux traces sont maximales dans la fraction 8-4 μm et diminuent dans la fraction

<4 μ m malgré l'augmentation de la surface spécifique dans la fraction la plus fine. C'est donc la nature chimique de la surface spécifique qui détermine l'enrichissement des sédiments en métaux traces, plutôt que sa valeur physique. Finalement, il n'existe pas de données dans la littérature permettant la comparaison avec d'autres estuaires.

Enfin l'approche géochimique de la normalisation des métaux traces par un élément conservatif représentatif de la fraction fine est pratique, tient compte du sédiment entier sans poser de problème d'hétérogénéité et représente la meilleure méthode de normalisation. Cette méthode montre que le Li est le meilleur élément pour normaliser l'effet de la granulométrie dans les sédiments estuariens de l'Escaut. C'est un élément conservatif, très bien corrélé avec tous les métaux traces étudiés aussi bien dans les vases que dans les sables. Par contre, les corrélations des métaux traces avec l'Al dans les sables sont non significatives à cause de leurs teneurs assez élevées en feldspaths. De manière générale, les corrélations avec le Li sont meilleurs que celles avec l'Al dans tous les sédiments estuariens de l'Escaut. Les corrélations des métaux traces avec le Fe et la matière organique sont bonnes mais ces deux éléments ne peuvent pas servir d'éléments de référence puisqu'ils ne sont pas conservatifs.

Les problèmes de l'environnement qui sont associés à la contamination métallique des sédiments, sont essentiellement liés à la mobilité et à la réactivité des métaux traces, plutôt qu'à leurs taux d'accumulation (Campbell et al., 1988; Tessier et Campbell, 1990). En effet, aucune relation directe n'existe entre les concentrations totales des métaux traces dans les sédiments et dans les organismes, puisque les métaux traces particuliers peuvent être difficilement biodisponibles (Chartier *et al.*, 2001). Par contre, leur mobilisation dans la phase dissoute, pose de véritables dangers écologiques.

La méthode des titrations acides est une technique simple et originale qui n'utilise qu'un seul réactif (HCl), contrairement à la méthode des digestions sélectives dont la spécificité des réactifs est très difficile à vérifier. Cette technique de titration permet

de dégager de nombreuses informations concernant la mobilité, la réactivité et la spéciation des métaux traces dans la phase particulaire.

Ainsi, nous avons pu préciser le pH correspondant au début de mobilisation de chacun des métaux traces étudiés, alors que la méthode classique de spéciation ne le permet pas. Ce pH représente une estimation du degré de risque de mobilisation des métaux traces vers la phase particulaire, d'où son importance de point de vue écologique. Sur base de ce pH, les métaux traces ont été classés en trois groupes différents selon leur facilité ou leur difficulté de mobilisation. Avec le Mn, le Co et le Zn, le Cd forme le groupe des éléments les plus facilement mobilisables (de pH 8 à 6) constituant, par son rôle toxique, une menace véritable pour la vie aquatique. Le Cu est facilement mobilisable dès que le pH devient inférieur à 6 alors que le Pb et le Cr ne sont libérés significativement qu'à partir de pH <3 malgré l'origine anthropogénique du Pb.

Par ailleurs, la méthode des titrations acides évalue mieux la fraction réactive des métaux traces que la digestion ménagée basé sur l'attaque des sédiments par un acide faible à ébullition. Cette dernière méthode sous estime largement la proportion réactive de certains métaux comme le Pb, le Cu et le Cr, ce qui peut fausser gravement les prévisions d'une éventuelle remobilisation de ces métaux dans le milieu naturel. Les fractions réactives du Cd, du Pb et du Cu sont respectivement 80%, 70% et 70% en moyenne constituant ainsi un danger écologique véritable, vue leurs effets toxiques. Une grande fraction réactive est observée également pour le Zn (80%), le Mn (80%) et le Co (55%), alors que celle du Cr ne dépasse pas 30%. Il faut noter que le maximum de réactivité pour la plupart des métaux traces étudiés se situe dans la zone de turbidité maximale caractérisée par des sédiments anaérobiques de manière permanente. L'amélioration des conditions d'oxygène dans l'estuaire de l'Escaut, qui est un objectif principal des scientifiques et des autorités, pourrait provoquer des remobilisations de quantités impressionnantes de certains métaux traces toxiques comme le Cd.

La méthode des titrations acides nous a permis d'explorer plus finement la spéciation des métaux traces en établissant leur rapport avec les éléments majeurs relargués. La mobilisation du Mn et du Co montrée par la technique de dissolution sélective n'est pas due à CaCO_3 mais à MnCO_3 . En effet, les carbonates de calcium ne jouent aucun rôle significatif dans la fixation quantitative des métaux traces dans les sédiments estuariens de l'Escaut, contrairement aux résultats fournis par les digestions sélectives. Ensuite, le Cd, le Zn et le S qui sont relargués entre le pH 8 et 7, sont étroitement liés à une même phase qui est très vraisemblablement constituée par les sulfures. Par contre, le Pb et le Cr sont liés aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn, alors que le Cu présente une très bonne corrélation linéaire avec l'Al montrant ainsi une bonne affinité avec les argiles. Il faut souligner, par ailleurs, que la spéciation des métaux traces dans les vases estuariennes de l'Escaut ne change pas le long de l'estuaire.

À l'issue de cette étude, une comparaison des concentrations normalisées des métaux traces des sédiments estuariens de l'Escaut prélevés respectivement en 1994 (cette étude) et en 1976 (Wollast, 1976) a été réalisée. Les résultats montrent qu'à l'exception du Mn, les concentrations de tous les autres métaux traces et du P ont fortement chuté durant les deux dernières décennies. La diminution se chiffre dans les vases à 90% pour le Cr, 86% pour le Cu, 71% pour le Zn et le Pb et de 65 % pour le P. Ceci reflète les nombreux progrès qui ont été entrepris dans différents domaines, comme la législation sur les rejets, le contrôle de la pollution, la mise en place de stations d'épuration surtout dans l'industrie, mais aussi la diminution des activités industrielles. L'ensemble de ces facteurs a contribué à une diminution nette des rejets dans l'estuaire de l'Escaut reflétée par la diminution des concentrations métalliques déjà constatée par Zwolsman, (1996) dans les suspensions entre 1987 et 1996.

Cependant, malgré que les concentrations métalliques des sédiments ainsi que les apports métalliques par les suspensions ont fortement diminué, les facteurs d'enrichissement des métaux traces dans les sédiments restent remarquablement

élevés, notamment pour le Cd (31), le Zn (7) et le Pb (4). D'après les résultats des titrations acides, le Cd et le Zn ont les fractions réactives les plus élevées. Les vases peuvent donc constituer des sources dommageables de ces métaux pour la colonne d'eau et la côte adjacente, longtemps après l'arrêt des rejets polluants (Bero et Gibbs, 1990). Ainsi, la nette amélioration des concentrations de l'oxygène dissous dans l'estuaire (Zwolsman, 1999), pourra provoquer un relargage important notamment du Cd et du Zn qui sont essentiellement associés aux sulfures. Outre l'effet direct de l'oxydation des sulfures sur la mobilisation de certains éléments, il y a un autre effet indirect de relargage des métaux traces par l'acidification du milieu.

Enfin, en tenant compte de la toxicité du Cd, de sa forte concentration dans les sédiments et de sa mobilité très facile, il est intéressant d'étudier l'impact de l'oxygénation de l'estuaire de l'Escaut sur la mobilisation du Cd et sa répercussion éventuelle sur les organismes vivants dans la colonne d'eau et dans les côtes adjacentes.

BIBLIOGRAPHIE

Ackermann, F. 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Env. Techn. Lett.*, 1, 518-520.

Ackermann, F., Bergmann, M. and Schleichert, U., 1983. A question of grain-size: <20 μm versus <60 μm . *Env. Techn. Lett.*, 4, 317-328.

Allan, R.J., 1971. Lake sediment, medium for regional geochemical exploration of the Canadian Shield. *Can. Ins. Min. Met. Bull.*, 64, 43-59.

Allen, H.E., Unger, M.T., Bertahas, I. and Miklosh, C., 1982. Strength of metal binding by sediment fractions. *Thalassia Juosl.*, 18, 123-124.

Allen, H.E., Fu, G. and Deng, B., 1993. Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1441-1453.

- Andrews, J. E., Greenaway, A. M. and Dennis, P. F., 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunt Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46, 743-756.
- Ankley, G.T., Mattson, V.R., Leonard, E.N., West, C.W. and Bennett, J.L., 1992. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid-volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 315-320.
- Ankley, G.T., Di Toro, D.M., Hansen, D.J. and Berry, W.J., 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15, 2056-2066.
- Aström, M., 1997. Partitioning of transition metals in oxidised and reduced zones of sulfide-bearing fine-grained sediments. *Applied Geochem.* 13, 607-618.
- Badri, M.A. and Aston, S.R., 1981. A comparative study of sequential extraction procedures in the geochemical fractionation of heavy metals in estuarine sediments. Proc. Int. Conf. *Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam. CEP Consultant Eds., Edinburgh, pp. 705-708.
- Baeyens, W., Elskens, M., Gillain, G. and Goeyens, L., 1998. Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary during the period 1981-1983. *Hydrobiologia* 366, 15-44.
- Baeyens, W., Panutrakul, S., Elskens, M., Leermakers, M., Navez, J. and Monteny, F. 1991. Geochemical processes in muddy and sandy tidal sediments. *Geo. Mar. Lett.*, 11, 188-193.
- Baeyens, W., Parmentier, K., Goeyens, L., Ducastel, G., De Gieter, M. and Leermakers, M., 1998. The biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in the Scheldt estuary: results of the 1995 surveys. *Hydrobiologia* 366, 45-62.
- Balls, P.W., 1990. Distribution and composition of suspended particulate material in the Clyde estuary and associated sea lochs. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 30, 475-487.
- Balsacq, L., 2002. Mise au point d'une méthode de détection des traces de sulfure dans les sédiments de l'Escaut. Travail de Fin d'Etude Laboratoire Océanographie Chimique ULB Bruxelles, Belgium.
- Bargar, J.R., Brown, Jr. and Parks, G.A., 1997. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interface: II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb(II) sorption products and surface functional groups on iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 2639-2652.
- Beefink, W.G., Nieuwenhuize, J., Stoeppler, M and Mohl, C., 1982. Heavy-metal accumulation in salt marshes from western and eastern Scheldt. *The Sci. of the Total Environ.*, 25, 199-223.
- Belzile, N., Lecomte, P. and Tessier, A., 1989. Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1015-1020.

