

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

**ÉLABORATION D'UNE NOUVELLE MÉTHODE
POUR L'ANALYSE DES MÉTAUX TRACES ET DES
MÉTAUX LIÉS AUX CONDITIONS D'OXYDORÉDUCTION
DANS UN ENVIRONNEMENT SÉDIMENTAIRE MARIN**

Mémoire présenté

dans le cadre du programme de maîtrise en océanographie
en vue de l'obtention du grade de maître en océanographie

PAR

© **CLAIRE MOURGUES**

Août 2011

Composition du jury :

Émilien Pelletier, président du jury Institut des Sciences de la Mer à Rimouski

Stephan Simard, directeur de recherche, Université du Québec à Rimouski

**Richard Saint-Louis, codirecteur de recherche, Institut des Sciences de la Mer à
Rimouski**

Richard Menini, examinateur externe, Université du Québec à Chicoutimi

Dépôt initial le 15 Août 2011

Dépôt final le 13 février 2012

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

*Je vis à travers mon entourage,
mes fondations sont l'œuvre de ma
famille*

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Stephan Simard, qui m'a permis de m'épanouir dans le monde scientifique en me donnant sa confiance et l'autonomie dont j'avais besoin. Travailler à ces côtés fut une expérience très formatrice et très agréable. Parfois, je me remémore les homards fraîchement pêchés aux Îles de la Madeleine, les partis de badminton et les repas dans la maison du maître! Cette dernière, se sont mes papilles qui se souviennent.

Je tiens aussi à remercier Richard Saint-Louis, mon codirecteur, qui a su me pousser dans mes retranchements et me remonter le moral quand j'en avais besoin. Je remercie énormément Richard pour m'avoir fait confiance en m'offrant ma première expérience professionnelle et de m'avoir laissée voler de mes propres ailes dans les laboratoires de l'ISMER. Mais surtout, j'ai apprécié la source d'information que pouvait être Richard lorsqu'on le côtoie au travail, mais aussi son humour et sa bonne humeur. Les The Black Keys ne risquent pas d'être supprimées de mon répertoire !

Je veux témoigné ma grande amitié à Sylvie, Marie-Éve, Jean-Claude, Élisabeth, Simon S., Urs, Gilloux, Nycole, Marie-Hélène, Nico, Erwan, Maryline, Isa, James, Diane, Lyse, Véro, Michèle, Mathieu B., Mélanie, Pauline et Jean-Pierre. Je tiens à remercier Gwen qui m'a beaucoup aidée, entre géochimistes on se serre les coudes ! Je remercie William pour le travail qu'il a effectué.

Pour finir, je remercie ma mère, Anne, pour m'avoir soutenu et avoir toujours cru en moi, et que lorsque l'espoir me semblait loin elle me redonnait l'envie de me relever et d'affronter. Je remercie ma sœur Jeanne, mes frères Nini et Fanfan et mon arrière-grand-mère Mami. Et enfin, je remercie Sébastien, mon amoureux pour m'avoir soutenue et surtout écouter dans mes moments de lamentation.

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur l'élaboration d'un nouvel outil (électrode de travail) et d'une nouvelle méthode pour la détermination des profils des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction à l'interface eau-sédiment et oxygène-suboxygène-anoxique dans un environnement sédimentaire marin. La méthode développée est une technique *in situ* comportant des temps d'analyse courts, des conditions expérimentales simples et une excellente résolution spatiale. La méthode développée associe une technique électrochimique (électrodéposition par chronoampérométrie) et une technique par spectrométrie de masse (spectrométrie de masse avec un plasma à couplage inductif). Autour de cet objectif général, deux objectifs spécifiques ont été étudiés. Le premier objectif porte sur le développement d'un revêtement de bismuth. Il est nécessaire de recouvrir la surface de l'électrode par un revêtement de bismuth. Ce revêtement augmente la sensibilité de la méthode, permet une meilleure formation de l'aérosol lors de l'ablation laser (AL) et diminue l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse. Deux techniques électrochimiques ont été optimisées : une électrodéposition par chronoampérométrie et une électrodéposition à potentiel pulsée. Les deux techniques ont montré des résultats similaires et reproductibles. Le deuxième objectif spécifique porte sur l'application de la méthode élaborée dans un environnement sédimentaire marin contrôlé (microcosme). Tout d'abord, un profil des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction (Mn et Fe) déterminées par la méthode élaborée a été comparé à un profil déterminé par une méthode éprouvée (technique des microélectrodes d'or). La méthode élaborée serait en mesure de déterminer les espèces chimiques dissoutes et déduire les conditions d'oxydoréduction au travers des espèces chimiques dissoutes. Par la suite, le milieu d'étude a été contaminé en métaux traces (Cd, Pb), permettant l'application de la méthode élaborée à la détermination de profils du Cd à différents temps après la contamination et à l'application de la méthode élaborée à l'étude des ratios isotopiques du Pb. La méthode a montré une forte hétérogénéité du signal de Cd probablement due aux phénomènes de fractionnement liés à l'ablation de l'échantillon. Pour l'étude des ratios isotopiques du Pb, la méthode n'a pas montré de résultats satisfaisants en raison d'une limitation instrumentale. En conclusion, la méthode développée a montré des résultats préliminaires satisfaisants offrant des perspectives intéressantes pour la détermination des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin.

Mots clés : profils de métaux traces, fer, manganèse, conditions d'oxydoréduction, ratios isotopiques, interface eau-sédiment, interface oxygène-suboxygène-anoxique, revêtement de bismuth, électrodéposition, ablation laser, spectrométrie de masse

ABSTRACT

The objective of this thesis was to elaborate a new tool (a working electrode) and a new method for the determination of traces heavy metals profiles and dissolved species linked to redox conditions across the water-sediment and oxic-suboxic-anoxic interface in a marine sedimentary environment. The developed method consists of an *in situ* technique with rapid analysis, simple experimental conditions and high spatial. This method associates an electrochemical technique (electrodeposition by chronoamperometry) with mass spectrometry (Inductively coupled plasma mass spectrometry). Within that general thesis objective, two specific objectives have been studied. The first objective was to develop a bismuth coating. It is necessary to cover the electrode surface with a bismuth coating. This coating increases the method sensitivity, allowing a better aerosol formation during the laser ablation (LA) and diminishing the impact of diffusion layer on mass transport. Two electrochemical techniques were optimised: electrodeposition by chronoamperometry and pulsed electroplating. Both techniques led to similar and reproducible results. The second specific objective of this thesis was to apply this method in a controlled marine sedimentary environment (i.e. a microcosm). First, a profile of dissolved species (Mn et Fe) determined by this method was compared to a profile determined by an already existing technique (solid-state AuHg microelectrode technique). The method is efficient to determine redox conditions through these dissolved species. The studied environment was then contaminated by trace metals (Cd, Pb), allowing us to determine Cd profiles with the elaborated method, at different times across the experimental contamination and allowing to apply this method to the study of Pb isotopic ratios. The method showed an important variability of the Cd signal, probably due to the fractionation process linked to the ablation of the sample. For the study of Pb isotopic ratios, the method results were not satisfying due a limitation in the resolution of the instrument. In conclusion, the elaborated method showed satisfying preliminary results that offer interesting perspectives for the determination of trace metals and dissolved species linked to redox conditions in a marine sedimentary environment.

Keywords : traces heavy metals, iron, manganese, redox conditions, isotopic ratio, interface water-sediment, interface oxic-suboxic-anoxic, bismuth coating, electrodeposition, laser ablation, mass spectrometry

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	VIII
RÉSUMÉ.....	X
ABSTRACT.....	XIII
TABLE DES MATIÈRES.....	XV
TABLE DES TABLEAUX.....	XXI
TABLE DES FIGURES.....	XXIII
LISTE DES SYMBOLES.....	XXIX
LISTE DES UNITÉS DE MESURE.....	XXXIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXXV
LISTE DES ÉLÉMENTS LES PLUS UTILISÉS.....	XXXVII

CHAPITRE 1.

INTRODUCTION GÉNÉRALE :

LES CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DES METAUX DANS UN ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE MARIN.....	1
--	----------

1.1. LES METAUX TRACES DANS UN ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE MARIN ...	2
1.1.1. Conditions d'oxydoréduction, diagénèse précoce.....	2
1.1.2. La spéciation des métaux traces.....	5
1.1.3. Phénomènes de puits et de source d'un sédiment marin en fonction des conditions d'oxydoréduction du milieu.....	7
1.1.4. La biodisponibilité, la toxicité, les sources et les isotopes des métaux traces.....	10

1.2. LES METHODES D'ANALYSE DES METAUX TRACES ET DES ESPECES CHIMIQUES DISSOUTES LIEES AUX CONDITIONS D'OXYDOREDUCTION DANS UN ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE MARIN	13
1.3. OBJECTIFS	17

CHAPITRE 2.

PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISÉES.....	18
2.1. LES PRINCIPES ET LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	19
2.1.1. Quelques notions d'électrochimie	19
2.1.1.1. Les phénomènes capacitifs	19
2.1.1.2. Les phénomènes faradiques.....	20
2.1.1.3. Transport de masse et courant total d'une macroélectrode plane.....	21
2.1.1.4. Impact de la morphologie de l'électrode sur la couche de diffusion et le transport de masse	23
2.1.1.5. Définitions d'une microélectrode	25
2.1.1.6. Comportement électrochimique d'une microélectrode polarisée	27
2.1.2. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : Développement d'un revêtement en Bi.....	29
2.1.3. Réduction des métaux contenus dans un environnement sédimentaire marin par chronoampérométrie.....	32
2.2. LES TECHNIQUES SPECTROMETRIQUES.....	33
2.2.1. Principe de l'ablation laser (AL).....	34
2.2.2. Principe de la spectrométrie de masse avec un plasma à couplage inductif (SM-PCI)	36
2.2.3. Les phénomènes de fractionnements liés à l'ablation d'un échantillon par AL	37
2.2.4. Calibration du système AL SM-PCI	39

CHAPITRE 3.**OPTIMISATION DE L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL ÉLABORÉE:****DEVELOPPEMENT D'UN REVETEMENT DE BI ET DETERMINATION
DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE DE
TRAVAIL ELABOREE..... 41****3.1. MATERIELS ET METHODES 42****3.1.1. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : développement
d'un revêtement en Bi par chronoampérométrie et par une
technique pulsée 42****3.1.2. Étude du comportement électrochimique de l'électrode de travail
élaborée : Comportement similaire à une microélectrode 43****3.2. RESULTATS ET DISCUSSION..... 45****3.2.1. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : développement
d'un revêtement en Bi par chronoampérométrie et par une
technique pulsée 45****3.2.1.1. Détermination du potentiel de réduction (E_{dep}) du Bi dans la solution
de plaquage par voltampérométrie cyclique 45****3.2.1.2. Détermination de la durée de déposition (t_{dep}) pour la formation d'un
revêtement de Bi par chronoampérométrie et par une technique
pulsée 46****3.2.1.3. Détermination de la hauteur de pulse (HP) et du potentiel de
réduction (E_{dep}) pour la formation d'un revêtement de Bi par une
technique pulsée 48****3.2.1.4. Détermination du temps d'oxydation (t_{ox}) et du temps de réduction
(t_{red}) pour la formation d'un revêtement de Bi par une technique
pulsée 50****3.2.1.5. Protocole pour l'optimisation de la durabilité du revêtement de Bi
formé par une chronoampérométrie et par une technique pulsée..... 52**

3.2.2. Étude du comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée : Comportement similaire à une microélectrode	53
3.2.2.1. Comportement de la couche de diffusion et du transport de masse de l'électrode de travail élaborée lors de l'analyse de deux concentrations en Cd^{2+}	54
3.2.2.2. Impact du revêtement de Bi sur la couche de diffusion et le transport de masse	59
3.2.2.3. Impact du revêtement de Bi sur la sensibilité de la méthode développée.....	59
3.3. CONCLUSION.....	60

CHAPITRE 4.