- Belzile, N. and Tessier, A., 1990. Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 103-109.
- Benedetti, M.F., Van Riemsdijk, W.H., Koopal, L.K., Kinniburgh, D.G., Gooddy, D.C and Milne, C.J., 1996. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2503-2513.
- Berner, R. A. 1971. Principales of Chemical Sedimentology. *McGraw-Hill, New York*, 240pp.
- Berner, R. A., 1980. Early Diagenesis, a Theoretical Approach. *Princeton University Press*.
- Bero, A.A., and Gibbs, R.J., 1990. Mechanisms of pollution transport in Hudson estuary. *The Science of the Total Environment* 97/98, 9-22.
- Bertolin, A., Frizzo, P. and Rampazzo, G., 1998. Sulfide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: A geochemical and mineralogical study. *Mar. Geology*, 123, 73-86.
- Bertrand, P., 1979. Etude expérimentale, par fractionnement, de la répartition géochimique du zinc dans les matières en suspension estuariennes: cas de la Gironde. *J. Rech. Oceanogr.*, 4, 39-51.
- Bewers, J.M. and Yeats, P.A., 1989. Transport of river-derived trace metals through the coastal zone. *Neth. J. Sea Res.* 23, 359-368
- Birch, G.F., 1996. Sediment-bound metallic contaminants in Sydney's estuaries and adjacent offshore, Australia. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, 42, 31-44.
- Birch, G.F., Evenden, D. and Teutsch M.E., 1996. Dominance of point source in heavy metal distributions in sediments of a major Sydney estuary (Australia). *Environ. Geology*, 28, 169-174.
- Boothman W. S. 1988. Characterization of trace metal associations with polluted marine sediments by selective extraction. In *Chemical and Biological Characterization of Sludges, Sediments, Dredge Spoils, and Dredging Muds*, eds Lichenberg J. J., Winter F. A., Weber C. I., Fradheim L., American Society Test. Mater. Spec. Tech. Publ., USA, pp. 81-92.
- Boughriet, A., Wartel, M. and Chamley, H., 1995. Behaviour of manganese in the calcareous seawaters from the English Channel: An electron spin resonance study. *Fresenius J. Anal. Chem.* 352, 335-340.
- Bouma, A.H., 1969. Methods for the study of sedimentary structures. *Robert E. Kreiger Publishing Co.*, Huntington, New York, 157 pp.
- Brannon, J.M., Engler, R.M., Rose, J.R., Hunt, P.G. and Smith, I., 1976. Selective analytical partitioning of sediments to evaluate potential mobility of chemical constituents during dredging and disposal operations. U.S. Army Engineer Waterways Operations, Experiment Station Environmental Effects Lab., Rep. D. 76.7, 90 pp.

- Bremner, J.M., Rogers, J., and Willis, J.P., 1990. Sedimentological aspects of the Orange River Floods. *Transactions Royal Society Africa* 47, 247-298.
- Breukelaar, A., *et al.*, 1994. Effet of Benthivorous Bream (*Abramis brama*) and Carp (*Cyprinus carpio*) on sediment resuspension and concentrations of nutrients and *Chlorophylla*. *Freshwater Biol.*, 32, 113.
- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M. and Goldberg, E., 1974. History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8, 425-432.
- Buffle, J., and van Leeuwen, H.P., 1992. Environmental particles. *Volume 1. Lewis Publishers*.
- Burton, J.D., 1976. Basic properties and processes in estuarine chemistry. In: Burton, J.D. and Liss, P.S. (eds.), *Estuarine Chemistry*, Ac. Press London, 1-36.
- Callender, E. 1973. Geochemistry of ferromanganese crusts, manganese carbonate crusts, and associated ferromanganese nodules from Green Bay, Lake Michigan. Inter-university Program of Research on Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor, Phase I Report, Natl. Sci. Found, Washington, 105-120.
- Calmano, W., Ahlf, W. and Förstner, U., 1996. Sediment quality assessment: chemical and biological approaches. In: Calmano, W. and Förstner, U., Editors, 1996. *Sediments and Toxic Substances: Environmental Effects and Ecotoxicity*, Springer, Berlin, pp. 1-35.
- Campbell, P.G.C., Lewis, A.G., Chapman, P.M., Crowder, A.A., Fletcher, N.K., Imber, B., Luoma S.N., Stokes P.M. and Winfrey M., 1988. Biological available metals in sediments. In National Research Council of Canada, NRCC27694, Québec, Canada, 298pp.
- Canfield, D.E., 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 619-632.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B. and Hansen, J.W., (1993). « The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. » *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, pp. 3867-3883.
- Canfield, DE, 1993. Organique matter oxidation in marine sediments. in: Wollast R, et al. (Eds), *Interactions of C, N, P, and S in Biogeochemical Cycles*. NATO-ARW, pp 333-363.
- Cato, I., 1977. Recent sedimentological and geochemical conditions and pollution problems in two marine areas in south-western Sweden. *Striae. Uppsalien-sis pro Geologia Quaternaria.*, 6, 158pp.
- Chartier, M., Mercier, G. and Blais, J. F. 2001. Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Water Research*, 35, 1435-1444.

- Cheah, S.F., Brown, G.E. and Parks, G.A., 1998. XAFS spectroscopy study of Cu(II) sorption on amorphous SiO₂ and g-Al₂O₃: Effect of substrate and time on sorption complexes. *J. Colloid Interface Sci.* 208, 110-128.
- Chen, W., Tan, S.K. and Tay, J.H., 1996. Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air, Soil Pollut.* 92, 273-287.
- Cho, Y.G., Lee, C.B., and Choi, M.S., 1999. Geochemistry of surface sediments off the southern and western coasts of Korea. *Marine Geology*, 159, 111-129.
- Clark, M.W., Davies-McConchie, F., McConchie, D. and Birch, G.F., 2000. Selective chemical extraction and grain size normalisation for environmental assessment of anoxic sediments: validation of an integrated procedure. *The Science of The Total Environment*, 258, 149-170.
- Clevenger, T.E., 1990. Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air, Soil Pollut.* 50, 241-254.
- Codde, R., 1951. Etudes physico-chimiques du Bassin Maritime de l'Escaut. *Bull. Cent. Etud. Rech. Essais Sci. Génie civ.* 5: 333-342.
- Daskalakis, K. and O'Conner, T., 1995. Normalisation and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology*, 29, 470-477.
- Davis, J.A., Fuller, C.C. and Cook, A.D., 1987. A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1477-1490.
- Davison, W., Grime, G.W, Morgan, J.A.W. and Clarke, K., 1991. Distribution of dissolved iron in sediment pore-waters at submillimetre resolution. *Nature* 352, 323-325.
- Davison, W., 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth-Sci. Rev.* 34, 119-163.
- De Groot, A.J., 1964. Mud transport studies in coastal waters from the western Scheldt to the Danish frontier. In: L.M.J.U. van Straaten (Editor), Deltaic and Shallow Marine Deposits. *Dev. Sedimentol.*, I: 93-103.
- De Groot, A.J., de Goey, J.J. and Zegers, C., 1971. Contents and behaviour of mercury compared with other heavy metals in sediments from the rivers Rhine and Ems. *Geologie Mijnbouw*, 50, 393-398.
- De Vitre, R., Belzile, R. and Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption of arsenic on diagenetic iron oxyhydroxides. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1480-1485.

- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Hicks, H.B., Mayr, S.M. and Redmond, M.S., 1990. Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 1487-1502.
- Donald, R., and Southam, G., 1999. Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, 63, 2019-2023.
- Dotansi, K.T., 1995. Origine et composition des particules en suspension dans l'estuaire de l'Escaut. Teneurs en carbone, azote, phosphore et soufre. *Report*, Laboratoire d'Océanographie Chimique, Université Libre de Bruxelles.
- Douglas, G.B., and Adeney, J.A., 2000. Diagenetic cycling of trace elements in the bottom sediments of the Swan River Estuary, Western Australia. *Applied Geochemistry*, 15, 551-566.
- Dudka, S. and Chlopecka, A., 1990. Effect of solid-phase speciation on metal mobility and phytoavailability in sludge-amended soil. *Water, Air, Soil Pollut.* 51, 153-160.
- Duinker, J.C., Nolting, R.F. and Michel, D., 1982. Effects of salinity, pH and redox conditions on the behaviour of Cd, Zn, Ni and Mn in the Scheldt estuary. *Thalassia Jugosl.* 18, 191-201
- Dyer, K.R., 1973. Estuaries: a Physical Introduction, 140pp., *Wiley, London*.
- Einstein, H.A. and Krone, R.B., 1962. Experiments to determine modes of cohesive sediment transport in salt water. *J. of Geophysical Research*, 67, 1451-1461.
- El Kasmi, M., 1998. Spéciation des métaux lourds dans les sédiments de l'estuaire de l'Escaut. Mémoire, Laboratoire Océanographie Chimique, ULB, Bruxelles, Belgium
- Elderfield, E., McCaffrey, R.J., Luedtke, N., Bender, M. and Truesdale, V.W., 1981. Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. *Amer. J. Sci.* 281, 1021-1055.
- Evans, D.W., Cutshall, N.H., Cross, F.A., and Wolfe, D.A., 1977. Manganese cycling in the Newport River estuary, North Carolina. *Est. Coast. Mar. Sci.*, 5, 71-80.
- Fairbridge, R.W., 1980. The Estuary: Its definition and geodynamic cycle. In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries*. E. Olausson and I. Cato, eds. J. Wiley & Sons Ltd, 1-35.
- Förstner, U., and Salomons, W., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. *Env. Techn. Lett.* 1, 494-505.
- Förstner, U., Calmano, W., Conradt, K., Jaksch, H., Schimkus, C. and Schoer, J., 1981. Chemical speciation of heavy metals in waste materials (sewage sludge, mining waste, dredge materials, polluted sediments) by sequential extraction. Int. Conf. *Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, 698-704.

- Förstner, U., (1989). « Contaminated sediments » *Springer-Verlag*.
- Fortin, D., Leppard, G.G. and Tessier, A., 1993. Characteristics of lacustrine diagenetic iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4391-4404.
- Frankignoulle, M., Bourge, I., and Wollast, R., 1996. Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt). *Limnol. Oceanogr.*, 41, 365-369.
- Froelich PN, Klinkhammer GP, Bender ML, Luedtke GR, Heath GR, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, and Maynard V, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: Suboxic diagenesis. *Geochim. cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.
- Fuller, C.C., and Davis, J.A., 1987. Processes and kinetics of Cd²⁺ sorption by a calcareous aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1491-1502.
- Gaspard, D., 1984. Distribution des métaux lourds dans les sédiments estuariens de l'Escaut. *Report*, Laboratoire d'Océanographie Chimique, Université Libre de Bruxelles.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Maskall, J. and Thornton, I., 1997. Weathering processes in historical smelting slags-factors controlling the release of heavy metals. *J. Geochem. Explor.* 58, 249-257.
- Gerringa, L.J.A., 1990. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediments slurries. *Mar. Chem.* 29, 355-374.
- Gerringa, L.J.A., 1991. Mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries under anaerobic conditions and at 20% air saturation. *Neth. J. Sea Res.* 27, 145-156.
- Gibbs, R.J., Tshudy, D.M., Konwar, L. and Martin, J.M., 1989. Coagulation and transport of sediments in the Gironde estuary. *Sedimentology* 36, 987-999.
- Giblin, A.E., Likens, G.E., White, D. and Howarth, R.W., 1990. S storage and alkalinity generation in New England lake sediments. *Limnol. Oceanogr.* 35, 852-869.
- Hales, B. and Emerson, S., 1996. Calcite dissolution in sediments of the Ontong-Java Plateau: In situ measurements of pore water O₂ and pH. *Global Biogeochemical Cycles*, 10, 527-541.
- Hanson, P., Evans, D., Colby, D. and Zdanowics, V., 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Marine Environ. Res.* 36, 237-266.
- Hart, B. T., 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrobiologia*, 91, 299-313.

- Herbosch, A., 1975. Etude de la géochimie et de la métallogénie de l'Uranium en milieu continental lacustre; thèse de doctorat, ULB.
- Hickey, M.G., and Kitrick, J.A., 1984. Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 13, 372-376.
- Hirst, D.M., 1962a. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria: 1. The relationship between the mineralogy and distribution of major elements. *Geochim. Cosmoch. Acta.* 26, 309-334.
- Hirst, D.M., 1962b. The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria: 2. The location and distribution of trace elements. *Geochim. Cosmoch. Acta.* 26, 1147-1187.
- Howard, J.L. and Shu, J., 1996. Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract desorption. *Environ. Pollut.* 91, 89-96.
- Huerta-Diaz M. A., Tessier A. and Carignan R. 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, 13, 213-233.
- Huerta-Diaz, M.A et Morse, J.W. 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29, 119-144.
- Huerta-Diaz, M.A et Morse, J.W. 1992. The pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2681-2702.
- Huh, C.-A., Small, L.F., Niemnil, S., Finney, B.P., Hickey, B.M., Kachel, N.B., Gorsline, D.S. and Williams, P.M., 1990. Sedimentation dynamics in the Santa Monica-San Pedro Basin off Los Angeles: Radiochemical, sediment trap and transmissometer studies. *Continental Shelf Research*, 10, 137-16.
- Irion, G., and Muller, G., 1987. Heavy metals in the North Sea. Proc. International Conference on *Heavy Metals in the Environment*. New Orleans 2, 38-41.
- Irvine, I., 1980. Sydney Harbour: Sediments and heavy metal pollution. *PhD thesis*. University of Sydney, Sydney. 260pp.
- JMG, 1990. Guidelines for the sampling and analysis of sediments under the Joint Monitoring Programme. In: Oslo and Paris Commissions/Principles and Methodology of the Joint Monitoring Programme. Monitoring Manual A13.1/90-E, 8/5/2.
- Jorgensen, B.B., 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediments (Limfjorden Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 22, 814-832.
- Jorgensen, B.B., 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulphate reduction. *Nature* 296, 643-645.

- Kempe S. 1982. VALDIVIA Cruise, October 1981: Carbonate Equilibria in the Estuaries of Elbe, Weser, Ems and in the Southern German Bight. Dans *Transport of major carbon and minerals in major world rivers. Part 1.* Egon T. Degens Ed. pp. 719-742.
- Kemp, A.L.W., Thomas, R.L. and Mudrochova, A., 1974. Sedimentation rates and recent sediment history of Lakes Ontario, Erie and Huron. *J. Sediment. Petrol.*, 44, 207-218.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci Technol* 18, 121-130.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1989. Speciation of trace elements in sediments. In: Batley G (ed) *Trace elements speciation: analytical methods and problems.* CRC, Boca Raton, pp 245-317.
- Kersten, M. and Förstner, U., 1991. Geochemical characterization of pollutant mobility on cohesive sediments. *Geo. Mar. Lett.* 11, 184-187.
- Kersten, M. Balls, P.W., van Enk, R.J., Green, N., Kramer, K.J.M., Kriews, M., Monteny, F. and Zwolsman J.J.G. 1994. Background concentrations for metals in the North Sea: Sediment, water, mussels and atmosphere. in: J. Sündermann (Editor), *Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea.* Springer-Verlag, Berlin, pp. 290-316.
- Kheboian, C. and Bauer, C.F., 1987. Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417-1423.
- Kline, P., 1994. *An easy guide to factor analysis.* Routledge, London and New York. 192pp.
- Klinkhammer, G., 1980. Early diagenesis in sediments from the Eastern Equatorial Pacific, II. Pore water metal results. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 81-101.
- Klinkhammer, G., Heggie, D.T. and Graham, D.W., 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 61, 211-219.
- Kraepiel, A.M.L., Chiffoleau, J.F., Martin, J.M. and Morel, M.M., 1997. Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochim. cosmochim. Acta*, 61, 1421-1436.
- Ladner, F., 1996. Spéciation des métaux lourds dans la matière en suspension de l'estuaire de l'Escaut. *Mémoire de Licence-ULB, Bruxelles*, 120pp.
- Lahogue P. 1984. Etudes des fluctuations longitudinales des particules en suspension dans l'estuaire de l'Escaut. *Mémoire.* Université Libre de Bruxelles.
- Lapp, B. and Balzer, W., 1993. Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4639-4652.

- Laurent, E., 1974. Minéralogie des sédiments de l'estuaire de l'Escaut; *Hydrographica*, Soc. Nat. des distributions d'eau, 2, pp. 48-54.
- Lead, J.R., Hamiton-Taylor, J., Davison, W. and Harper, M., 1999. Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1661-1670.
- Li, Y.H., Burkhardt, L., Buchholtz, M., O'Hara, P. and Santschi, P.H., 1984. Partition of radiotracers between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2011-2019.
- Loring, D.H., 1975. Mercury in the sediments of the Gulf of St. Lawrence, *Can. J. Earth Sci.* 12, 1219-1237.
- Loring, D.H., 1976. The distribution and partition of zinc, copper and lead in the sediments of the Saquenay Fjord, *Can. J. Earth Sci.* 13, 960-971.
- Loring, D.H., 1984. Trace metal geochemistry of sediments from Baffin Bay, *Can. J. Earth Sci.* 21, 1368-1378.
- Loring, D.H., 1988. Normalisation of heavy metal data. In: Report of the 75th Statutory Meeting of the Working Group on Marine Sediments in Relation to Pollution. International Council for the Exploration of the Sea, Copenhagen, pp. 19-42.
- Loring, D.H., 1990. Lithium-a new approach for the granulometric normalisation of trace metal data. *Mar. chem.*, 29, 155-168.
- Loring, D.H., 1991. Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES J Mar Sci* 48, pp. 101-115..
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T., 1992. Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended matter. *Earth Sci. Rev.*, 32, 235-283.
- Loring, D.H., Naes, K., Dahle, S., Matishov, G.G. and Illin, G., 1998. Aesenic, trace metals, and organic micro contaminants in sediments from the Pechora Sea, Russia. *Marine Geology*, 128, 153-167.
- Luoma, S. N. and Davis, J. A. 1983. Requirements for modeling trace metal partitioning in oxidised estuarine sediments. *Mar. chem.*, 12, 159-181.
- Luoma, S., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: Furness, R. and Rainbow, P. Editors, 1990. *Heavy metals in the marine environment* CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 51-66.
- Maher, W.A., 1984. Evaluation of sequential extraction scheme to study associations of trace elements in estuarine and oceanic sediments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32, 339-344.

- Manheim, F.T., 1961. A geochemical profile in the Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 25, 52-71.
- Manheim, F.T., 1970. The diffusion of ions in unconsolidated sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9, 307-309.
- Martin, J. M., Nirel, P., and Thomas, A. J., 1987. Sequential extraction techniques: promises and problems. *Mar. Chem.*, 22, 313-341.
- Martin, J.M., Wollast, R., Loijens, M., Thomas, A., Mouchel, J.M. and Nieuwenhuize, J., 1994. Origin and fate of artificial radionuclides in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.* 46, 189-202.
- Martincic, D., Kwokal, Z. and Branica, M., 1990. Distribution of zinc, lead, cadmium and copper between different size fractions of sediments. II. The Krka River estuary and the Kornati Islands (Central Adriatic Sea). *The Science of the Total Environment* 95, 217-225.
- Martinez, C.E. and McBride, M.B., 2000. Aging of coprecipitated Cu in alumina: Changes in structural location, chemical form, and solubility. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1729-1736.
- McBride, M.B., 1978. Retention of Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Mn²⁺ by amorphous alumina. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 27-31.
- McCarty, D.K., Moore, J.N., Marcus, W.A., 1998. Mineralogy and trace element association in aciode mine drainage iron oxide precipitate; comparison of selective extractions. *Applied Geochem.*, 13, 165-176.
- Meguellati, N., 1982. Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives du sédiment. *Thèses*, Université de Pau, France, 106 pp.
- Midelburg, J.J., 1991. Organic carbon, sulfur and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 815-828.
- Middelburg J.J. and Nieuwenhuize J. 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Mar. Chem.* 60, 217-225.
- Migniot, C., 1983. Les matières en suspension dans les estuaires. Bull. de l'Association Internationale de *GEOLOGIE DE L'INGENIEUR*, 28, pp. 61-75.
- Miller, W.P., McFee, W.W., Kelly, J.M., 1983. Mobility and retention of heavy metal in sandy soil. *J. Environ. Qual.* 12, 579-584.
- Monteny, F., Elskens, M. and Baeyens, W., 1993. The behaviour of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27, 279-286.

- Morris, A.W., Mantoura, R.F.C., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., 1978. Very low salinity regions of estuaries: important sites for chemical and biological reactions. *Nature*, 274, 678-680.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., 1982a. The dynamics of estuarine manganese cycling. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 14, 175-192.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M., 1982b. Chemical variability in the Tamar Estuary, southwest England. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 14, 649-661.
- Morse J.W. and Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. *Developments in Sedimentology*. 48, Elsevier, Amsterdam, 707 p.
- Morse, J.W., 1991. Sedimentary pyrite oxidation kinetics in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 3665-3668.
- Morse, J., Presley, B., Taylor, R., Benoit, G. and Santschi, P., 1993. Trace metal chemistry of Galveston Bay: Water, sediments and biota. *Marine Environmental Research* 36, 1-37.
- Morse, J.W. and Arakaki, T., 1993. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3635-3640.
- Morse, J.W., 1994. Interaction of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Mar. Chem.* 46, 1-6.
- Morse, J.W., 1995. Dynamics of trace metal interactions with authigenic sulfide minerals in anoxic sediments. In: Allen, H.E., Editor, 1995. *Metal Contaminated Aquatic Sediments*, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI, pp. 187-199.
- Morse, J.W. and Luther III, G.W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3373-3378.
- Moulin, E., Jordens, A. and Wollast, R., 1985. Influence of the aerobic bacterian respiration on the early dissolution of carbonates in coastal sediments. in: *Progress in Belgium Oceanographic Research*. Ed. R. Van Grieken and R. Wollast. Brussel, Belgium. pp: 1-13.
- Mucci, A. and Edenborn, H.M., 1992. Influence of an organic-poor landslide deposit on the early diagenesis of iron and manganese in a coastal marine sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3909-3921.
- Padmalal, D., Maya, K. and Seralathan, P., 1997. Geochemistry of Cu, Ni, Zn, Cd and Cr in the surficial sediments of a tropical estuary, southwest coast of India: a granulometric approach. *Environ. Geology*, 31, 85-
- Palanques, A. and Diaz, J.I., 1994. Anthropogenic heavy metal pollution in the surface sediment of the Barcelona continental shelf. *Marine Environmental Research* 38, 17-31.