APPLICATION DE LA MÉTHODE ÉLABORÉE

DETERMINATION DES METAUX TRACES ET DES ESPECES CHIMIQUES DISSOUTES LIÉS AUX CONDITIONS D'OXYDOREDUCTION DANS LES INTERFACES EAU-SEDIMENT ET OXIQUE-SUBOXIQUE-ANOXIQUE

4.1. INTRODUCTION	62
4.2. MATERIELS ET METHODES.....	63
4.2.1. Confection de l'électrode de travail	63
4.2.2. Protocole pour la formation d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode de travail élaborée.....	64
4.2.3. Milieu d'étude pour l'application de la méthode développée : microcosme.....	65
4.2.4. Protocole de contamination en métaux traces	66
4.2.5. Électrodéposition par chronoampérométrie : Réduction des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction	67

4.2.6.	Description du plan d'expérimentation	69
4.2.7.	Description des différents paramètres utilisés lors de l'analyse par AL SM-PCI.....	69
4.3.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	70
4.3.1.	Objectif 1 : Détermination des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin contrôlé avec la méthode développée	70
4.3.2.	Objectif 2 : Étude du comportement d'une contamination en métaux traces dans un environnement marin sédimentaire contrôlé	75
4.3.3.	Objectif 3 : Application de la méthode développée à l'analyse des isotopes stables du Pb dans l'eau surnageant d'un environnement sédimentaire marin	86
4.4.	CONCLUSIONS.....	89
CHAPITRE 5.		
	CONCLUSION.....	92
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

TABLE DES TABLEAUX

Tableau 1: Description des différentes caractéristiques des méthodes utilisées pour la détermination des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement marin sédimentaire.	16
Tableau 2: Tableau descriptif des caractéristiques électrochimiques déduites des figures 20 avec : H , H_{Au} , H_{Hg} et H_{Bi} la hauteur du pic de réduction du Cd en ampères avec respectivement une surface électroactive en Au, en Hg et en Bi; C , C_{Au} , C_{Hg} et C_{Bi} représentent l'amplitude en ampères de la diminution du courant après le pic de réduction du Cd. Toutes les valeurs d' H et de C sont normalisées à 10^{-6} , toutes les valeurs du tableau sont en valeurs absolues.	58
Tableau 3: Représentation du plan d'expérimentation pour l'application de la méthode développée sur l'étude d'une contamination en métaux traces (Cd et Pb).....	69
Tableau 4: Descriptions des différents paramètres de l'AL SM-PCI lors de l'application de la méthode développée sur le comportement d'une contamination en métaux traces dans un environnement sédimentaire contrôlé.....	70

TABLE DES FIGURES

Figure 1: Réactions d'oxydoréduction et énergies libres de Gibbs associées liées à la dégradation de la matière organique par un biais bactérien dans un environnement sédimentaire marin (Schulz et Zabel, 2006).	4
Figure 2: Représentation (A) de la zone oxiqne, suboxiqne et anoxiqne, (B) des différents profils théoriques des espèces chimiques dissoutes dans les eaux porales liées aux conditions d'oxydoréduction et (C) énumération des noms des différentes réactions liées à la dégradation de la matière organique dans un environnement sédimentaire marin (Schulz et Zabel, 2006).	4
Figure 3: Modèles de la distribution des différentes espèces chimiques (A) du cadmium et du (B) plomb en fonction du pH dans une eau de mer à 25 °C sous 1 atm (Zirino et Yamamoto, 1972).	6
Figure 4: Représentation des différentes valeurs des ratios isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) pour des composés d'origines différentes, ● : minerais de Pb de Russie, ■ : résidu métallurgique de la République Tchèque et + : cendre issue de la combustion de boue de station d'épuration municipale de France (Komarek et al., 2008).	13
Figure 5: (A) Modèle théorique du système de double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte et (B) profil de potentiel au travers du système de double couche électrique en fonction de la distance de l'électrode (x).	20
Figure 6: Représentation schématique des profils de concentration théorique (...) et réelle (—) d'une espèce électroactive consommée à un temps t_1 en fonction de la distance de l'électrode (x).	21
Figure 7: Représentations schématiques (A) du profil des concentrations et du flux d'une espèce consommée (B) et du profil des concentrations et du flux d'une espèce produite	

à la surface de l'électrode lors de sa polarisation en fonction de la distance de l'électrode (x).....22

Figure 8: Représentations (A) de la diffusion linéaire lors de la polarisation d'une électrode plane constituée d'or et (B) de la diffusion cylindrique lors de la polarisation d'une électrode d'or cylindrique25

Figure 9: Représentation des concentrations d'une espèce électroactive pendant la polarisation (A) d'une macroélectrode plane à diffusion linéaire et (B) d'une microélectrode en fonction de la distance de l'électrode (x).....28

Figure 10: Représentation des profils théoriques (A) du potentiel E_{equ} (avant polarisation de l'électrode) et E_{dep} (après la polarisation de l'électrode) et représentation des profils théoriques (B) du courant cathodique lors d'une électrodéposition par chronoampérométrie pendant un temps t_{dep} 31

Figure 11: Représentation théorique d'une électrodéposition pulsée pour la formation d'un revêtement de bismuth sur la surface électroactive de l'électrode de travail (outil élaboré) avec t_{ox} le temps d'oxydation, E_{oxy} le potentiel d'oxydation, t_{red} le temps de réduction, E_{dep} le potentiel de réduction, HP la hauteur de pulse et t_{dep} la durée totale de l'électrodéposition.....32

Figure 12: Schéma du système d'analyse par AL SM-PCI (Russo et al., 2002).....34

Figure 13: Réponse de l'électrode de travail développée suite à une voltampérométrie cyclique dans la solution de plaquage pour la détermination du potentiel de réduction du Bi (E_{dep}). La solution de plaquage est désoxygénée au N_2 et est composée de 10^{-3} M de Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M. Les conditions expérimentales sont : vitesse de balayage $0,020 \text{ mV s}^{-1}$, E_{initial} 0,5 V vs Ag/AgCl, E_{final} -0,6 V vs Ag/AgCl.....46

Figure 14: Photographies au MEB (microscopie électronique à balayage) de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition par chronoampérométrie à différents temps

de déposition (t_{dep}) : (A) 450 s, (B) 750 s, (C) 850 s et (D) 1000 s. Les conditions de plaquage sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl dans une solution de plaquage désoxygénée au N₂ composée de 10⁻³ M Bi⁺³, d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M..... 48

Figure 15: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition pulsée à différentes hauteurs de pulse et différents potentiels d'oxydation (HP/E_{oxy}) : (A) 0,37 V / -0,075 V vs Ag/AgCl, (B) 0,47 V / 0,02 V vs Ag/AgCl, (C) 0,5 V / 0,05 V vs Ag/AgCl et (D) 0,55 V / 0,1 V vs Ag/AgCl. Les conditions de plaquage du Bi sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; t_{ox} 0,04 s, t_{seq} 1 s dans une solution de plaquage désoxygénée au N₂ composée de 10⁻³ M Bi⁺³, d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M..... 50

Figure 16: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition pulsée à différent temps d'oxydation et à différents temps de réduction (t_{ox}/t_{red}): (A) 10⁻⁵ s / 1 s, (B) 0,04 s / 0,96 s, (D) 0,08 s / 0,92 s et (E) 0,15 s / 0,85 s. Les conditions de plaquage sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, PH 0,47 V, t_{seq} 1s dans une solution de plaquage désoxygénée au N₂ composée de 10⁻³ M Bi⁺³, d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M..... 51

Figure 17: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi après 24 h trempé dans éthanol anhydre (A) par technique pulsée (B) et par chronoampérométrie, non trempé dans l'éthanol (C) par technique pulsée (D) et par chronoampérométrie. Les conditions de plaquage sont : E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, HP 0,47 V, t_{seq} 1 s et t_{ox} 0,04 s dans une solution de plaquage désoxygénée au N₂ composée de 10⁻³ M Bi⁺³, d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M..... 53

Figure 18: Réponses (1) d'une macroélectrode, (2) d'une microélectrode et (3) de l'électrode de travail élaborée lors de l'analyse par voltampérométrie linéaire d'une espèce électroactive (Cd) dans une solution de KCl à 35 % (— : ligne de base, : 2,7x10⁻⁶M, - - : 5,3x10⁻⁶M). Les caractéristiques des surfaces des trois électrodes

- sont : (A) absence de revêtement, (B) avec un revêtement en Hg et (C) avec un revêtement en Bi. 56
- Figure 19: Photographies au MEB de la surface de l'électrode de travail élaborée (A) sans revêtement, (B) avec un revêtement en Hg et (C) un revêtement en Bi 60
- Figure 20: Représentation schématique de l'électrode de travail élaborée pour l'analyse des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin contrôlé (microcosmes). 64
- Figure 21: Schéma d'un microcosme avec son système de circulation d'eau et d'alimentation en air pour l'application de la méthode développée sur l'analyse des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin..... 66
- Figure 22: Représentation du protocole de contamination en métaux traces pour l'application de la méthode élaborée dans un environnement sédimentaire marin contrôlé. La contamination en métaux traces se fait à l'intérieur du push-core..... 67
- Figure 23: Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée lors de l'électrodéposition par chronoampérométrie pour la réduction des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans le push-core introduit dans un microcosme..... 68
- Figure 24: Profils des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction déterminées (A) par la méthode des microélectrodes d'Au-Hg et (B) par la méthode élaborée (CPS : coups par secondes) dans un environnement sédimentaire marin contrôlé..... 72
- Figure 25: Représentation graphique des différents profils du Cd¹¹⁴ en CPS en fonction de la profondeur à différents temps de la contamination déterminés par la méthode développée dans un environnement sédimentaire marin. 77

- Figure 26: Photographie par MEB de la morphologie des cratères après l'impact de L'AL sur l'électrode élaborée. Les conditions expérimentales sont : fréquence : 5 Hz, taille du faisceau : 15 μm , vitesse de déplacement du laser : 75 $\mu\text{m s}^{-1}$ et puissance maximale du laser : 80 % 82
- Figure 27: Représentation graphique des quantités de Cd^{114} dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin contrôlé déterminées par (triangle) une analyse par SM-PCI (mol L^{-1}) et déterminées par (cercle) la méthode élaborée (CPS). 84
- Figure 28: Représentation graphique des quantités de Cd^{114} normalisées (x-moyenne) dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin contrôlé déterminées par (triangle) une analyse par PCI- SM et par (cercle) la méthode élaborée 84
- Figure 29: Représentation graphique des ratios du (A) $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, du (B) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, du (C) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et du (D) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ déterminés par (\blacktriangledown) une analyse par SM-PCI et par (\bullet) la méthode élaborée dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin. 87

LISTE DES SYMBOLES

Cette liste contient l'ensemble des symboles utilisés dans les équations et les graphiques illustrant ce mémoire. Un symbole peut comporter deux significations, ainsi les deux définitions seront présentées. La signification utilisée majoritairement sera décrite en premier. Les définitions secondaires seront accompagnées d'une note permettant de situer exactement leur utilisation et leur emplacement dans le mémoire.

Symbole	Signification	Unités	Autres
A	aire d'une surface	cm^2	
C_d	capacité de double couche	μFcm^{-2}	
C_i	concentration de l'espèce i dans la solution	M ou mol L^{-1}	
$C_{i(x=0)}$	concentration de l'électrode de l'espèce i à la surface	M ou mol L^{-1}	
C_i^*	Concentration de l'espèce électroactive i dans la solution	M ou mol L^{-1}	
C_o	concentration de l'espèce électroactive à la surface de l'électrode	M ou mol L^{-1}	
C_o^*	concentration de l'espèce électroactive o dans la solution	M ou mol L^{-1}	
C_s	concentration de l'espèce électroactive dans la solution	M ou mol L^{-1}	

<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>	<i>Unités</i>	<i>Autres</i>
$\frac{dE}{dt}$	vitesse de balayage du potentiel	V s ⁻¹	
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce i	cm ² s ⁻¹	
D_o	coefficient de diffusion de l'espèce o	cm ² s ⁻¹	
D_{ox}	coefficient de diffusion de l'espèce électroactive	cm ² s ⁻¹	
e^-	charge élémentaire	C	
eV	électronvolt	1,602177 x 10 ⁻¹⁹ J	
F	constant de Faraday charge associée à une mole d'électrons	96 485 C mol ⁻¹ = 1eV	
i_{anod}	courant anodique	A	
i_c	courant capacitif ou courant de charge	A	
i_{cath}	courant cathodique	A	
$i_{cylindrique}$	courant sur une surface cylindrique	A	
i_{plane}	courant sur une surface plane	A	
i_{total}	courant total	A	
J_i	flux de l'espèce i	mol cm ² s ⁻¹	
$-J_{i(x,t)}$	flux résultant ou transport de masse de l'espèce i en fonction du temps et d'une distance	mol cm ² s ⁻¹	

<i>Symbole</i>	Signification	Unités	Autres
l	longueur	cm	
n	nombre d'électrons mis en jeu lors de la réduction ou de l'oxydation de l'espèce électroactive	Aucune	
r_o	(a) rayon d'un cylindre	cm	
	(b) rayon de l'électrode	cm	Éq (7)
t	temps pendant lequel l'électrode est polarisée	s	
x	distance entre deux points	cm	
δ_i	épaisseur de la couche de diffusion	cm	

LISTE DES UNITÉS DE MESURE

Cette liste contient l'ensemble des unités de mesure utilisées dans les équations, dans les graphiques et dans le texte illustrant ce mémoire.