- Palanques, A., Diaz, J.I. and Farran, M., 1995. Contamination of heavy metals in the suspended and surface sediment of the Gulf of Cadiz (Spain): the role of sources, currents, pathways and sinks. *Oceanologica Acta* 18, 469-477.
- Paucot, H. and Wollast, R., 1996. Distribution and behaviour of trace metals in the Scheldt estuary in the period 1991-1994. *Bull. Soc. R. Sci. Liège* 65 1, pp. 147-150.
- Paucot, H. and Wollast, R., 1997. Transport and transformation of trace metals in the Scheldt estuary. *Mar. Chem.* 58, 229-244.
- Pedersen, T.F. and Price, N.B., 1982. The geochemistry of manganese carbonate in Panama Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 59-68.
- Peters, J.J. and Sterling, A., 1976. Hydrodynamique et transport de sédiments de l'estuaire de l'Escaut. In: *Projet Mer*, vol. 10. Min. Prog. Politique scientifique, Bruxelles, Belgium, pp. 1-95.
- Peters, J.J. and Wollast, R., 1976. Role of the sedimentation in the self-purification of the Scheldt Estuary. In: *Proceeding of the third federal inter-Agency sedimentation Conference*. Ed. Sedimentation Committee of the Water Resource Council. Melreux, (3) pp. 77-86.
- Petersen, W., Wallman, K., Pinglin, L., Schroeder, F., Knauth, H-D., 1995. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis process. *Mar. Freshwater Rese.* 46, 19-26.
- Petersen, W., Willer, E. and Willamowski, C., 1997. Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water Air Soil Pollut.* 99, 515-522.
- Petit, J., 2000. Diagenèse précoce des métaux particuliers dans l'estuaire de l'Escaut. Travail de Fin d'Etude, Laboratoire Océanographie Chimique, ULB, Bruxelles, Belgium.
- Pritchard, D.W., 1967. Observations of circulation in coastal plain estuaries. In: Lauff, G.H. (ed.), *Estuaries*. Am. Assoc. Adv. Sci. Publ., 83, 757 pp. 37-44.
- Rabouille, C. and Gaillard, J.F., 1991. Toward the EDGE: Early diagenetic global explanation: A model depicting the early diagenesis of organic matter, O₂, NO₃, Mn, and PO₄. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 55, 2511-2525.
- Raiswell, R., Canfield, D.E. and Berner, R.A., 1994. A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritisation and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.* 111, 101-110.
- Raiswell, R., Canfield, D.E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Amer. J. Sci.* 298, 219-245.

- Ramos, L., Hernandez, L.M. and Gonzalez, M.J., 1994. Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from or near Donana national park. *J. Environ. Qual.* 23, 50-57.
- Regnier, P. and Wollast, R., 1993. Distribution of trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary. *Marine Chem.* 43, 3-19.
- Regnier P., Mouchet A., Wollast R. and Ronday F., 1997. A discussion of methods for estimating residual fluxes in strong tidal estuaries. *Continental Shelf Research*, 18, 1543-1571.
- Regnier P., Wollast R. and Steefel C. I., 1997. Long-term fluxes of reactive species in macrotidal estuaries: Estimates from a fully transient, multicomponent reaction-transport model. *Mar. Chem.*, 58, 127-145.
- Royce, J.R., 1963. Factors as theoretical construct. in D.N. Jackson and S. Messick (eds.) *Problems in Human Assessment*. New York: McGraw-Hill.
- Rule, J.H., 1986. Assessment of trace element geochemistry of Hampton Roads harbor and lower Chesapeake Bay area sediments. *Environ. Geol. Water Sci.*, 8, 209-219.
- Saliot, A. 1983. Biogéochimie de la matière organique en milieu estuarien. *Oceanis*, 9, 531-538.
- Salomons, W. and De Groot, A.J., 1978. Pollution history of trace metals in sediments affected by the Rhine river. In: W.E. Krumbein (Editor), *Environmental Biogeochemistry*. *Ann Arbor Sci. Publ.*, 1, 569-570.
- Salomons, W. and Eysink, W.D., 1981. Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. Holocene marine sedimentation in the North Sea Basin. *Spec. Publ. Int. Assoc. Sedimentol.* 5, 429-450.
- Salomons, W., Mook, W.G., Eysink, G., 1981. Biochemical and hydrodynamic processes affecting heavy metals in rivers, lakes and estuaries. Delft Hydraulics Laboratory, Publication no. 253.
- Salomons, W. and Förstner, U., 1984. *Metals in the hydrocycle*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Salomons, W., De Rooij, N.M., Kerdijk, H. and Bril, J., 1987. Sediments as a source for contaminants? *Hydrobiologia*, 149, 13-30.
- Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G. and Bucholtz-ten Brink, M., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.* 30, 269-315.
- Saulnier I. and Mucci, A., 1999. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15, 203-222.

- Sayles, F.L. and Mangelsdorf, P.C., 1977. The equilibration of clay minerals with seawater: exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 951-960.
- Schiff, K. C. and Weisberg, S. B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Marine Environmental Research*. 48, 161-176.
- Schoer J, Nagel U, Eggergluess D, Förstner U. 1982. Metal contents in sediments from the Elbe, Weser and Ems Estuaries from the German Bight (southeastern North Sea): Grainsize effects, vol. SCOPE/UNEP Special Volume 52, Mitt Geol-Paldont Inst Univ Hamburg, 687-702.
- Scholkovitz, E.R. and Price, N.B., 1980. The major-element chemistry of suspended matter in the Amazon estuary . *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 163-170.
- Schropp, S., Lewis, G., Windom, H., Ryan, J., Caldner, F. and Burney, L., 1990. Interpretation of metal concentrations in estuarine sediments of Florida using aluminum as a reference element. *Estuaries* 13, 227-235.
- Schulz HD, Dahmke A, Schinzel U, Wallman K, and Zabel M 1994. Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2041-2060.
- Shaw, T.J., Gieskes, J.M. and Jahnke, R.A., 1990. Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in pore water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1233-1246.
- Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.* 41, 77-86.
- Sholkovitz, E.R., Shaw, T.J., and Schneider, D.L., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3389-3402.
- Shterenberg, L.Y., Bazilevskaya, Y.S. and Chigireva, T.A., 1966. Manganese and iron carbonates in bottom deposits of Lake Pinnus-Yarvi. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 170, 205-209.
- Sims, J.L. and Patrick Jr., W.H., 1978. The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 258-262.
- Song, Y., Wilson, M.J., Moon, H.-S., Bacon, J.R. and Bain, D.C., 1999. Chemical and mineralogical forms of lead, zinc and cadmium in particle size fractions of some wastes, sediments and soils in Korea. *App. Geoch.*, 14, 621-633.
- Sorensen, J., and Jorgensen, B.B., 1987. Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1583-1590.

- Stalikas, C.D., Pilidas, G.A. and Tzouwara-Karayanni, S.M., 1999. Use of a sequential extraction scheme with data normalisation to assess the metal distribution in agricultural soils irrigated by lake water. *Sci. Total Environ* 236, 7-18.
- Stronkhorst, J., 1993. The environmental risks of pollution in the Scheldt estuary. *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27, 383-393.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981. Aquatic chemistry. 2nd ed., Wiley, New York. 780p.
- Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeld, Ä., Rutgers van der Loeff, M.M. and Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1281-1288.
- Taylor, H.E., Garbarino, J.R., Murphy, D.M., and Beckett, R., 1992. Inductively coupled plasma-mass spectrometry as an element specific detector for field-flow fractionation particle separation. *Anal. Chem.* 64, 2036-2041.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- Tessier, A. and Campbell, P.G.C., 1984. Partitioning of trace metals in sediments and its relationship to their accumulation in benthic organisms. In: Broekaert, J.A.C., Gucer, S. and Adams, F., Editors, 1984. *Metal Speciation in the Environment*, Springer, Berlin, Germany, pp. 545-563.
- Tessier, A., Rapin, F. and Carignan, R., 1985. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 183-194.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R. and Leppard, G.G. 1996. Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 387-404.
- Tramontano, J.M. and Bohlen, W.F., 1984. The nutrient and trace metal geochemistry of a dredged plume. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 18, 385-401.
- Turekian, K. K. 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1139-1144.
- Turner, A., Millward, G.E., Bale, A.J. and Morris, A.W., 1993. Application of the K_d concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 36, 1-13.
- Ullman, W.J., and Aller, R.C., 1982. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments. *Limnol. Oceaogr.* 27, 552-556.

Valenta, P., Duursma, E.K., Merks, A.G.A., Rützel, H. and Nürnberg, H.W., 1986. Distribution of Cd, Pb and Cu between the dissolved and particulate phase in the eastern Scheldt and western Scheldt estuary. *Sci. Total Environ.* 53, 41-76.

Van Alsenoy, V., van Put, A., Bernard, P., van Grieken, R., 1989. Chemical characterization of suspensions and sediments in the North Sea and Scheldt estuary. In: Pichot, G. (Ed.), *Progress in Belgian Oceanographic Research*. Royal Academy of Sciences, Brussels, pp. 351-368.

Van Alsenoy, V., Bernard, P. and van Grieken, R., 1993. Elemental concentrations and heavy metal pollution in sediments and suspended matter from the Belgian North Sea and the Scheldt estuary. *Sci. Total Environ.* 133, 153-181.

Van Cappellen P. and Gaillard, J.F., 1996. Biogeochemical dynamics in aquatic sediments. In: Lichtner, P.C., Steefel, C.I. and Oelkers, E.H., Editors, 1996. *Reactive Transport in Porous Media*. Reviews in Mineralogy vol. 34, Min. Soc. Am, Washington, DC, pp. 335-376.

Van Cappelen, P. and Wang, Y., 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: A general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Amer. J. Sci.* 296, 197-243.

Van Maldegem, D.C., Mulder, H.P.J. and Langerak, A., 1993. A cohesive sediment balance for the Scheldt estuary. *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27, 257-265.

Wartel, S., 1977. Composition, transport and origin of sediments in the Schelde estuary. *Geologie en Mijnbouw* 56, 219-233.

Wasserman, J.C., Oliveira, F.B.L. and Bidarra, M., 1998. Cu and Fe associated with humic acids in sediments of tropical coastal lagoon. *Organic Geochemistry*, 28, 813-822.

Watzin, M. C., Roscigno, P. F. and Burke, W. D. 1994. Community-level field method for testing the toxicity of contaminated sediments in estuaris. *Env. Toxicology and Chemistry*, 13, 1187-1193.

Weesneer, F.J., and Bleam, W.F., 1997. X-ray absorption and EPR spectroscopic characterisation of adsorbed copper(II) complexes at the boehmite (AlOOH) surface. *J. colloid Interface Sci.* 196, 79-86.

Westerlund, S.F.G., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfield, Ä., Rutgers van der Loeff, M.M., Sundby, B., 1986. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 1289-1296.

Whalley, C. and Grant, A., 1994. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment. *Anal. Chim. Acta* 291, 287-295.

- Williamson, R.B., Hume, T.M. and Mol-Krijnen, J., 1994. A comparison of the early diagenetic environment in intertidal sands and muds of the Manukau Harbour, New Zealand. *Environ. Geology*, 24, 254-266.
- Windom, H.L., 1987. Guide to the interpretation of reported metal concentrations in estuarine sediments. Florida Dept. Environ. Regulation (DER), 44pp.
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Jr., Burney, L.C., Lewis, F.G. and Rawlinson, C.H., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern U.S. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 314-320.
- Wollast, R., De Broeu, F., Halberthal, I., Hoenig, M., Szejnberg, H., Vanderborgh, J.P., Vinikas, B., 1973. Origine et mécanismes de l'envasement de l'estuaire de l'Escaut. Rapport de synthèse, Institut de Chimie Industrielle, Université Libre de Bruxelles, 140 pp.
- Wollast, R., 1976. Transport et accumulation de polluants dans l'estuaire de l'Escaut. In: Nihoul JC, Wollast R (eds) l'Estuaire de l'Escaut. Projet Mer, Rapport final, Bruxelles, Service du Premier Ministre 10: 191-201.
- Wollast, R., and Peters, J.J., 1978. Biochemical properties of an estuarine system: The river Scheldt. In Biogeochemistry of estuarine sediments. Pp 279-293. Golberg E.D. ed. UNESCO. Paris.
- Wollast, R., Billen, G. and Duinker, J.C., (1979). Behaviour of manganese in the Rhine and Scheldt estuaries. I. Physico-chemical aspects. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 9, pp. 161-169.
- Wollast, R., Devos, G., and Hoenig, M., 1985. Distribution of heavy metals in the sediments of the Scheldt estuary. In: Progress in Belgian Oceanographic Research - Brussels, pp. 147-159.
- Wollast, R. and Peters, J.J. 1980. Transfer of materials in estuarine zone. Symposium on Transport Processes in Estuarine and Near-Shore Zones-International Council for the Exploration of the Sea 68th Statutory Meeting, Copenhagen (Danmarck), 20pp.
- Wollast, R., 1988. The Scheldt estuary. In: Salomons, W., Bayne, B.L, Duursma, E.K., Förstner, U. (Eds.), Pollution of the North Sea. An Assessment. Springer Verlag, Berlin, pp. 183-194.
- Wollast, R. 1990. Physico-Chemical Models of Marine Sediments. Proceeding of the Int. Seminar on the Environmental Aspects of Dredging Activities, Nantes, Nov. 27-Dec. 1.89. C. Alzieu and B. Gallenne eds, 191-204.
- Wollast, R., 1991. The coastal carbon cycle: fluxes, sources and sinks. In: Ocean Margin Processes in Global Change. R.F. Mantoura, J.M. Martin and R. Wollast, eds. J. Wiley & Sons, Chichester, 365-382.

Wollast R. 1991. The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. In *Ocean Margin Processes in Global Change*, eds R. F. C. Mantoura, J. M. Martin and R. Wollast. Wiley, New York.

Wollast, R. and Vanderborght, J.P. 1994. Aquatic carbonate systems: Chemical processes in natural waters and global cycles. *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*, 47-71.

Wollast, R., Dotansi, K.T., Herzl, V., Loijens, M., Paucot, H., Regnier, P., and Roevros N., (1997). Transfert et comportement des métaux traces dans l'estuaire de l'Escaut. Rapport final, Université Libre de Bruxelles, Laboratoire d'Océanographie Chimique, Bruxelles, Programme d'impulsion « Sciences Marine » Service du Premier Ministre 302 pp.

Xia, K., Taylor, R.W., Bleam, W.F. and Helmke, P.A., 1998. The distribution of Cu(II) on boehmite and silica surfaces: Correlating EPR signal loss with the effective Bohr magneton number of sorbed ions. *J. colloid Interface Sci.* 199, 77-82.

Zachara, J.M., Kittrick, J.A. and Harsh J.B., 1988. The mechanism of zinc adsorption on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 2281-2291.

Zen, E. A., 1959. Mineralogy and petrography of marine bottom sediment samples off the coast of Peru and Chile. *J. Sediment. Petrol.* 29, 513-539.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M., 1990. The behaviour of dissolved Cd, Cu and Zn in the Scheldt Estuary. *Coastal and Estuarine Studies*. In: Michaelis, W. (Ed.), *Estuarine Water Quality Management*, Springer, Berlin, pp. 413-420.

Zwolsman, J.J.G. and Van Eck, G.T.M., 1993. Dissolved and particulate trace metal geochemistry in the Scheldt estuary, S.W. Netherlands (water column and sediments). *Neth. J. Aquat. Ecol.* 27, 287-300.

Zwolsman, J.J.G., Berger, G.W. and van Eck, G.T.M., 1993. Sediment accumulation rates, historical input, postdepositional mobility and retention of major elements and trace metals in salt marsh sediments of the Scheldt estuary, SW Netherlands. *Mar. Chem.* 44, 73-94

Zwolsman, J.J.G., van Eck, G.T.M. and Burger, G., 1996. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, Southwest Netherlands. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 43, 55-79.

Zwolsman, J.J.G., Van Eck, G.T.M. and Van der Weijden, C.H., 1997. Geochemistry of dissolved trace metals (cadmium, copper, zinc) in the Scheldt estuary, southwestern Netherlands: Impact of seasonal variability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1635-1652.

Zwolsman, J.J.G. and Van Eck, G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Mar. Chem.* 66, 91-111.

Zwolsman, J.J.G., 1999. Geochemistry of trace metals in the Scheldt estuary. PhD. Thesis, Department of Geochemistry of Utrecht University, The Netherlands.

*ANNEXE I: COMPOSITION CHIMIQUE ET
SURFACE SPECIFIQUE*

Matière organique

Dist Km	Ech	DCO %	Perte Feu 550° %	POC %	N %	POP µg/g
-3	14	0,201	3,130	0,040	0,0078	60
2	15	0,529	2,260	0,140	0,0122	25
6	16	0,809	3,620	0,340	0,0354	44
8	17	0,754	3,640	0,180	0,0203	19
10	13	0,619	4,020	0,190	0,0267	192
11	12	0,403	3,540	0,110	0,0132	142
12	11	1,040	4,990	0,390	0,0359	23
15	10	3,540	8,190	1,020	0,0947	113
16	18	0,249	2,070	0,120	0,0139	56
17	9	3,230	5,670	0,710	0,0629	86
19	8	6,760	11,550	2,060	0,1599	137
22	7	0,282	1,440	0,060	0,0073	40
26	6	0,245	1,370	0,050	0,0062	96
29	5	0,821	2,290	0,270	0,0222	8
30	4	0,246	1,410	0,040	0,0056	41
32	3	0,261	1,350	0,070	0,0054	7
35	2	0,285	1,200	0,050	0,0043	14
36	1	0,530	1,730	0,040	0,0100	91
40	57	0,420	1,490	0,050	0,0041	115
41	56	3,050	4,520	0,890	0,0484	118
46	55	0,208	1,880	0,020	0,0050	89
47	54	0,639	2,220	0,190	0,0095	101
49	53	0,224	1,400	0,030	0,0041	104
50	52	0,237	1,160	0,040	0,0052	29
51	51	0,457	1,340	0,120	0,0105	64
54	50	8,626	8,100	2,930	0,1166	71
56	49	0,165	1,750	0,060	0,0052	19
57	45	2,973	4,510	0,870	0,0559	128
57	45b	5,631	6,070	1,730	0,1106	3
59	47	0,658	1,640	0,170	0,0127	126
60	46	0,181	1,110	0,050	0,0051	376
61	44	2,140	12,200	0,510	0,0412	136
62	43c	8,590	11,900	2,630	0,1840	356
62	43b	7,730	13,800	2,980	0,2264	94
62	43a	9,690	13,300	2,960	0,2147	57
63	42	1,320	9,300	0,330	0,0246	10
66	41	11,445	13,300	3,190	0,2101	392
67	40	0,901	3,600	0,270	0,0188	90
70	39	10,547	13,300	3,220	0,1762	129
71	38	7,564	10,600	2,600	0,1441	626
73	37	4,470	3,680	0,590	0,0381	421
74	36	5,781	7,200	1,760	0,1232	164
75	35	0,382	2,230	0,143	0,0095	33
78	34	11,262	10,640	3,440	0,2400	119
80	33	7,418	5,980	2,230	0,1220	357
83	32	1,116	2,250	0,300	0,0198	10
84	19	0,743	1,150	0,180	0,0134	11
85	31	9,123	8,520	2,930	0,1778	84
87	30	0,127	1,190	0,110	0,0085	56
90	27	0,042	1,110	0,100	0,0109	184
92	26	5,342	6,070	1,670	0,1004	181
95	25	10,736	9,910	2,590	0,1654	207
99	24	2,081	2,250	0,770	0,0284	115
100	22	0,205	0,850	0,070	0,0087	142
101	21	3,938	4,070	1,477	0,0320	33
102	20	4,829	3,560	1,811	0,0373	57

Carbonates

Dist Km	Ech	CaCO3 %	PIC %	Ca %
-3	14	3,14	0,79	2,229
2	15	17,79	1,92	6,727
6	16	5,78	0,95	2,797
8	17	5,46	0,78	2,025
10	13	28,20	3,77	6,436
11	12	2,48	0,78	1,882
12	11	8,32	0,94	2,311
15	10	4,94	1,37	4,266
16	18	3,46	0,51	1,580
17	9	4,09	1,01	2,754
19	8	8,44	1,72	6,250
22	7	6,82	0,25	0,772
26	6	2,00	0,31	0,852
29	5	3,41	0,47	1,265
30	4	2,73	0,40	1,570
32	3	0,82	0,22	0,800
35	2	0,75	0,51	2,160
36	1	1,57	0,48	1,725
40	57	1,09	0,21	0,712
41	56	3,00	0,71	2,221
46	55	0,96	0,36	1,150
47	54	1,61	0,45	1,548
49	53	1,61	0,37	1,016
50	52	2,46	0,38	1,274
51	51	0,86	0,32	1,084
54	50	8,87	0,74	3,394
56	49	0,96	0,33	1,378
57	45	5,39	0,89	2,540
57	45b	8,53	1,16	3,206
59	47	2,68	0,35	1,283
60	46	1,79	0,24	0,927
61	44	26,38	5,15	12,142
62	43c	8,19	1,65	5,745
62	43b	9,19	1,74	5,495
62	43a	8,05	1,63	5,448
63	42	25,47	3,49	11,735
66	41	5,00	1,43	4,555
67	40	3,91	0,66	2,284
70	39	5,69	1,41	5,280
71	38	6,55	1,06	4,687
73	37	6,69	1,07	3,436
74	36	7,73	1,05	3,683
75	35	4,55	0,70	2,203
78	34	11,85	1,44	4,936
80	33	11,37	1,34	4,891
83	32	2,52	0,55	2,036
84	19	6,41	0,75	1,887
85	31	12,74	1,36	4,991
87	30	4,44	0,46	1,794
90	27	2,57	0,14	0,574
92	26	6,39	1,03	2,052
95	25	17,04	1,74	4,915
99	24	2,02	0,18	0,772
100	22	2,59	0,23	0,889
101	21	3,93	0,92	1,021
102	20	9,62	1,30	3,262