Unités	Signification
μm	micromètre
A	ampère
C	coulomb
cm	centimètre
F	farad
J	joule
mol	mole
V	volt

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Cette liste contient l'ensemble des abréviations utilisées dans les équations, dans les graphiques et dans le texte illustrant ce mémoire.

Abréviations	Significations
AL	ablation laser
AVS	acide volatil sulfidique
E_h	potentiel d'oxydoréduction (V)
E_{dep}	potentiel de réduction appliqué lors de la réduction des métaux dans le milieu étudié par chronoampérométrie (V)
E_{oxy}	potentiel d'oxydation pour la formation d'un revêtement de Bi lors d'une technique d'électrodéposition pulsée (V)
E_{oBi}	potentiel d'oxydation du bismuth (V)
E_{rBi}	potentiel de réduction du bismuth (V)
E_{red}	potentiel de réduction pour la formation d'un revêtement de Bi lors d'une électrodéposition par chronoampérométrie ou d'une technique pulsée (V)
HP	hauteur de pulse pour la formation d'un revêtement en Bi lors d'une technique d'électrodéposition pulsée (V)

Abréviations	Significations
k	kilo
M	masse molaire (g mol^{-1})
MEB	microscope électronique à balayage
N	numéro atomique
Ox	oxydant
PCI	plasma à couplage inductif
PEH	plan externe d'Helmholtz
pH	potentiel hydrogène
PIH	plan interne d'Helmholtz
R	réducteur
<i>Red</i>	réducteur
Redox	condition d'oxydoréduction
SM	spectrométrie de masse
t_{ox}	Temps d'oxydation pour la formation d'un revêtement en Bi lors d'une technique d'électrodéposition pulsée (s)
t_{red}	Temps de réduction pour la formation d'un revêtement en Bi lors d'une technique d'électrodéposition pulsée (s)

LISTE DES ÉLÉMENTS LES PLUS UTILISÉS

Cette liste contient des informations sommaires sur les cinq principaux éléments utilisés dans ce mémoire. D'autres éléments ou molécules sont utilisés, mais ne présentent pas un intérêt suffisant pour être cités dans cette liste.

Élément	M (g mol ⁻¹)	N	Équation de réduction	E _{red} (V vs ESH)	Isotope	Abondance relative (%)	Symbole
Bismuth	208,98	83	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	0,31	²⁰⁹ Bi	100	Bi
Cadmium	112,41	48	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0,40	¹¹⁰ Cd	12.49	Cd
					¹¹¹ Cd	12.80	
					¹¹² Cd	24.13	
					¹¹³ Cd	12.22	
					¹¹⁴ Cd	28.73	
Manganèse	54,938	25	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1,19	⁵⁵ Mn	100	Mn
			$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1,56			
Or	196,97	79	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1,50	¹⁹⁷ Au	100	Au
Plomb	207,2	82	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13	²⁰⁴ Pb	1.4	Pb
					²⁰⁶ Pb	24.1	
					²⁰⁷ Pb	22.1	
					²⁰⁸ Pb	52.4	

Chapitre 1.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les cycles biogéochimiques des métaux dans un environnement sédimentaire marin

Un environnement sédimentaire marin est un ensemble d'équilibres fragiles entre des systèmes biologiques, chimiques et physiques. Cependant, ces équilibres peuvent être modifiés par l'activité anthropique. L'apport en métaux traces est une des contaminations les plus fréquentes (Allen, 1995). Les métaux traces ne se dégradent pas, ils tendent à s'accumuler (Diefenbacher P., 2009) et par conséquent, ils sont considérés comme des polluants conservatifs (Clark, 2002). Mais, seule la fraction biodisponible des métaux traces représente un potentiel de toxicité (Capodaglio et al., 1990). La fraction biodisponible dans un environnement sédimentaire marin est principalement gouvernée par les conditions d'oxydoréduction (Allen, 1995; Lee et al., 2000). En effet, les conditions d'oxydoréduction influencent directement la spéciation des métaux, et par conséquent leurs formes dissoutes ou particulaires (Capodaglio et al., 1990; Richard et al., 2007). Donc, le sédiment peut accumuler ou émettre une quantité de métaux traces en fonction des conditions d'oxydoréduction du milieu. Le comportement du sédiment s'observe sur la direction des flux entre les interfaces eau-sédiment et oxic-suboxique-anoxique. Donc, lors d'une pollution ou d'une surveillance en métaux traces d'un environnement sédimentaire, les profils des métaux traces ainsi que les espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction du sédiment doivent être déterminés pour en déduire les

flux aux interfaces eau-sédiment et oxiqne-suboxiqne-anoxiqne, et donc d'en déduire le comportement du sédiment à accumuler ou à émettre des métaux traces.

1.1. LES METAUX TRACES DANS UN ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE MARIN

Dans un environnement sédimentaire marin, les métaux traces sont sujet à de nombreuses réactions, comme des phénomènes de sorption/désorption, précipitation/dissolution, complexation/décomplexation. Ces phénomènes sont directement liés à la spéciation des métaux traces présents en équilibre dans le milieu. Dans un environnement sédimentaire marin, le potentiel d'oxydation est le paramètre physicochimique dominant la spéciation des métaux traces (Allen, 1995; Lee et al., 2000; Saulnier et Mucci, 2000; Du Laing et al., 2009). Ainsi, les conditions d'oxydoréduction sont considérées depuis longtemps comme le facteur contrôlant la dispersion des polluants métalliques dans un environnement sédimentaire marin (Chuan et al., 1996; Guo et al., 1997).

1.1.1. Conditions d'oxydoréduction, diagénèse précoce

Les conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire sont liées à la dégradation de la matière organique par un facteur bactérien (Schulz et Zabel, 2006). La matière organique est dégradée lors d'une suite réactionnelle utilisant différents accepteurs d'électrons. La suite des réactions de dégradation de la matière organique se déroule selon un ordre précis dicté par l'énergie libre de Gibbs (figure 1). L'utilisation de l'oxygène dissous est la première étape de dégradation de la matière organique. Puis, lorsque la

concentration en oxygène dissous tend vers zéro, l'azote dans les nitrates, le manganèse dans les oxydes de manganèse, le fer dans les oxydes de fer et le soufre dans les sulfates sont successivement utilisés comme accepteurs d'électrons. Lorsque le sédiment présente des concentrations supérieures à 2 mg L^{-1} en oxygène dissous, le sédiment est dit oxic. Lorsque le sédiment contient une valeur en oxygène inférieure à 2 mg L^{-1} , le sédiment est dit suboxique. Puis lorsque le sédiment est exempt d'oxygène dissous et que la sulfatoréduction débute, le sédiment est dit anoxique (figure 2). Cette structure à couches a été très souvent décrite comme un état stationnaire (Deflandre et al., 2002). Mais à une échelle annuelle, cette structure ne peut être considérée comme telle. En effet, la quantité de matière organique apportée, la vitesse de sédimentation et l'activité biologique peuvent être à l'origine de la variation du système de la diagénèse précoce dans le temps (Deflandre et al., 2002; Sundby, 2006). Dans cette structure en couches, les éléments mis en jeu sont présents sous deux phases : la phase dissoute et la phase particulaire. La figure 2 met en valeur les profils théoriques des espèces chimiques dissoutes liés aux conditions d'oxydoréduction. Les éléments de la phase particulaire sont les oxydes de fer, les oxydes de manganèse, les acides volatils sulfidiques (ASV), la pyrite (FeS_2) et les formes automorphes et cristallines du FeS . Cette phase particulaire interagit avec les métaux traces et va influencer leur spéciation et leur biodisponibilité. Donc, les différentes conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin sont caractérisées par différentes espèces chimiques dissoutes et particulaires en équilibre.

Réactions	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)
Respiration oxygène $[\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-479
Dénitrification $5[\text{CH}_2\text{O}] + 4\text{NO}_3^- \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-453
Réduction du Mn(IV) $[\text{CH}_2\text{O}] + 3\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	-349
Réduction du Fe(III) $[\text{CH}_2\text{O}] + 7\text{CO}_2 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 8\text{HCO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-114
Réduction des sulfates $2[\text{CH}_2\text{O}] + 7\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	-77
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-152
$4\text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	-41
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	
Production de méthane $4\text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-136
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-28

Figure 1: Réactions d'oxydoréduction et énergies libres de Gibbs associées liées à la dégradation de la matière organique par un biais bactérien dans un environnement sédimentaire marin (Schulz et Zabel, 2006).

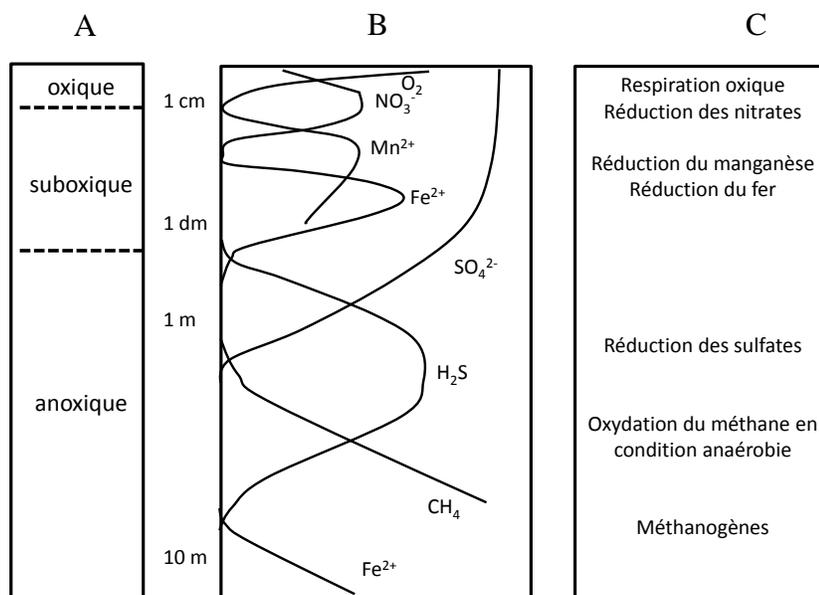


Figure 2: Représentation (A) de la zone oxygène, suboxygène et anoxygène, (B) des différents profils théoriques des espèces chimiques dissoutes dans les eaux poreuses liées aux conditions d'oxydoréduction et (C) énumération des noms des différentes réactions liées à la dégradation de la matière organique dans un environnement sédimentaire marin (Schulz et Zabel, 2006).

1.1.2. La spéciation des métaux traces

Précédemment, les conditions d'oxydoréduction ont été décrites comme le paramètre dominant la spéciation chimique des métaux traces. La spéciation chimique désigne l'ensemble des espèces chimiques en équilibre dans un milieu (Richard et al., 2007). La spéciation des métaux traces est décrite dans chacune des zones du sédiment : oxic, suboxique et anoxique.

En condition oxic, les métaux traces (Cd, Pb, Cu, Zn, Hg, ...) se complexent avec des anions solubles comme Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- ou se sorbent avec des ligands organiques (Hamelink et al., 1994). Néanmoins, ces phénomènes de complexation et de sorption sont spécifiques et varient en fonction des métaux mis en jeu (Simpson, 1981). Par exemple, le cadmium forme préférentiellement des complexes avec les ions chlorures. La figure 3A illustre les trois formes majoritaires du cadmium dans le milieu marin, qui sont $:\text{CdCl}^+$, CdCl_2 et CdCl_3^- (Simpson, 1981; Parchaïkin et Radaev, 2004; Weggler et al., 2004). Par contre, le Pb^{2+} à pH 8,2, se complexe préférentiellement avec les CO_3^{2-} , puis avec les ions Cl^- . La figure 3B illustre les deux formes majoritaires qui sont le PbCO_3^0 et le PbCl^+ (Zirino et Yamamoto, 1972). Par contre, Zirino et Yamamoto (Zirino et Yamamoto, 1972) n'ont pas pris en compte l'influence de la sorption des ligands organiques dans le modèle utilisé pour construire les figures 3A et 3B. Néanmoins, une quantité négligeable du cadmium va s'affilier aux ligands organiques. Le cadmium a une plus grande affinité avec les ions chlorures qu'avec des ligands organiques, ce qui lui confère une grande biodisponibilité (Simpson, 1981; Bingham et al., 1984; Wells et al., 1998; Weggler et al.,

2004). Par contre, le plomb à l'inverse du cadmium, a une plus grande affinité avec les ligands organiques (Capodaglio et al., 1990). Donc, la présence de ligands organiques influence les proportions des espèces chimiques majoritaires du plomb (Pytkowicz, 1983; Parchaikin et Radaev, 2004). Donc, en conditions oxydées, les métaux traces en fonction de leur affinité sont dissouts ou associés à des ligands organiques. Par conséquent, les métaux traces en milieu oxydant sont biodisponibles, mais à des degrés différents. Lorsqu'un métal est associé à un ligand organique, le degré de biodisponibilité est fonction de la facilité de dégradation du ligand.

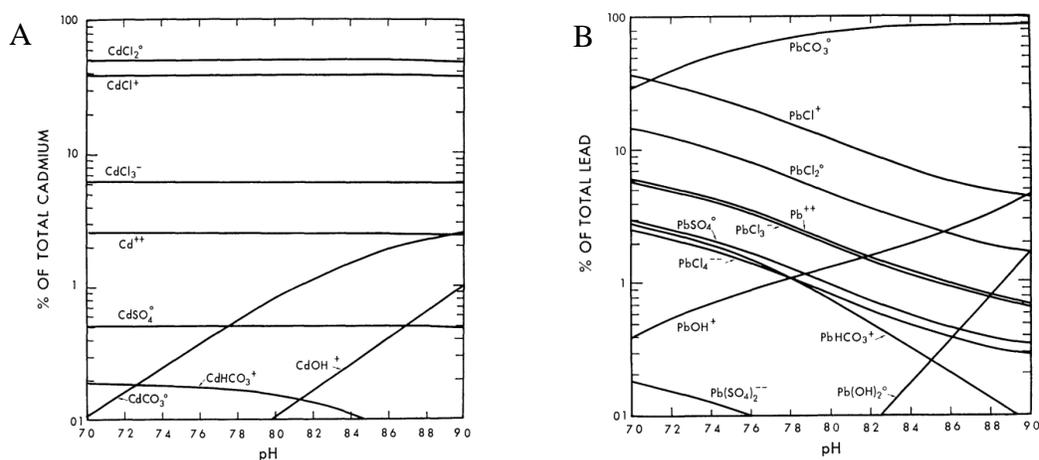


Figure 3: Modèles de la distribution des différentes espèces chimiques (A) du cadmium et du (B) plomb en fonction du pH dans une eau de mer à 25 °C sous 1 atm (Zirino et Yamamoto, 1972).

En milieu suboxydant et anoxique, les oxydes de manganèse, les oxydes de fer, les acides volatils sulfidiques (ASV), la pyrite (FeS_2) et les formes automorphes et cristallines du FeS , ont une grande affinité avec une large variété de métaux (Cd , Pb , Cu , Zn , Hg , ...) (Lee et al., 2000; Billon et al., 2001a). Ces composés sulfurés, par précipitation ou sorption, jouent un rôle sur la spéciation des métaux traces, en diminuant leur phase dissoute et en

augmentant leur phase particulaire (Morse et Luther II, 1999; Saulnier et Mucci, 2000; Sundby, 2006). Par conséquent, les composés en équilibre en conditions anoxiques contrôlent la mobilité et le potentiel de toxicité des métaux traces (Saulnier et Mucci, 2000; Billon et al., 2001a; Caetano et al., 2003). Donc, en conditions anoxiques, les métaux traces sont moins biodisponibles, le sédiment est par conséquent un puits de métaux traces (Billon et al., 2001a; Caetano et al., 2003). La matière organique non dégradée, les argiles, ainsi que les carbonates, ont un rôle similaire sur la mobilité des métaux traces (Tessier et al., 1979; Petersen et al., 1997; Saulnier et Mucci, 2000; Du Laing et al., 2009).

1.1.3. Phénomènes de puits et de source d'un sédiment marin en fonction des conditions d'oxydoréduction du milieu

En condition oxiq, les métaux traces sont principalement sous une forme dissoute, ce qui leur confère une grande biodisponibilité. Par contre, en conditions suboxiq et anoxiq, les métaux traces sont principalement associés à la phase particulaire. Les métaux traces sont donc peu disponibles pour le vivant (Saulnier et Mucci, 2000; Billon et al., 2001b; Caetano et al., 2003; Sundby, 2006). Si la colonne d'eau est contaminée en métaux traces, le milieu va tendre à s'équilibrer en formant un flux de la colonne d'eau vers les couches suboxiques et anoxiques du sédiment (flux du plus concentré vers le moins concentré). Mais, si un sédiment réduit redevient oxygéné (remise en suspension, forte marée, glissement, bioturbation, variation de la productivité), une importante émission de métaux traces peut être observée (Petersen et al., 1997; Saulnier et Mucci, 2000; Billon et al., 2001a; Baudrimont et al., 2005). Les flux s'inverseront du sédiment vers la colonne

d'eau, pouvant être à l'origine d'une pollution métallique importante (Billon et al., 2001a; Caetano et al., 2003). Donc, le sédiment suboxique et anoxique comporte un potentiel de toxicité important (O'Connor et Paul, 2000).

Le fjord du Saguenay (Québec, Canada) est un exemple de la contamination de la colonne d'eau par la remise en suspension du sédiment suboxique et anoxique (Ridgway et Price, 1987; Saulnier et Mucci, 2000). Le fjord du Saguenay a été sujet à de fortes contaminations en différents métaux traces (Hg, Pb, Zn, Cu) de 1930 à 1970 (Moreau et al., 2006). Ce fort apport en métaux traces résulte en une concentration importante en métaux traces dans les sédiments. Les dragages, les glissements de terrain et la bioturbation sont les causes principales de la remobilisation des métaux traces du sédiment suboxique et anoxique (Allan, 1990; Mucci et al., 2000). Il a été démontré que cette remobilisation met à disposition les contaminants métalliques pour les organismes vivants comme pour par exemple pour la clam *Mya arenaria* (Gagné et al., 2002).

Mais, la plupart des métaux (Pb, Cu, Zn, Hg, ...) lors d'une réoxygénation vont réagir quelques heures après avec les oxydes de fer, les oxydes de manganèse, la matière organique, les argiles et les carbonates (Caetano et al., 2003; Sundby, 2006). Néanmoins, certains métaux traces restent biodisponibles après un épisode d'oxygénation. Le cadmium a ce comportement singulier dû à sa grande affinité à former des complexes avec les ions chlorures, ce qui lui confère une grande biodisponibilité (Blust et al., 1992; Caetano et al., 2003; Weggler et al., 2004). Il est considéré comme le métal le plus mobile et le plus

biodisponible lors d'une oxygénation du sédiment (Petersen et al., 1997; Caetano et al., 2003; Du Laing et al., 2009).

L'étang de Thau (France) est un très bon exemple d'émission de Cd dans la colonne d'eau. L'étang de Thau est caractérisé par son intensive production aquacole ainsi que sa forte anthropisation (Metzger et al., 2007a; Kawakami et al., 2008). Après avoir observé de fortes contaminations en Cd dans les organismes, la « directive européenne sur l'eau » a mis en place une restriction sévère sur l'émission industrielle dans cette zone (Kawakami et al., 2008). Malgré cette restriction, les concentrations en Cd n'ont pas diminué (Kawakami et al., 2008). Après plusieurs études, les fortes concentrations dans les eaux ainsi que dans les organismes ont été corrélées avec les émissions de Cd du sédiment vers la colonne d'eau (Rigollet et al., 2004; Metzger et al., 2007b; Rabouille et al., 2007). Cette émission est liée aux fluctuations saisonnières des apports en matière organique (fèces principalement), la profondeur de la couche oxique varie temporellement avec l'apport en matière organique (fort apport = forte consommation de l'oxygène = faible épaisseur de la couche oxique / faible apport = faible consommation de l'oxygène = grande épaisseur de la couche oxique = oxygénation des sédiments ultérieurement réduits) (Rigollet et al., 2004; Kawakami et al., 2008). Par conséquent, en période estivale, là où la production est à son maximum, le sédiment accumule les métaux traces. Par contre, en période hivernale, le sédiment émet les métaux traces contenus dans les sédiments réduits oxygénés au cours de cette période.

En prenant exemple sur les deux cas de figure cités ci-dessus (le fjord du Saguenay et l'étang de Thau), l'évaluation de la remobilisation de métaux traces aux interfaces eau-

sédiment et oxiq-ue-suboxiq-ue-anoxiq-ue s'opère sur une épaisseur de l'ordre du centimètre. Cette épaisseur va être fonction de la profondeur de la couche oxiq-ue. Pour l'étude des flux des métaux traces aux interfaces eau-sédiment et oxiq-ue-suboxiq-ue-anoxiq-ue, il est impératif d'avoir une méthode dotée d'une résolution fine qui détermine les métaux traces dissouts dans les eaux porales et les espèces chimiques liées aux cycles d'oxydoréduction du sédiment.

1.1.4. La biodisponibilité, la toxicité, les sources et les isotopes des métaux traces

La fraction biodisponible des métaux traces représente la fraction toxique pour les espèces vivant dans un environnement contaminé. Toutefois, la concentration influence le degré de toxicité. Certains métaux traces, comme le cadmium, à de faibles concentrations sont essentiels à la vie des organismes (Sigg et al., 2000). Dans un milieu limitant en zinc, le cadmium joue un rôle essentiel dans la respiration photosynthétique (Lane et Morel, 2000). Il comporte une forte corrélation avec les phosphates et les nitrates (De Baar et al., 1994; Elderfield et Rickaby, 2000; Lane et Morel, 2000; Morel et Price, 2003). Mais, si les concentrations en cadmium ne sont plus à l'état de trace, même si le milieu est limitant en zinc, le cadmium jouera un rôle de métal toxique.

Une toxicité est assimilée lorsqu'une substance assimilée a pour effet de perturber le métabolisme des êtres vivants, provoquant des troubles physiologiques pouvant aller jusqu'à la mort des individus exposés. Pour évaluer la toxicité d'un sédiment, des espèces témoins peuvent être utilisées. Lorsqu'un organisme est en contact avec une pollution métallique, l'organisme assimile les métaux traces. S'ils n'ont pas une capacité d'excrétion,

ils vont les bioaccumuler. Les organismes bioaccumulateurs apportent à leurs prédateurs une charge importante de contaminants par le biais du transfert trophique. Et si ce même prédateur bioaccumule les métaux, une bioamplification aura lieu des proies aux prédateurs (Clark, 2002). Malheureusement, les apports en métaux traces dans le milieu marin sont principalement causés par les activités anthropiques (Hamelink et al., 1994). Néanmoins, les apports naturels compliquent l'étude des pollutions métalliques dans l'environnement (Clark, 2002). Les entrées de métaux traces dans le milieu marin se font selon plusieurs voies, qui sont les rivières (zones urbaines, industries, extractions de minerais, composition des sols érodés du bassin versant (Sigg et al., 2000)), les apports atmosphériques (combustion des combustibles fossiles (Sigg et al., 2000)), le relargage de boues draguées et la décharge industrielle dans le milieu marin (Clark, 2002).