Surface spécifique

S.Surf m ² /g
2,8788
0,8343
2,011
1,381
3,2365
1,5447
2,703
4,5103
1,3535
3,6935
5,7144
2,0685
2,993
3,4993
2,1228
1,4006
0,7776
1,1653
1,0646
2,3569
0,7406
1,9202
0,6248
1,0633
0,4425
3,5662
1,0506
5,8168
4
0,5489
0,662
3,0877
5,9438
6,8977
6,4442
1,6014
7,7389
1,9709
7,6724
3,8673
2,4781
3,9743
3,6213
5,7441
6,1914
2,7638
3,6413
6,5254
2,0867
4,7358
3,9561
25,3174
3,6009
2,363
0,77
0,9865

Digestion totale

Eléments majeurs

Dist	Ech	Na	K	Mg	Fe	Mn	Al	Li	Si
Km		%	%	%	%	ppm	%	ppm	%
-3	14	0,982	0,837	0,193	1,54	101,55	0,71	14,41	38,93
2	15	0,389	0,530	0,129	0,71	124,05	0,66	17,41	41,08
6	16	0,625	0,926	0,224	0,86	132,30	1,32	17,79	37,68
8	17	0,491	0,858	0,166	0,85	104,33	1,18	13,56	39,80
10	13	0,335	0,563	0,167	1,65	210,40	0,63	16,77	27,17
11	12	0,528	1,056	0,212	1,05	93,39	1,36	14,76	40,77
12	11	0,650	1,015	0,249	0,99	161,44	1,55	18,73	37,96
15	10	0,848	1,171	0,516	1,71	391,87	2,58	32,74	34,03
16	18	0,465	0,902	0,196	1,00	108,33	1,20	11,36	40,19
17	9	0,738	1,152	0,410	1,57	282,79	2,10	23,28	34,59
19	8	1,195	1,406	0,882	2,71	762,87	4,09	47,79	25,83
22	7	0,371	0,994	0,236	1,40	48,26	1,07	14,53	39,43
26	6	0,276	0,955	0,262	1,69	60,86	0,93	13,39	38,16
29	5	0,386	0,999	0,297	1,63	96,45	1,23	14,85	37,58
30	4	0,430	1,055	0,250	1,40	65	1,19		47,70
32	3	0,370	0,805	0,160	0,84	25	0,97	8,05	36,60
35	2	0,336	0,346	0,100	0,39	25	0,34	8	44,15
36	1	0,263	0,443	0,120	0,63	45	0,50	12,05	44,30
40	57	0,315	0,774	0,139	0,82	52,04	0,89	8,59	40,04
41	56	0,540	1,008	0,279	1,21	165,59	1,61	14,87	39,09
46	55	0,503	0,808	0,165	0,81	105,68	1,21	8,73	36,99
47	54	0,443	1,069	0,200	1,02	87,36	1,34	10,15	42,60
49	53	0,393	0,845	0,135	0,77	50,66	1,04	8,36	39,33
50	52	0,415	0,925	0,146	0,83	56,29	1,13	8,76	42,53
51	51	0,276	0,592	0,095	0,50	62,48	0,76	8,31	41,35
54	50	0,752	1,106	0,450	1,81	310,36	2,15	20,77	35,37
56	49	0,325	0,696	0,111	0,64	56,78	0,88	8,21	41,37
57	45	0,515	0,925	0,290	1,71	271,44	1,76	16,75	32,99
57	45b	0,628	1,036	0,423	2,03	365,58	2,39	22,96	33,24
59	47	0,435	0,894	0,170	0,92	103,03	1,28	10,37	42,94
60	46	0,320	0,786	0,119	0,74	45,72	1,00	7,86	43,71
61	44	0,476	0,489	0,366	4,66	895,66	1,39	26,27	19,25
62	43c	0,844	1,414	0,839	3,41	973,97	4,07	38,51	25,49
62	43b	0,970	1,374	0,828	3,13	922,44	3,79	36,94	24,34
62	43a	1,032	1,380	0,758	2,84	827,46	3,45	33,14	27,40
63	42	0,340	0,602	0,268	2,13	406,03	0,88	15,04	26,95
66	41	0,775	1,615	0,886	4,85	863,02	4,75	48,92	25,89
67	40	0,463	0,980	0,244	1,37	196,82	1,45	13,78	38,38
70	39	0,711	1,445	0,734	3,18	983,00	4,05	44,50	26,90
71	38	0,742	1,383	0,566	2,42	618,63	2,91	32,06	30,97
73	37	0,564	1,289	0,331	1,51	214,75	1,97	18,15	35,83
74	36	0,651	1,357	0,471	2,36	457,03	2,61	27,52	32,67
75	35	0,301	1,324	0,329	2,26	97,74	1,36	15,31	36,73
78	34	0,764	1,400	0,736	3,37	925,57	3,74	43,38	29,33
80	33	0,704	1,247	0,534	2,48	641,60	3,45	32,30	30,73
83	32	0,223	0,899	0,258	1,83	126,78	1,17	11,53	37,16
84	19	0,070	0,667	0,225	1,92	210,12	0,59	11,76	40,55
85	31	0,622	1,445	0,753	3,19	669,88	4,42	41,11	29,07
87	30	0,343	1,102	0,216	1,16	93,18	1,65	11,52	38,41
90	27	0,107	1,159	0,295	2,19	69,52	1,20	10,69	38,29
92	26	0,453	1,158	0,333	2,89	512,98	2,51	19,80	31,98
95	25	0,235	0,807	0,249	8,11	1119,93	1,52	17,80	23,07
99	24	0,074	0,795	0,226	1,86	229,54	1,04	15,71	37,12
100	22	0,263	0,843	0,119	0,85	132,36	1,37	9,29	40,30
101	21	0,055	0,313	0,077	0,58	220,78	0,65	14,25	37,26
102	20	0,073	0,357	0,082	0,71	371,53	0,83	16,33	33,26

Digestion totale

Eléments mineurs

Dist	Ech	Zn	Ni	pb	Cu	Co	Cr	Cd
Km		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
-3	14	21,28	1,68	5,34	5,71	1,07	22,38	0,15
2	15	54,39	1,09	6,45	6,76	1,12	7,58	0,32
6	16	35,58	3,51	8,56	8,13	1,65	21,11	2,77
8	17	22,41	3,59	7,16	6,72	1,27	16,32	0,14
10	13	275,99	4,70	29,00	30,63	3,39	17,62	1,29
11	12	30,53	4,15	5,33	5,72	1,57	24,25	0,50
12	11	62,73	12,39	9,81	16,14	1,99	27,31	5,03
15	10	114,58	15,78	20,97	18,98	4,64	53,92	1,80
16	18	24,46	3,54	6,64	5,65	1,65	22,77	0,11
17	9	99,18	11,70	18,08	12,80	3,85	46,39	2,33
19	8	307,44	23,55	51,36	29,23	8,70	94,72	2,51
22	7	91,22	2,82	6,08	4,43	1,44	25,66	6,16
26	6	90,36	2,66	6,22	4,47	1,27	26,22	0,61
29	5	71,76	5,65	9,41	5,69	2,01	30,34	0,57
30	4	66,50	3,16	7,93	4,73	2,41	30,22	0,86
32	3	32,00	1,05	4,49	3,11	1,67	16,54	0,70
35	2	57,00	0,12	4,06	3,30	1,37	8,75	0,88
36	1	49,50	1,84	5,75	5,42	1,67	11,06	0,80
40	57	31,22	2,04	8,47	1,48	0,48	13,00	0,09
41	56	64,79	7,50	16,38	10,96	2,68	25,67	0,66
46	55	19,12	2,04	6,55	1,10	0,92	14,02	0,17
47	54	42,17	3,48	9,65	2,33	1,31	18,44	0,46
49	53	34,20	1,74	9,23	0,35	0,63	12,34	0,03
50	52	47,14	1,89	7,99	0,75	0,77	13,96	0,06
51	51	216,48	1,96	6,60	1,45	0,60	8,59	0,16
54	50	204,92	14,82	46,67	26,34	5,42	51,17	2,22
56	49	34,82	1,30	0,06	0,24	0,67	6,36	0,05
57	45	260,86	9,43	45,41	26,37	3,24	69,97	2,90
57	45b	545,70	14,65	77,17	47,36	5,20	137,93	7,18
59	47	30,58	3,64	10,81	3,77	1,46	17,51	0,49
60	46	17,37	1,79	9,38	0,83	1,10	12,09	0,32
61	44	236,38	13,55	18,53	26,70	6,52	27,85	0,79
62	43c	386,00	26,05	89,08	65,17	9,61	111,58	4,63
62	43b	509,50	23,98	81,30	65,13	9,38	103,86	4,21
62	43a	456,74	21,68	70,69	48,50	8,41	92,09	3,77
63	42	71,84	5,35	17,04	14,46	2,17	21,58	1,00
66	41	707,03	36,40	155,47	111,06	12,52	205,65	16,06
67	40	69,30	6,99	25,70	14,24	2,62	15,51	0,58
70	39	687,43	28,37	194,01	79,86	9,68	88,80	8,70
71	38	335,18	18,64	62,51	61,01	6,85	67,56	3,35
73	37	194,54	11,98	24,20	13,07	3,43	33,05	1,27
74	36	361,53	16,06	54,17	37,44	6,04	74,86	2,90
75	35	181,22	5,77	15,03	6,74	3,04	37,30	0,70
78	34	609,46	26,69	113,23	71,65	9,03	93,13	4,70
80	33	589,11	17,23	115,58	54,07	7,66	68,33	7,52
83	32	111,73	8,43	24,29	10,74	2,42	30,41	0,99
84	19	207,17	5,70	30,82	9,96	3,10	22,22	0,91
85	31	744,31	25,99	152,01	66,13	12,71	85,99	3,06
87	30	83,53	5,16	14,00	5,43	2,59	25,56	0,57
90	27	167,13	4,82	21,09	6,82	3,76	35,13	0,80
92	26	230,04	16,85	29,26	19,96	7,05	48,61	1,76
95	25	175,89	12,60	16,80	18,18	4,93	32,93	1,16
99	24	254,47	15,45	29,06	13,88	5,62	32,75	1,02
100	22	40,25	3,64	9,94	3,64	1,50	18,00	0,22
101	21	146,96	9,34	32,41	9,80	4,28	44,50	0,30
102	20	198,99	8,37	43,28	13,46	5,46	21,39	0,31