Dans un environnement en équilibre, les métaux sont caractérisés par des proportions isotopiques issues de processus biologiques (assimilation par des organismes), chimiques (complexation, précipitation) et physiques (évaporation diffusion) (Weiss et al., 2008). Dans le cadre d'une pollution métallique, la composition isotopique du métal s'ajoute aux valeurs isotopiques du milieu récepteur (Munksgaard et al., 1998; Komarek et al., 2008). Par conséquent, chaque source de pollution comporte une valeur isotopique propre à elle, liée à la nature des processus mis en jeu lors du fractionnement (industrie métallurgique, manufacture, combustion de matériaux fossiles) (Komarek et al., 2008). Par conséquent, l'étude des ratios isotopiques s'avère être un excellent outil pour la compréhension des interactions entre un métal et son milieu lors de l'étude d'un environnement (Labonne et al., 2001). Les ratios isotopiques du Pb sont très utilisés pour distinguer les différentes

sources d'émissions du Pb dans les sédiments (Croudace, 1995; Gobeil et al., 2001), dans les eaux naturelles (Gobeil et al., 2005), dans les aérosols (Gallon et al., 2005) et dans le sang humain (Weiss et al., 2008). Les applications des ratios isotopiques du plomb sont locales et globales (Komarek et al., 2008). Les trois isotopes stables majoritaires du plomb dans l'environnement sont : le ^{206}Pb (24 %), le ^{207}Pb (23 %) et le ^{208}Pb (52 %) (Komarek et al., 2008). Ces isotopes radiogéniques descendent respectivement des séries radioactives de l' ^{238}U , de l' ^{235}U et du ^{232}Th (Munksgaard et al., 1998). $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ sont les ratios isotopiques les plus utilisés dans les études environnementales (Munksgaard et al., 1998; Tommasini et al., 2000; Labonne et al., 2001; Ettler et al., 2006). Comme exemple, Komarek et collaborateurs (Komarek et al., 2008) ont représenté (figure 4) les différentes valeurs des ratios isotopiques du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et du $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ pour différents composés comportant des atomes de plomb. Ainsi, l'origine géographique des composés peut être déterminée en fonction de la valeur de leur ratio isotopique.

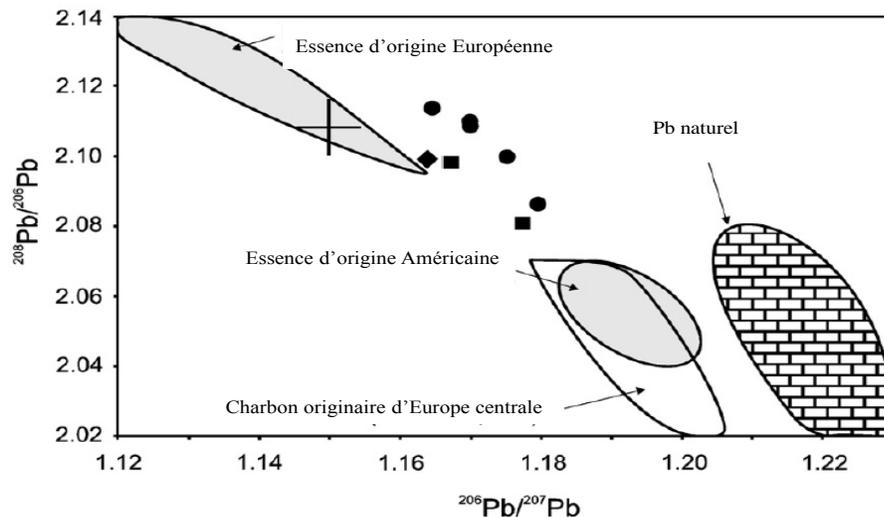


Figure 4: Représentation des différentes valeurs des ratios isotopiques du plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) pour des composés d'origines différentes, ● : minerais de Pb de Russie, ■ : résidu métallurgique de la République Tchèque et + : cendre issue de la combustion de boue de station d'épuration municipale de France (Komarek et al., 2008).

1.2. LES METHODES D'ANALYSE DES METAUX TRACES ET DES ESPECES CHIMIQUES DISSOUTES LIEES AUX CONDITIONS D'OXYDOREDUCTION DANS UN ENVIRONNEMENT SEDIMENTAIRE MARIN

Les flux à travers les interfaces eau-sédiment et oxygène-suboxygène-anoxique sont évalués d'après les profils en métaux traces dissous. Une méthode adaptée pour l'élaboration des profils doit être dotée d'une bonne résolution spatiale, d'un temps d'analyse court et de conditions analytiques simples. De plus, pour diminuer les artefacts liés aux prélèvements et aux traitements de l'échantillon, la méthode utilisée devrait être une technique *in situ* (Buffle et Horvai, 2000). L'utilisation d'une technique *in situ* permet de déterminer des concentrations en temps réels, et donc de faire des études temporelles. Précédemment, les conditions d'oxydoréduction du milieu ont été décrites comme le paramètre dictant la biodisponibilité des métaux traces. Donc, une méthode qui détermine

la concentration en métaux traces et la concentration des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction s'appliqueraient très bien aux études des flux aux interfaces eau-sédiment et oxic-suboxico-anoxico.

Actuellement, plusieurs techniques analytiques sont utilisées pour déterminer la concentration des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction dans l'interface eau-sédiment et oxic-suboxico-anoxico. Le tableau 1 décrit succinctement ces méthodes. En général, les méthodes utilisées ont des temps d'analyse longs et des conditions expérimentales compliquées (travail sous atmosphère inerte). De plus, ces méthodes déterminent seulement les métaux traces disponibles ou les espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction du milieu. Mais aussi, certaines techniques sont spécifiques, elles déterminent seulement un élément.

La méthode élaborée dans cette étude est l'association entre une technique électrochimique (chronoampérométrie) et une technique spectrométrique (SM-PCI). Le concept de la méthode se base sur la réduction des métaux présents dans le milieu d'étude sur la surface de l'électrode élaborée. Puis, après l'électrodéposition par chronoampérométrie, le fil d'or (l'électrode élaborée) est sorti du milieu d'étude pour être échantillonné par AL et dosé par SM-PCI. L'avantage de l'utilisation d'une chronoampérométrie et d'un échantillonnage par AL, permet à la méthode élaborée d'être une technique *in situ* comportant des temps d'analyse courts (élaboration d'un profil en une demi-journée), avec des conditions expérimentales simples et une excellente résolution des profils des métaux réduits sur la surface du fil d'or (de l'ordre du micromètre). De plus,

l'association d'une chronoampérométrie et du système AL SM-PCI permet de déterminer les profils d'une large gamme de métaux traces (Cd, Pb, Hg, Ag, Cu...) et de déterminer les espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin. De plus, l'utilisation d'un spectromètre de masse (SM) permet de déterminer les ratios isotopiques des métaux réduits à la surface de l'électrode élaborée. Au premier abord, la méthode présente des caractéristiques analytiques satisfaisantes pour être développée pour l'analyse des métaux traces et la détermination des conditions d'oxydoréduction utilisant la détermination des espèces chimiques dissoutes en équilibre avec ces conditions dans un environnement sédimentaire marin.

Temps d'analyse pour un profil	Dosage des métaux lourds	Conditions d'oxydoréduction	Dosage des métaux en phases dissoutes	Méthodes
2 – 3 jours	Oui	Non	Oui	Techniques potentiométriques
De quelques jours à quelques mois	Oui	Oui	Oui	Techniques par gradient de diffusion
3 – 4 jours	Oui	Oui	Oui	Extractions séquentielles
1 jour	Non	Oui	Oui	Microélectrodes sélectives
2 - 3 jours	Oui	Oui	Oui	Dosages dans les eaux porales (ICP-AES, AAS, ICP-MS, GC)
2 – 3 jours	Non	Oui	Oui	Microélectrodes

Références	Exemples de limites de détections	Inconvénients	Résolutions spatiales (cm)	Méthode destructive	Conditions expérimentales
(Pongratz et Heumann, 1996; Bonfil et al., 1999; Herzog et Arrigan, 2005; Omanovic, 2006; Stankovic et al., 2007; Nicolau et al., 2008)	Cd ²⁺ : 0.1 µg.g ⁻¹ Pb ²⁺ : 0.1 µg.g ⁻¹	Redissolution partielle	0,5	Oui	Atmosphère inerte
(Zhang et al., 1995; Harper et al., 1998; Shuttleworth et al., 1999; Harper et al., 2000; Fones et al., 2001; Zhang et al., 2002; Scally et al., 2003; Tusseau-Vuillemin et al., 2003)	Cd ²⁺ : 0.1 ng.l ⁻¹ Pb ²⁺ : 6 ng.l ⁻¹ Mn ²⁺ : 44 ng.l ⁻¹	Interaction avec le gel	0,5	Non	Mesure <i>in situ</i>
(Tessier et al., 1979; Tessier et Campbell, 1987; Besser et al., 2008; Canirio et al., 2009)	Cd ²⁺ : 0.02 µg.g ⁻¹ Pb ²⁺ : 0.02 µg.g ⁻¹ Mn ²⁺ : 3 Fe ²⁺ : 3		0,5	Oui	Atmosphère inerte
(Taillefert et al., 2000)	Cd ²⁺ : 0.1 µg.l ⁻¹ Pb ²⁺ : 0.1 µg.l ⁻¹	Dosage d'un seul élément	0,005	Non	Mesure <i>in situ</i>
Ex: ICP-MS utilisé pour les analyses de ce mémoire					
(Bruland et al., 1985; Bufflap et Allen, 1995; Colbert et al., 2001; Caetano et al., 2007)	Cd ²⁺ : 0.1 ng.l ⁻¹ Pb ²⁺ : 0.3 ng.l ⁻¹ Mn ²⁺ : 12 ng.l ⁻¹ Fe ²⁺ : 5 ng.l ⁻¹		0,5	Oui	Atmosphère inerte
(Luther II et al., 1998; Luther II et al., 1999; Morse et Luther II, 1999; Dollhopf et al., 2000; Luther II et al., 2001; Glazer et al., 2006; Waite et al., 2006a; Ma et al., 2007; Druschel et al., 2008; Luther II et al., 2008; Ma et al., 2008; Mullaugh et al., 2008)	Cd ²⁺ : 0.1 µg.l ⁻¹ Pb ²⁺ : 0.1 µg.l ⁻¹ Mn ²⁺ : 5 µg.l ⁻¹ Fe ²⁺ : 10 µg.l ⁻¹	Formation d'amalgame	0,005	Non	Mesure <i>in situ</i>

Tableau 1: Description des différentes caractéristiques des méthodes utilisées pour la détermination des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin.

1.3. OBJECTIFS

L'objectif général de ce mémoire est axé sur le développement d'une nouvelle méthode d'analyse ainsi que d'un nouvel outil (électrode de travail) pour le dosage *in situ* des métaux traces électrodéposables et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement marin sédimentaire incluant l'interface eau-sédiment. Deux objectifs spécifiques sont traités :

Le premier objectif est de développer et optimiser un revêtement de bismuth sur la surface de l'électrode de travail (nouvel outil). Dans ce premier objectif, les caractéristiques électrochimiques de l'outil élaboré sont étudiées.

Le deuxième objectif spécifique porte sur l'application de la méthode élaborée dans un environnement sédimentaire marin contrôlé (microcosme). Tout d'abord, un profil des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction (Mn et Fe) déterminé par la méthode élaborée est comparé à un profil déterminé par une méthode éprouvée (technique des microélectrodes d'or). Par la suite, le milieu d'étude est contaminé avec différents métaux traces (Cd, Pb, Hg, Ag et Cu), permettant l'application de la méthode élaborée sur le comportement des métaux traces lors d'une pollution ponctuelle (élaboration de profils). Puis, la méthode élaborée est appliquée sur l'étude des ratios isotopiques.

Chapitre 2.

PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISÉES

Le principe de la méthode utilisée est basé sur une électrode de travail d'or recouverte d'un film de bismuth. Ensuite, l'outil élaboré est introduit verticalement dans le sédiment. Puis, un potentiel négatif est imposé sur l'électrode de travail réduisant les métaux contenus dans le milieu étudié. Après la chronoampérométrie, les métaux réduits à la surface de l'électrode sont échantillonnés par ablation laser (AL), et quantifiés par spectrométrie de masse avec un plasma à couplage inductif (SM-PCI). L'objectif de ce mémoire de maîtrise est de développer un nouvel outil (l'électrode de travail) et une nouvelle méthode d'analyse des métaux traces et des espèces liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin.

La méthode élaborée dans ce mémoire associe des techniques électrochimiques et une technique spectrométrique (AL SM-PCI) scindant ce chapitre en deux parties. Dans la première partie, quelques notions électrochimiques sont décrites, permettant de comprendre l'importance du comportement électrochimique de l'électrode développée sur l'ensemble de la méthode élaborée. Puis, le principe des deux techniques électrochimiques utilisées pour la formation du revêtement de bismuth, ainsi que le principe de la méthode électrochimique utilisée pour la réduction des métaux sont détaillés. Dans la deuxième partie, le principe d'AL et du SM-PCI sont décrits, ainsi que les phénomènes de fractionnements liés à l'ablation de l'échantillon et les enjeux de calibration liés à l'utilisation du système AL SM-PCI.

2.1. LES PRINCIPES ET LES TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

2.1.1. Quelques notions d'électrochimie

D'après B. Trémillon et G. Durand (Trémillon et Durand, 2009), les méthodes électrochimiques mettent en jeu deux grands phénomènes : les phénomènes capacitifs et les phénomènes faradiques. Les phénomènes capacitifs englobent tous les phénomènes ayant lieu lorsqu'une électrode est en contact avec un électrolyte et que des charges électriques s'accumulent à sa surface. Par contre, les processus faradiques sont les phénomènes liés aux réactions d'oxydoréduction des espèces électroactives contenues dans l'électrolyte lorsqu'une électrode est polarisée (imposition d'un potentiel).

2.1.1.1. Les phénomènes capacitifs

Les processus capacitifs sont associés à la structure nommée « double couche électrique » (Bard et Faulkner, 2001). Le système de double couche électrique est le comportement électrique de l'interface électrode/électrolyte, où se produit une accumulation de charge de part et d'autre de l'interface, à la manière d'un condensateur chargé (Bard et Faulkner, 2001; Trémillon et Durand, 2009). Cette structure se met en place très rapidement. Les figures 5A et 5B représentent schématiquement cette structure en deux couches. La couche en contact avec la surface de l'électrode est nommée « couche interne, couche compacte, couche de Helmholtz ou couche de Stern ». Elle contient les molécules du solvant et les molécules ou ions dits « spécifiquement adsorbés ». Le lieu des centres électriques des ions spécifiquement adsorbés est « le plan interne de Helmholtz » (PIH) (Hocevar et al., 2002). Ensuite, la deuxième couche est dite « couche

diffuse », où se situent les ions dits « non spécifiquement adsorbés » (Bard et Faulkner, 2001; Trémillion et Durand, 2009). Cette couche se termine dans la solution. Ces deux couches sont séparées par le second plan nommé « plan externe d’Helmholtz » (PEH). Il représente le centre des ions solvatés les plus proches de l’électrode.

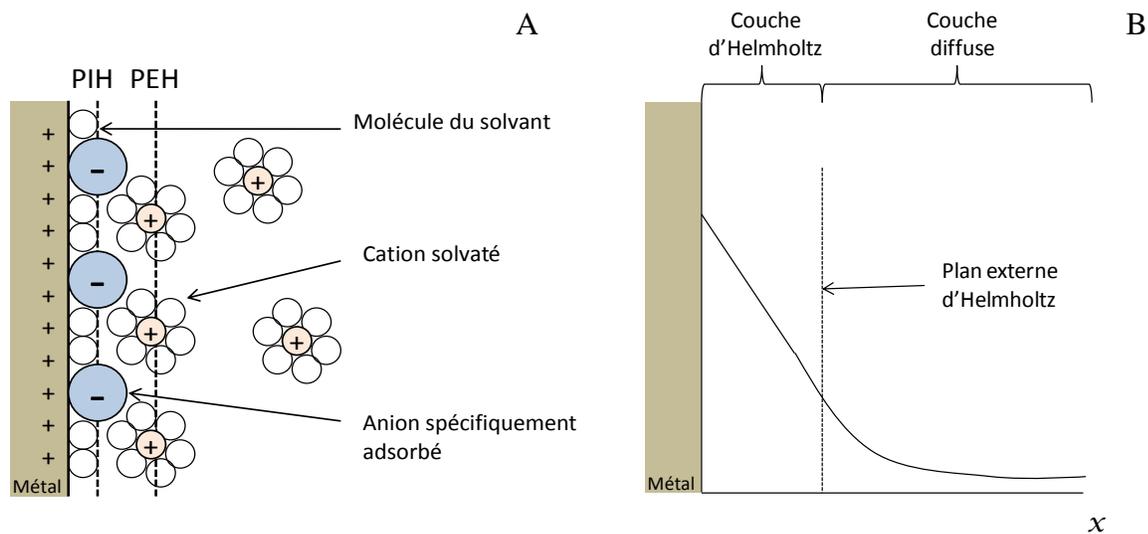
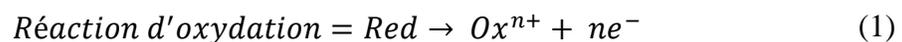
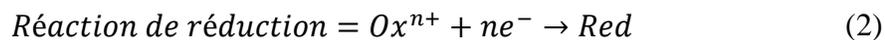


Figure 5: (A) Modèle théorique du système de double couche électrique à l'interface électrode/électrolyte et (B) profil de potentiel au travers du système de double couche électrique en fonction de la distance de l'électrode (x).

2.1.1.2. Les phénomènes faradiques

Les processus faradiques sont liés aux réactions d'oxydoréduction des « espèces électroactives » présentes dans la solution lors de la polarisation de l'électrode. Une réaction d'oxydoréduction comporte deux demi-réactions : l'oxydation et la réduction. L'équation 1 présente une oxydation, l'équation 2 montre une réduction. Une demi-réaction ne peut se produire seule, ainsi, s'il y a oxydation, il doit y avoir réduction.





Les processus faradiques sont associés à une couche nommée « couche de diffusion ou couche de Nernst » (figure 6). Cette structure est liée aux transferts des espèces électroactives consommées ou produites lors de la polarisation de l'électrode. La figure 6 représente les profils de concentration d'une espèce électroactive consommée à la surface de l'électrode. Théoriquement, le profil est linéaire jusqu'à la solution, mais en réalité, le profil montre un passage progressif de la couche de diffusion à la solution.

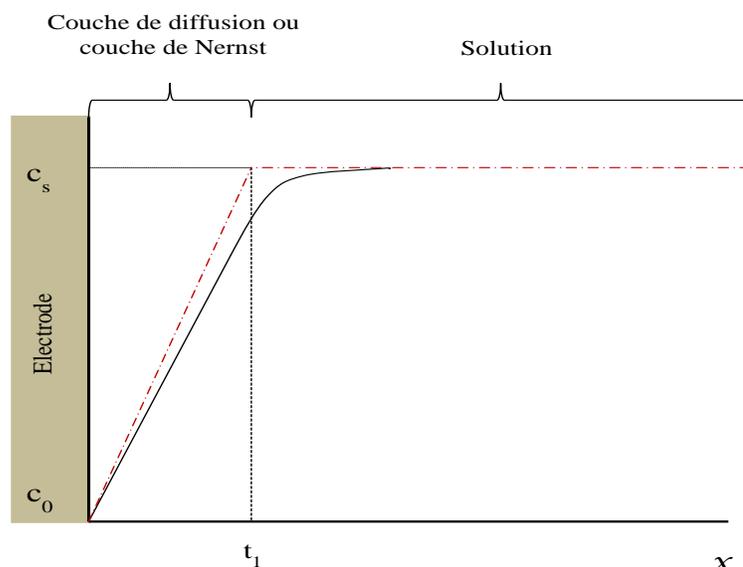


Figure 6: Représentation schématique des profils de concentration théorique (...) et réelle (—) d'une espèce électroactive consommée à un temps t_1 en fonction de la distance de l'électrode (x).

2.1.1.3. Transport de masse et courant total d'une macroélectrode plane

Les espèces électroactives consommées et produites à la surface de l'électrode provoquent respectivement un déficit ou un excès à la surface de l'électrode (figures 7A et

7B). Ainsi, la formation et la consommation d'espèces électroactives initient des flux au travers de la couche de diffusion.

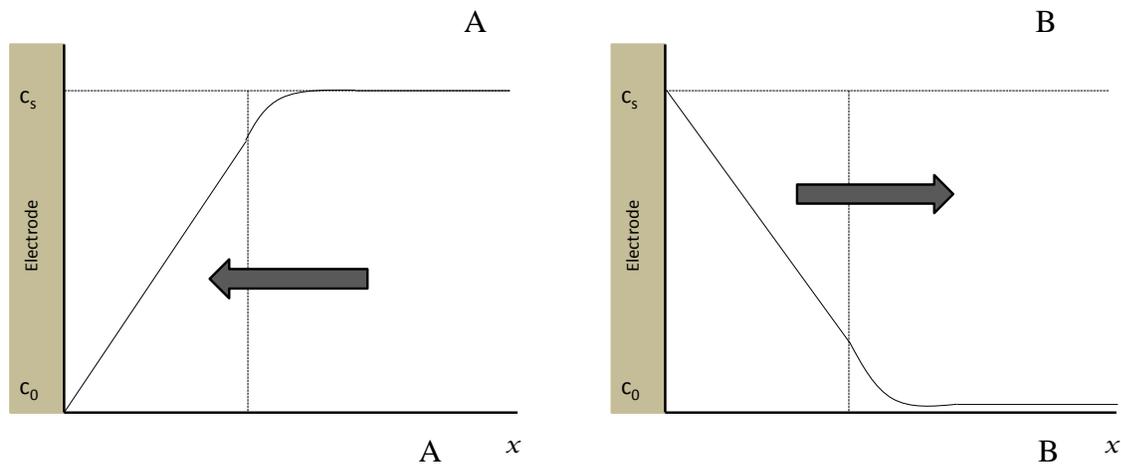


Figure 7: Représentations schématiques (A) du profil des concentrations et du flux d'une espèce consommée (B) et du profil des concentrations et du flux d'une espèce produite à la surface de l'électrode lors de sa polarisation en fonction de la distance de l'électrode (x).

Ces flux sont appelés transport de masse ($J_i(x,t)$). Le transport de masse représente le flux d'une espèce i au point x à un temps t . Celui-ci est exprimé en $\text{mol cm}^2 \text{s}^{-1}$ par la première loi de Fick représentée dans l'équation 3 (Bard et al., 2008). La valeur du flux est fonction de l'ampleur du gradient $\delta(C_i(x,t))/\delta x$. De plus, le transport de masse résultant est proportionnel au coefficient de diffusion (D_i) de l'espèce i mise en jeu lors de la polarisation de l'électrode.

$$-J_i(x,t) = D_i \left[\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right] \quad (3)$$

Lors de la polarisation d'une électrode, la somme du courant faradique (i_f) et du courant capacitif (i_c) résultera en un courant total (i_{total}). Ce courant est exprimé par l'équation 4 (Bard et Faulkner, 2001). Le courant faradique est fonction du nombre d'électrons mis en jeu (n), de l'aire de l'électrode en contact avec la solution (A), du coefficient de diffusion (D_o) et de la concentration (C_o) de l'espèce o mis en jeu dans la réaction faradique. De plus, le courant faradique est inversement proportionnel du temps (t) à la puissance $\frac{1}{2}$.

$$i_{total} = \frac{nFAD_o^{\frac{1}{2}}C_o^*}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + i_c \quad (4)$$

Dans toutes mesures électrochimiques, le courant capacitif (i_c) est considéré comme le bruit de fond (Montenegro et al., 1990). Dans l'équation 5, i_c est fonction de la vitesse de balayage de potentiel (variation du potentiel au cours de l'analyse) et de la capacité de la double couche électrique (C_d), qui elle-même est proportionnelle à l'aire de l'électrode (Galus, 1994).

$$i_c = C_d \frac{dE}{dt} \quad (5)$$

2.1.1.4. Impact de la morphologie de l'électrode sur la couche de diffusion et le transport de masse

Les électrodes utilisées dans les analyses électrochimiques comportent des morphologies variables : plane, cylindrique, sphérique... résultant en différents types de diffusion. La morphologie la plus communément utilisée est une électrode plane. Dans ce

cas de figure, la diffusion est dite linéaire (figure 8A). L'électrode élaborée dans ce mémoire comporte une morphologie cylindrique, donnant lieu à une diffusion cylindrique (figure 8B). i_{total} d'une électrode cylindrique est exprimé par l'équation 6 (Daniele et al., 2008). i_{total} est la somme du courant issu de la diffusion linéaire, cylindrique et du courant capacitif (équation 7). Donc, le paramètre $i_{cylindrique}$ s'ajoute à i_{total} diminuant l'impact du paramètre $i_{capacitif}$.

$$i_{total} = \frac{nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} + \frac{2nFAD_0C_0^*}{r_0 \ln\left(\frac{4D_0l}{r_0^2}\right)} + C_d \frac{dE}{dt} \quad (6)$$

$$i_{total} = i_{linéaire} + i_{cylindrique} + i_{capacitif} \quad (7)$$

Par conséquent, lorsqu'une électrode cylindrique est polarisée, i_{total} est moins influencé par $i_{capacitif}$ que dans les conditions d'une diffusion linéaire. De plus, une électrode cylindrique comporte une plus grande surface d'échange entre la couche de diffusion et la solution augmentant la disponibilité des espèces électroactives consommées à la surface de l'électrode. Cette particularité augmente la capacité du transport de masse vers la surface de l'électrode. Par conséquent, le transport de masse est influencé par les caractéristiques morphométriques de l'électrode.