ANNEXE II: RESULTATS DES TITRATIONS

TERNEUZEN

Echantillon	pH	Ca en sol. mg/l	Ca extrait %	Mg en sol. mg/l	Mg extrait %	Mn en sol. mg/l	Mn extrait %	Fe en sol. mg/l	Fe extrait %	Al en sol. mg/l	Al extrait %	Si en sol. mg/l	Si extrait %
0	8,584	21,69	0,16	6,43	9,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	8,941	20,88	0,00	6,53	9,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	8,112	61,60	8,14	9,99	14,16	0,21	3,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	7,731	105,00	16,82	11,97	16,96	0,48	7,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	7,305	166,22	29,06	13,90	19,70	0,96	15,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	7,006	227,10	41,24	15,85	22,46	1,47	24,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6	7,177	260,68	47,96	16,77	23,77	1,76	28,81	0,00	0,00	0,00	0,00	3,30	0,16
7	6,670	319,87	59,79	18,63	26,40	2,44	39,97	0,00	0,00	0,00	0,00	4,04	0,20
8	6,032	293,71	54,56	19,34	27,42	2,49	40,82	2,53	1,17	0,00	0,00	4,46	0,22
9	5,693	439,47	83,71	24,57	34,83	3,60	58,98	4,64	2,14	1,14	0,35	5,25	0,25
10	4,417	466,11	89,04	26,99	38,24	4,07	66,66	10,73	4,95	4,30	1,32	6,96	0,34
11	2,502	485,39	92,90	30,23	42,85	4,69	76,84	27,35	12,62	7,83	2,39	9,17	0,44
12	2,326	505,71	96,96	31,58	44,76	4,77	78,13	32,30	14,90	8,89	2,72	10,02	0,48
13	1,862	517,85	99,39	32,57	46,17	5,12	83,83	44,48	20,52	10,96	3,35	12,01	0,58
14	1,552	501,73	96,17	32,24	45,69	5,06	82,91	59,03	27,23	12,49	3,82	15,69	0,76

Echantillon	pH	Cd en sol. µg/l	Cd extrait %	Zn en sol. mg/l	Zn extrait %	Cu en sol. µg/l	Cu extrait %	Pb en sol. µg/l	Pb extrait %	Co en sol. µg/l	Co extrait %	Cr en sol. µg/l	Cr extrait %
0	8,584	0,000	0,00	0,00	0,00	9,13	3,90	0,00	0,00	0,38	0,55	0,00	0,00
1	8,941	0,000	0,00	0,00	0,00	9,61	4,11	0,00	0,00	0,04	0,05	0,09	0,01
2	8,112	0,016	0,08	0,00	0,00	6,70	2,87	0,00	0,00	0,21	0,30	0,00	0,00
3	7,731	0,152	0,76	0,00	0,00	6,19	2,65	0,59	0,14	0,49	0,70	0,00	0,00
4	7,305	0,436	2,17	0,00	0,00	5,00	2,14	0,00	0,00	1,06	1,52	0,00	0,00
5	7,006	1,018	5,07	0,15	6,16	4,67	2,00	0,00	0,00	2,29	3,29	0,00	0,00
6	7,177	1,127	5,61	0,18	7,39	4,28	1,83	0,00	0,00	2,87	4,12	0,00	0,00
7	6,670	2,455	12,22	0,27	11,11	3,77	1,61	0,00	0,00	5,63	8,09	0,00	0,00
8	6,032	4,087	20,35	0,59	23,88	14,40	6,16	4,21	1,03	8,78	12,61	2,59	0,38
9	5,693	6,577	32,75	0,74	30,26	9,53	4,08	4,69	1,14	14,88	21,38	2,84	0,42
10	4,417	7,401	36,86	0,98	39,69	40,27	17,22	53,31	12,97	19,59	28,15	14,62	2,16
11	2,502	9,142	45,53	1,01	40,98	93,89	40,15	190,25	46,30	21,39	30,74	45,45	6,71
12	2,326	9,557	47,59	1,16	47,00	99,08	42,37	188,45	45,87	24,39	35,04	53,92	7,96
13	1,862	9,543	47,52	1,19	48,39	118,81	50,81	237,00	57,68	29,80	42,81	68,39	10,09
14	1,552	9,287	46,25	1,28	52,08	127,99	54,74	262,39	63,86	27,67	39,76	104,19	15,37

BATH

Echantillon	pH	Ca en sol. mg/l	Ca extrait %	Mg en sol. mg/l	Mg extrait %	Mn en sol. mg/l	Mn extrait %	Fe en sol. mg/l	Fe extrait %	Al en sol. mg/l	Al extrait %	Si en sol. mg/l	Si extrait %
0	8,703	10,944	5,39	2,580	11,12	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
1	8,963	10,843	5,34	2,540	10,95	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
2	7,868	51,651	25,42	4,221	18,19	0,095	4,40	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
3	7,432	91,837	45,20	4,939	21,29	0,257	11,81	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
4	6,633	136,070	66,96	5,967	25,72	0,665	30,63	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
5	4,961	154,454	76,01	7,238	31,20	0,939	43,23	1,363	1,00	0,596	0,42	3,029	0,11
6	2,917	157,680	77,60	7,844	33,81	1,071	49,34	8,137	5,95	2,810	2,00	3,639	0,14
7	2,492	156,971	77,25	7,909	34,09	1,165	53,63	7,332	5,36	3,585	2,55	4,203	0,16
8	2,318	156,194	76,87	8,013	34,54	1,217	56,05	17,445	12,75	4,260	3,03	4,402	0,17
9	1,993	159,155	78,32	8,284	35,71	1,275	58,73	23,771	17,38	4,887	3,47	5,040	0,19
10	1,936	144,259	70,99	7,428	32,02	1,105	50,88	18,007	13,16	3,796	2,70	4,318	0,16
11	1,777	153,435	75,51	8,012	34,53	1,483	68,29	31,511	23,03	5,139	3,65	5,983	0,23
12	1,720	162,267	79,86	8,475	36,53	1,354	62,35	35,967	26,29	5,705	4,05	6,780	0,26
13	1,537	159,142	78,32	8,669	37,37	1,351	62,20	41,356	30,23	5,947	4,22	7,392	0,28
14	1,343	156,941	77,23	8,599	37,07	1,365	62,87	44,717	32,69	6,396	4,54	8,245	0,31

Echantillon	pH	Cd en sol. µg/l	Cd extrait %	Zn en sol. mg/l	Zn extrait %	Cu en sol. µg/l	Cu extrait %	Pb en sol. µg/l	Pb extrait %	Co en sol. µg/l	Co extrait %	Cr en sol. µg/l	Cr extrait %
0	8,703	0,000	0,00	0,000	0,00	7,14	3,38	0,00	0	0,00	0,00	0,27	0,05
1	8,963	0,009	0,04	0,000	0,00	7,20	3,41	0,20	0,06	0,03	0,11	0,21	0,04
2	7,868	0,247	1,07	0,000	0,00	8,22	3,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3	7,432	0,872	3,76	0,121	5,78	8,76	4,15	0,00	0,00	0,42	1,64	0,12	0,02
4	6,633	4,173	17,99	0,323	15,46	5,22	2,47	0,00	0,00	3,21	12,38	0,77	0,14
5	4,961	12,821	55,26	1,040	49,82	11,96	5,67	0,83	0,23	6,98	26,94	4,02	0,72
6	2,917	15,101	65,09	1,223	58,61	78,74	37,32	45,28	12,55	8,41	32,44	33,81	6,04
7	2,492	15,170	65,39	1,215	58,23	100,97	47,86	98,44	27,28	8,83	34,08	45,98	8,21
8	2,318	14,970	64,53	1,136	54,43	104,06	49,33	89,86	24,91	9,65	37,23	57,81	10,33
9	1,993	15,916	68,60	1,255	60,13	110,44	52,35	135,69	37,61	9,73	37,53	78,56	14,03
10	1,936	14,446	62,27	1,166	55,89	105,48	50,00	142,42	39,47	8,29	32,00	55,96	10,00
11	1,777	18,206	78,48	1,184	56,75	108,64	51,50	188,14	52,14	11,05	42,62	101,84	18,19
12	1,720	15,834	68,25	1,375	65,87	110,07	52,18	197,30	54,69	10,13	39,08	115,24	20,59
13	1,537	15,914	68,60	1,298	62,21	115,27	54,64	198,09	54,90	11,59	44,72	133,80	23,90
14	1,343	15,157	65,33	1,247	59,75	131,25	62,22	207,89	57,62	12,65	48,79	143,50	25,64

DOEL

Echantillon	pH	Ca en sol. mg/l	Ca extrait %	Mg en sol. mg/l	Mg extrait %	Mn en sol. mg/l	Mn extrait %	Fe en sol. mg/l	Fe extrait %	Al en sol. mg/l	Al extrait %	Si en sol. mg/l	Si extrait %
0	8,527	15,863	4,35	4,859	6,86	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
1	8,512	15,562	4,27	4,759	6,71	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
2	7,761	28,135	7,72	4,773	6,73	0,085	1,24	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
3	7,379	84,801	23,27	9,959	14,05	0,377	5,46	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
4	7,360	137,070	37,62	11,792	16,64	0,741	10,73	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
5	7,201	156,474	42,94	12,720	17,95	1,262	18,28	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
6	6,370	211,261	57,98	11,422	16,11	1,971	28,55	0,000	0,00	0,000	0,00	2,891	0,14
7	5,982	266,483	73,13	16,111	22,73	2,665	38,60	0,608	0,16	0,000	0,00	3,465	0,17
8	5,258	283,931	77,92	17,137	24,18	2,961	42,89	3,093	0,80	1,724	0,45	3,448	0,17
9	3,163	338,177	92,80	16,807	23,71	3,983	57,69	14,464	3,73	5,093	1,34	4,930	0,24
10	2,413	352,062	96,61	22,413	31,62	4,247	61,52	23,437	6,04	6,693	1,76	6,734	0,33
11	2,084	341,672	93,76	22,950	32,38	4,611	66,78	52,177	13,45	11,218	2,95	9,406	0,45
12	1,976	352,182	96,65	24,064	33,95	4,823	69,86	60,831	15,68	11,774	3,10	10,194	0,49
13	1,665	349,930	96,03	24,621	34,74	5,155	74,66	87,378	22,52	14,353	3,78	12,258	0,59
14	1,389	361,624	99,24	26,290	37,09	5,526	80,04	119,111	30,70	16,847	4,43	15,130	0,73