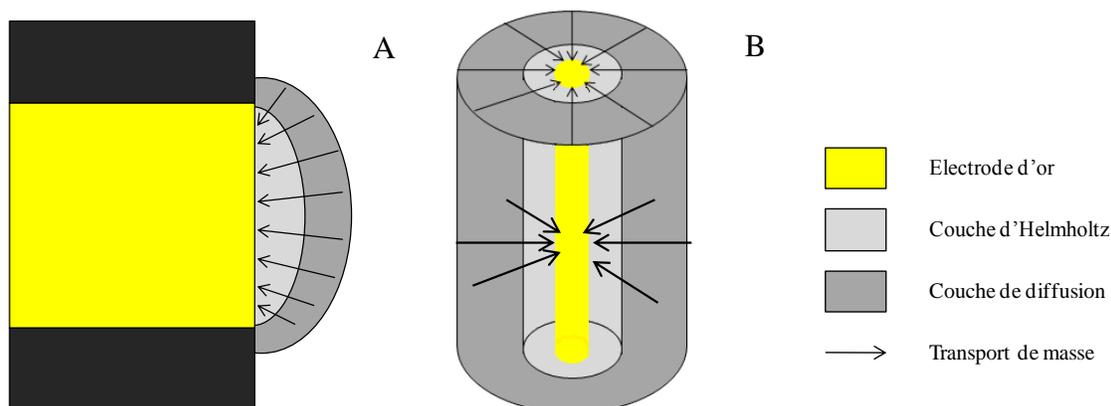


Figure 8: Représentations (A) de la diffusion linéaire lors de la polarisation d'une électrode plane constituée d'or et (B) de la diffusion cylindrique lors de la polarisation d'une électrode d'or cylindrique

2.1.1.5. Définitions d'une microélectrode

D'après Allen J. Bard et ses collaborateurs (Bard et al., 2008), les électrodes se scindent en trois classes de taille. Les macroélectrodes nommées électrodes conventionnelles avec une taille de l'ordre du millimètre au mètre. Les nanoélectrodes avec une taille nanométrique, et les microélectrodes avec une taille comprise entre 25 μm et 1 mm. Mais d'après K. Stulik et ses collaborateurs (Stulik et al., 2000), la définition d'une microélectrode ne fait pas référence qu'à sa taille, mais aussi à ces caractéristiques électrochimiques. La définition opérationnelle recommandée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) est : « une microélectrode est une électrode quelconque dont les caractéristiques de dimension sont, sous les conditions expérimentales données, comparables à celle de l'épaisseur de la couche de diffusion (figure 6). Sous ces conditions, l'électrode atteint un état stationnaire. »

Une électrode est considérée à l'état stationnaire lorsque les variables de la première loi de Fick (équation 3) sont identiques dans le temps. L'équation 8 exprime le flux à l'état

stationnaire d'après la première loi de Fick. Cette relation met en évidence un gradient de diffusion constant dans le temps au travers d'une épaisseur identique de la couche de diffusion (δ_i) et une concentration identique à la surface de l'électrode ($C_i(x=0)$) ainsi que dans la solution (C_i^*).

$$J_i = D_i \frac{C_i^* - C_i(x=0)}{\delta_i} \quad (8)$$

D'après Galus (Galus, 1994), lors d'une mesure par chronoampérométrie (mesure de courant à potentiel contrôlé pendant un temps t), une électrode est considérée comme une microélectrode si les conditions analytiques de l'équation 9 sont rencontrées. Le coefficient de diffusion de l'espèce mise en jeu (D_{ox}) multiplié par la durée de l'analyse (t) à la puissance $\frac{1}{2}$, l'ensemble divisé par le rayon de l'électrode (r_o) doit être inférieur ou égal à 5,64. Ainsi dans ces conditions, l'électrode est considérée comme une microélectrode.

$$5,64 \leq \frac{(D_{ox}t)^{1/2}}{r_o} \quad (9)$$

Revsbech et ses collaborateurs (Revsbech et al., 1980; Revsbech et al., 1983) ont été les précurseurs dans l'utilisation de microélectrode. Cette nouvelle technique analytique a évolué avec la modernisation des systèmes électroniques permettant les mesures de faible courant à l'aide d'amplificateurs (Montenegro et al., 1990; Galus, 1994; Daniele et al., 2008). Les premières applications de microélectrodes se sont faites sur l'étude des mécanismes cellulaires (Wightman, 1981; Wang, 1994) ainsi que l'étude des niches

microbiennes (Jorgensen et al., 1983; Wang, 1994). Puis l'utilisation des microélectrodes s'est étendue aux études des environnements sédimentaires marins. L'utilisation de microélectrode présente plusieurs avantages.

2.1.1.6. Comportement électrochimique d'une microélectrode polarisée

Les notions électrochimiques précédemment décrites s'appliquent à une macroélectrode plane à diffusion linéaire (figure 8A). Durant la polarisation d'une macroélectrode plane, la couche de diffusion évolue dans le temps (figure 9A). Plus le temps de polarisation d'une macroélectrode est important, plus la couche de diffusion se développe dans la solution, et plus le gradient de concentration diminue ($\delta(C_i(x,t))/\delta x$, pour une même valeur de $\delta(C_i(x,t))$ la valeur de δx augmente). Ce qui se témoigne par la décroissance du transport de masse dans le temps (équation 3). La macroélectrode ne peut atteindre rapidement un état stationnaire. Par conséquent, le flux de l'espèce électroactive consommée à la surface de l'électrode est limité par la couche de diffusion. Par contre, une microélectrode a un transport de masse qui atteint très rapidement un état stationnaire. L'épaisseur de la couche de diffusion de la microélectrode est très rapidement constante dans le temps (figure 9B). Par conséquent, dans le cas d'une microélectrode, la couche de diffusion ne limite pas les flux de l'espèce électroactive consommée à la surface de l'électrode en raison de l'apport de la diffusion sphérique.

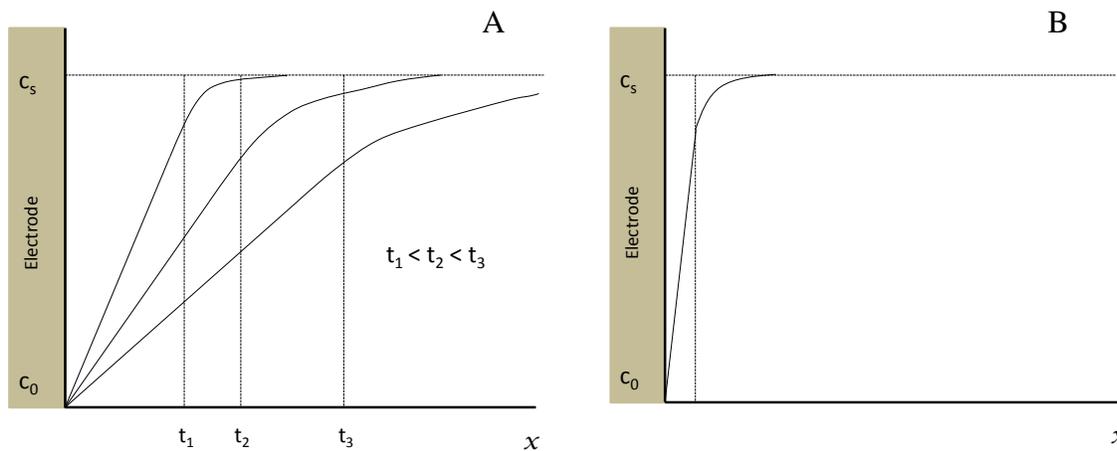


Figure 9: Représentation des concentrations d'une espèce électroactive pendant la polarisation (A) d'une macroélectrode plane à diffusion linéaire et (B) d'une microélectrode en fonction de la distance de l'électrode (x)

Par conséquent, dans le cadre de la polarisation d'une macroélectrode plane pendant une durée importante, la concentration de l'espèce électroactive dans la solution (C_s) devient limitante. Ainsi, le flux de l'espèce électroactive vers l'électrode n'est pas suffisant face à la demande de l'électrode. Dans le cadre d'une diffusion linéaire, la concentration dans la solution est considérée comme « finie » (Bard et Faulkner, 2001). Par contre, dans le cas d'une microélectrode, le transport de masse atteint un état stationnaire très rapidement. Donc, le flux des espèces électroactives n'est pas freiné par la couche de diffusion. Par conséquent, la concentration dans la solution est considérée comme « infinie » (Bard et Faulkner, 2001).

Précédemment, la morphologie de l'électrode polarisée a été décrite comme un paramètre influençant le transport de masse d'une électrode. L'électrode élaborée a une morphologie cylindrique, ce qui augmente la capacité de l'électrode élaborée à atteindre un état stationnaire. De plus, si l'électrode élaborée se comporte comme une microélectrode, le

transport de masse atteindrait très rapidement un état stationnaire. Donc, le flux de l'espèce électroactive consommée à la surface de l'électrode ne serait pas freiné par la couche de diffusion. Par conséquent, la concentration dans la solution serait considérée comme « infinie » (Bard et Faulkner, 2001). Donc, lors de la chronoampérométrie d'une durée de 3600s, les flux des espèces électroactives ne seraient pas limités. La quantité de métaux réduits à la surface de l'électrode serait proportionnelle à celle du milieu étudié. Il est donc nécessaire de déterminer le comportement électrochimique de l'électrode élaborée.

2.1.2. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : Développement d'un revêtement en Bi

Lors d'une analyse voltampérométrique, la cellule électrochimique est constituée d'un système à trois électrodes. Une électrode de travail sur laquelle un potentiel est contrôlé, une électrode de référence qui comporte une valeur de potentiel constant durant toute l'expérience, puis une électrode auxiliaire qui a pour rôle de polariser l'électrode de travail et évite qu'un courant circule dans l'électrode de référence.

Un revêtement sur la surface électroactive de l'électrode augmente la sensibilité de l'analyse (Noh et Tohill, 2006), la performance des réactions de réduction dans le cas d'une électrodéposition (Herzog et Arrigan, 2005) et augmente la diversité des éléments analysés (Ma et al., 2007) par l'élargissement de la fenêtre électrochimique de l'électrode de travail (Mikkelsen et Schrøder, 2003). Durant ces 25 dernières années, le mercure (Hg) a été l'amalgame le plus communément utilisé pour la formation de film sur la surface électroactive d'une électrode de travail (Mikkelsen et Schrøder, 2003). Malheureusement,

l'Hg est un métal très toxique et très volatil dans les conditions normales de température (Hutton et al., 2005; Noh et Tohill, 2006). Comme la méthode élaborée est une technique *in situ*, la toxicité d'Hg ne permet pas son utilisation. Mais, récemment, le bismuth (Bi) a été cité comme une alternative possible à l'utilisation du Hg (Hutton et al., 2003). En effet, le Bi s'adapte très bien aux études environnementales par sa très faible toxicité (Wang et al., 2000; Wang, 2005). De plus, l'Hg forme des amalgames avec les métaux réduits et les métaux de l'électrode élaborée (Du et al., 2007). Dans la méthode développée, l'AL est utilisée pour former un aérosol des métaux réduits à la surface de l'électrode. L'Hg, dû à sa forte affinité avec les métaux, rend difficile la formation de cet aérosol. Au contraire, le Bi ne forme pas d'amalgame facilitant la formation d'un aérosol. De plus, le Bi a démontré des performances analytiques similaires à celle du Hg (Wang et al., 2000; Krolicka et Bobrowski, 2004; Waite et al., 2006b). Par conséquent, l'utilisation du Bi pour la formation d'un revêtement sur la surface électroactive de l'électrode élaborée est beaucoup mieux adaptée que l'utilisation du Hg.