Echantillon	pH	Cd en sol. µg/l	Cd extrait %	Zn en sol. mg/l	Zn extrait %	Cu en sol. µg/l	Cu extrait %	Pb en sol. µg/l	Pb extrait %	Co en sol. µg/l	Co extrtrait %	Cr en sol. µg/l	Cr extrait %
0	8,527	0,212	0,16	0,000	0,00	15,85	1,78	0,06	0,00	0,34	0,34	1,85	0,11
1	8,512	0,241	0,19	0,000	0,00	16,00	1,80	0,00	0,00	0,38	0,38	1,84	0,11
2	7,761	0,603	0,47	0,000	0,00	13,30	1,50	0,04	0,00	0,00	0,00	1,54	0,09
3	7,379	2,258	1,76	0,000	0,00	11,40	1,28	0,00	0,00	3,14	3,14	1,87	0,11
4	7,360	5,916	4,60	0,252	4,45	12,43	1,40	0,47	0,04	4,89	4,88	1,69	0,10
5	7,201	12,215	9,51	0,434	7,67	17,44	1,96	0,34	0,03	7,85	7,84	2,06	0,13
6	6,370	23,299	18,13	1,071	18,94	38,53	4,34	0,53	0,04	13,51	13,49	3,33	0,20
7	5,982	42,860	33,36	1,915	33,86	28,51	3,21	0,00	0,00	21,42	21,39	5,63	0,34
8	5,258	59,625	46,41	2,383	42,13	77,88	8,77	2,73	0,22	23,37	23,33	13,87	0,84
9	3,163	101,861	79,28	4,003	70,77	234,28	26,37	54,44	4,38	36,56	36,50	33,51	2,04
10	2,413	111,350	86,67	4,350	76,90	325,45	36,63	132,43	10,65	38,83	38,77	32,95	2,00
11	2,084	111,970	87,15	4,611	81,51	477,52	53,75	254,61	20,47	46,65	46,58	125,97	7,66
12	1,976	114,681	89,26	4,668	82,53	480,45	54,08	378,41	30,43	48,84	48,76	133,44	8,11
13	1,665	114,995	89,50	4,631	81,87	553,60	62,31	657,53	52,87	48,20	48,13	208,70	12,69
14	1,389	113,402	88,26	4,840	85,56	601,78	67,73	827,98	66,57	56,48	56,39	331,79	20,17

LINKEROEVER

Echantillon	pH	Ca en sol. mg/l	Ca extrait %	Mg en sol. mg/l	Mg extrait %	Mn en sol. mg/l	Mn extrait %	Al en sol. mg/l	Al extrait %	Fe en sol. mg/l	Fe extrait %	Si en sol. mg/l	Si extrait %
0	8,044	10,64	2,67	3,15	5,23	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
1	8,779	10,94	2,74	3,20	5,32	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
2	7,852	46,23	11,58	6,86	11,39	0,100	1,88	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
3	7,418	76,34	19,12	8,30	13,77	0,272	5,07	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
4	7,027	141,09	35,34	10,48	17,40	0,705	13,16	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
5	6,743	187,88	47,06	11,92	19,79	1,283	23,94	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
6	6,465	227,47	56,97	12,74	21,15	1,779	33,20	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
7	6,102	256,19	64,16	13,06	21,68	1,934	36,09	0,000	0,00	0,000	0,00	3,524	0,15
8	6,017	302,27	75,70	9,54	15,84	2,576	48,08	0,000	0,00	0,000	0,00	3,824	0,16
9	3,697	382,44	95,78	20,09	33,35	3,620	67,56	2,254	0,64	7,037	2,76	5,171	0,22
10	2,507	397,77	99,62	22,04	36,59	4,132	77,09	6,161	1,74	18,351	7,19	6,766	0,29
11	2,211	375,70	94,09	21,41	35,54	4,148	77,40	7,421	2,10	27,174	10,65	7,843	0,34
12	2,043	380,45	95,28	21,81	36,21	4,259	79,48	8,622	2,44	34,426	13,49	8,560	0,37
13	1,739	396,44	99,29	23,07	38,30	4,415	82,39	10,802	3,05	55,690	21,82	11,851	0,51
14	1,475	377,96	94,66	22,16	36,79	4,369	81,52	12,313	3,48	77,734	30,46	14,883	0,64

Echantillon	pH	Cd en sol. µg/l	Cd extrait %	Zn en sol. mg/l	Zn extrait %	Cu en sol. µg/l	Cu extrait %	Pb en sol. µg/l	Pb extrait %	Co en sol. µg/l	Co extrtrait %	Cr en sol. µg/l	Cr extrait %
0	8,04	0,142	0,578	0,000	0,00	10,34	1,95	0,38	0,03	0,46	0,45	0,00	0,00
1	8,78	0,017	0,070	0,000	0,00	10,21	1,93	0,00	0,00	0,32	0,32	0,00	0,00
2	7,85	0,115	0,468	0,000	0,00	8,79	1,66	0,00	0,00	0,68	0,66	0,00	0,00
3	7,42	0,343	1,401	0,000	0,00	7,63	1,44	0,24	0,02	1,88	1,85	0,00	0,00
4	7,03	0,864	3,528	0,222	3,72	7,47	1,41	0,00	0,00	2,45	2,41	0,00	0,00
5	6,74	2,123	8,674	0,460	7,72	6,43	1,22	0,00	0,00	6,18	6,08	0,00	0,00
6	6,47	3,185	13,009	0,834	14,01	9,00	1,70	0,39	0,03	12,91	12,70	0,00	0,00
7	6,10	5,715	23,347	1,185	19,90	8,30	1,57	0,84	0,07	16,48	16,21	0,22	0,03
8	6,02	7,496	30,621	1,735	29,13	12,26	2,32	0,27	0,02	24,21	23,81	0,01	0,00
9	3,70	18,113	73,989	3,957	66,45	98,21	18,56	88,62	7,28	41,91	41,21	4,71	0,68
10	2,51	20,032	81,831	4,347	73,00	262,45	49,61	295,25	24,25	51,75	50,90	14,46	2,10
11	2,21	19,145	78,207	4,241	71,22	279,15	52,77	505,60	41,52	58,36	57,40	20,53	2,99
12	2,04	20,056	81,929	4,476	75,18	299,81	56,67	682,74	56,07	56,33	55,40	23,26	3,38
13	1,74	20,283	82,857	4,604	77,32	385,11	72,79	902,37	74,11	58,18	57,21	40,48	5,88
14	1,48	20,515	83,803	4,583	76,96	390,17	73,75	974,78	80,06	66,60	65,50	55,36	8,05

HEMIKSEM

Ech.	pH	Ca en sol. mg/l	Ca extrait (%)	Mg en sol. mg/l	Mg extrait (%)	Mn en sol. mg/l	Mn extrait (%)	Fe en sol. mg/l	Fe extrait (%)	Al en sol. mg/l	Al extrait (%)	Si en sol. mg/l	Si extrait (%)
0	8,740	67	0,00	2,94	14,76	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1	8,772	66,6	0,00	2,85	14,31	0,030	0,335	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	8,233	110	10,99	3,64	18,27	0,115	1,284	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3	7,959	148	20,65	4,20	21,08	0,275	3,069	0,000	0,000	0,000	0,000	2,210	0,095
4	7,624	216	37,95	4,99	25,05	0,615	6,864	0,000	0,000	0,000	0,000	2,770	0,119
5	6,604	308	61,34	5,73	28,77	1,500	16,742	0,000	0,000	0,000	0,000	3,560	0,153
6	6,957	348	71,52	6,11	30,67	2,460	27,457	0,000	0,000	0,000	0,000	4,330	0,186
7	6,860	353	72,79	6,15	30,87	1,900	21,207	0,000	0,000	0,000	0,000	4,470	0,192
8	6,009	384	80,67	6,67	33,48	3,720	41,520	1,400	0,456	0,000	0,000	5,580	0,240
9	4,026	406	86,27	7,17	35,99	6,280	70,094	99,400	32,357	0,000	0,000	8,550	0,368
10	3,562	426	91,35	7,45	37,40	6,770	75,563	137,000	44,596	1,780	1,464	9,500	0,408
11	2,172	389	81,94	7,09	35,59	7,240	80,809	218,000	70,964	2,090	1,719	13,000	0,559
12	2,013	401	84,99	7,21	36,19	7,400	82,594	233,000	75,846	2,570	2,113	13,800	0,593
13	1,460	446	96,44	8,03	40,31	7,870	87,840	247,000	80,404	3,140	2,582	21,300	0,916
14	1,175	447	96,69	8,08	40,56	7,810	87,171	246,000	80,078	3,520	2,895	24,600	1,058

Ech.	pH	Cd en sol. (µg/l)	Cd extrait (%)	Zn en sol. mg/l	Zn extrait (%)	Cu en sol. (µg/l)	Cu extrait (%)	Pb en sol. (µg/l)	Pb extrait (%)	Co en sol. (µg/l)	Co extrtrait (%)	Cr en sol. (µg/l)	Cr extrait (%)
0	8,740	0,053	0,573	0,000	0,000	3,223	2,216	0,000	0,000	0,063	0,160	0,000	0,000
1	8,772	0,028	0,303	0,000	0,000	2,580	1,774	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	8,233	0,367	3,952	0,000	0,000	2,120	1,458	0,000	0,000	0,145	0,367	0,000	0,000
3	7,959	0,047	0,509	0,000	0,000	2,304	1,584	0,000	0,000	0,417	1,058	0,000	0,000
4	7,624	0,110	1,184	0,040	2,843	0,706	0,485	0,181	0,135	0,885	2,244	0,000	0,000
5	6,604	0,442	4,765	0,135	9,594	1,444	0,993	0,061	0,045	2,101	5,327	0,000	0,000
6	6,957	0,640	6,900	0,270	19,188	1,629	1,120	0,496	0,369	4,266	10,816	0,000	0,000
7	6,860	0,694	7,475	0,155	11,015	1,722	1,184	0,709	0,527	3,359	8,517	0,000	0,000
8	6,009	1,725	18,593	0,440	31,270	0,700	0,482	0,568	0,423	3,705	9,393	0,000	0,000
9	4,026	4,913	52,940	0,785	55,788	11,416	7,849	2,569	1,911	16,803	42,605	0,928	0,352
10	3,562	5,039	54,302	0,820	58,275	18,820	12,940	5,818	4,329	17,412	44,148	1,942	0,737
11	2,172	5,466	58,897	0,845	60,052	51,095	35,131	49,458	36,799	17,712	44,910	7,178	2,725
12	2,013	5,495	59,211	0,815	57,920	52,965	36,417	52,727	39,232	17,145	43,472	8,360	3,173
13	1,460	6,242	67,261	0,955	67,869	68,785	47,295	122,427	91,091	19,117	48,471	15,431	5,858
14	1,175	6,751	72,745	1,050	74,621	68,419	47,042	151,517		18,988	48,144	15,746	5,977