Deux techniques seront étudiées pour la formation du revêtement en bismuth sur la surface électroactive de l'électrode élaborée. La première technique est une électrodéposition par chronoampérométrie. Le principe se base sur l'application d'un potentiel E_{dep} constant pendant un temps t (figure 10 A). La seconde technique utilisée est une électrodéposition à potentiel pulsé. La technique pulsée présente plusieurs avantages comparée à l'électrodéposition par chronoampérométrie. La diminution des agrégats (film plus uniforme), la diminution de la rugosité et l'augmentation de l'adhérence sont les atouts majeurs de la technique pulsée (Richoux et al., 2007; Richoux et al., 2010). Une

électrodéposition pulsée est basée sur la variation d'un potentiel E en fonction d'un temps déterminé t_{dep} . L'électrodéposition est composée d'un nombre déterminé de séquences représentées par un pulse d'oxydation et un pulse de réduction (figure 11). Dans une séquence, le pulse d'oxydation est caractérisé par un temps d'oxydation (t_{ox}) durant lequel le potentiel (E_{oxy}) est supérieur à celui du potentiel d'oxydation du bismuth métallique (E_{oBi}). Le pulse de réduction est caractérisé par un temps (t_{red}) pendant lequel un potentiel (E_{dep}) inférieur à celui réduisant les ions du bismuth (E_{rBi}) est appliqué. La différence entre les deux potentiels est nommée la hauteur de pulse (HP). La nature et la structure du film de Bi est largement influencée par les conditions électrochimiques de la méthode pulsée telles que E_{dep} , E_{oxy} , HP , t_{red} et t_{ox} (Li et Hsueh, 2007; Nguyen et Fransaer, 2008). Les valeurs optimales des différents paramètres sont déterminées par des observations de la morphologie du revêtement sur des photographies prises par microscopie électronique à balayage (MEB).

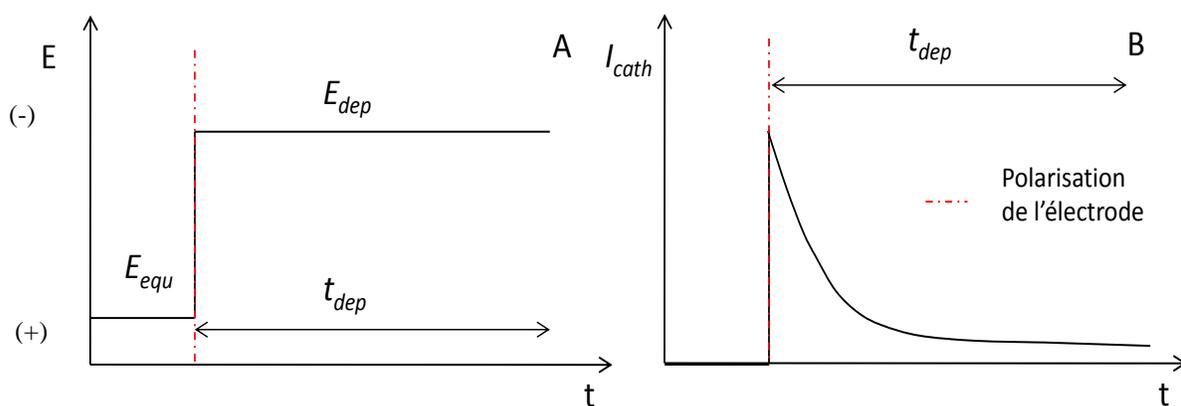


Figure 10: Représentation des profils théoriques (A) du potentiel E_{equ} (avant polarisation de l'électrode) et E_{dep} (après la polarisation de l'électrode) et représentation des profils théoriques (B) du courant cathodique lors d'une électrodéposition par chronoampérométrie pendant un temps t_{dep}

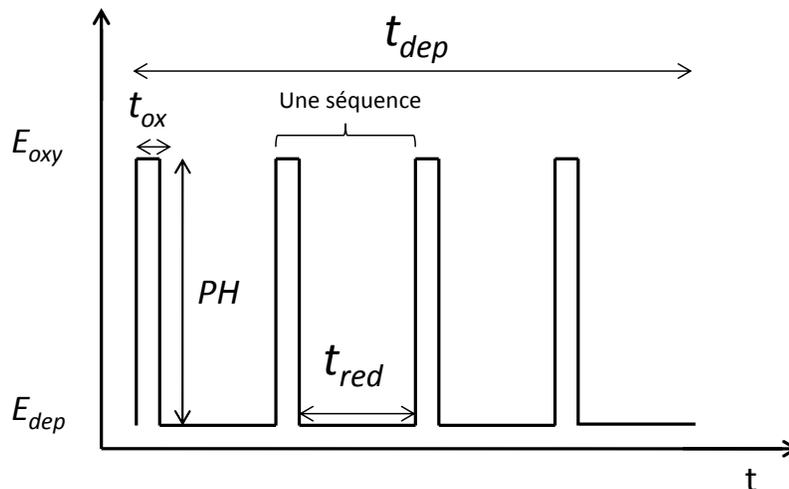


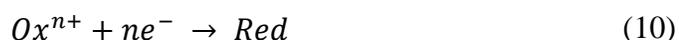
Figure 11: Représentation théorique d'une électrodéposition pulsée pour la formation d'un revêtement de bismuth sur la surface électroactive de l'électrode de travail (outil élaboré) avec t_{ox} le temps d'oxydation, E_{oxy} le potentiel d'oxydation, t_{red} le temps de réduction, E_{dep} le potentiel de réduction, HP la hauteur de pulse et t_{dep} la durée totale de l'électrodéposition

2.1.3. Réduction des métaux contenus dans un environnement sédimentaire marin par chronoampérométrie

La technique voltampérométrique utilisée pour la réduction des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin est une électrodéposition par chronoampérométrie. La chronoampérométrie est une technique à potentiel contrôlé. Un potentiel E_{dep} est imposé sur l'électrode de travail pendant un temps t_{dep} . E_{dep} est déterminé par la limite inférieure de réduction de l'électrode (mur de réduction de l'eau). Les figures 10A et 10B représentent respectivement les profils théoriques du potentiel et du courant lors d'une chronoampérométrie.

L'électrode développée est introduite verticalement dans l'environnement sédimentaire, puis le potentiel E_{dep} est imposé à l'électrode pendant un temps t_{dep} . Au cours

de la chronoampérométrie, les espèces électroactives comportant un potentiel de réduction supérieur à celui imposé, sont réduites à la surface sur l'électrode. Les métaux réagissent selon l'équation 10.



Donc, pendant un temps t_{dep} à un potentiel E_{dep} , une quantité déterminée d'espèces électroactives se plaquera à la surface de l'électrode. Ainsi, lorsque la chronoampérométrie est terminée, l'électrode de travail comporte à sa surface une quantité déterminée des espèces électroactives proportionnelles à leur concentration dans la solution. Dans le cas où l'électrode ne se comporte pas comme une microélectrode, le flux des espèces électroactives sera limité par la couche de diffusion et le résultat de l'électrodéposition ne sera pas optimal. En outre, pour que la quantité d'espèces électroactives réduites pendant la chronoampérométrie ne soit pas limitée par la couche de diffusion et que le transport de masse soit à son maximum, l'électrode élaborée doit se comporter comme une microélectrode.

2.2. LES TECHNIQUES SPECTROMETRIQUES

Le système AL SM-PCI permet l'analyse directe quantitative et qualitative d'échantillon solide avec des limites de détection très basses (Günther, 2002; Russo et al., 2002; Trejos et al., 2003). Le schéma du système est représenté sur la figure 12. Ses applications sont multiples : analyse de composés élémentaires sur les cernes et les écorces d'arbres (Watmough et al., 1998); (Narewski et al., 2000), sur des coquilles (Putten et al.,

2000), sur des stries de croissance de corail (Sinclair et al., 1998), sur du matériel géologique (sédiment, pépites d'or, objets archéologiques,...) (Devos et al., 1999; Devos et al., 2000; Russo et al., 2002),... Néanmoins, l'utilisation du système AL SM-PCI comporte une limite technique liée aux phénomènes de fractionnement, ce qui rend difficile la calibration de la méthode. Dans ce paragraphe, les principes des deux techniques spectrométriques (AL et SM-PCI), les phénomènes de fractionnements et les stratégies de calibrations de l'AL SM-PCI sont décrits.

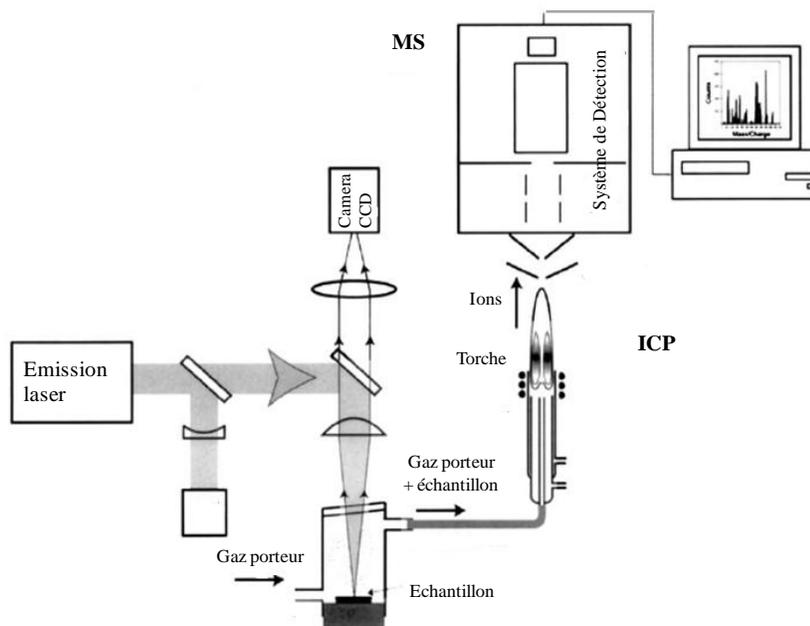


Figure 12: Schéma du système d'analyse par AL SM-PCI (Russo et al., 2002)

2.2.1. Principe de l'ablation laser (AL)

L'AL est une technique d'échantillonnage des matrices solides pour l'étude chimique quantitative et qualitative de composition élémentaire par spectrométrie de masse (Günther, 2002). L'échantillonnage par AL est basé sur l'impact d'un laser d'une longueur d'onde

déterminée sur une matrice solide. Lors du contact du laser avec l'échantillon, une petite quantité de l'échantillon est pulvérisée sous forme d'aérosol, pour ensuite être acheminée par un gaz porteur vers un système d'analyse spectrométrique (Günther, 2002; Russo et al., 2002). Le laser du système AL peut être de différents types : les lasers à l'état solide comme le Nd :YAG, les lasers à gaz (He-Ne), ou les lasers excimer comme les lasers liquides ou semi-conducteurs. Le laser à l'état solide Nd :YAG d'une longueur d'onde de 213 nm est le type de laser utilisé dans cette étude. La phase solide est un cristal de grenat à base d'yttrium-aluminium dopé au néodyme. La composition du cristal lui confère son nom : Nd :YAG. Le cristal, lors de l'impulsion électrique, emmagasine de l'énergie. Les électrons des atomes de néodyme s'excitent et augmentent d'un niveau d'énergie. Cette excitation dure une fraction de milliseconde, ensuite les électrons reviennent à leur état fondamental en émettant spontanément une quantité de photons d'une énergie définie. Cette quantité de photons va être la base du laser. Celui-ci sera dirigé par un jeu de lentilles jusqu'à l'échantillon.

Les avantages liés à l'utilisation de l'AL sont nombreux : l'absence de prétraitements comme les procédures de dissolution chimique, la diminution des risques de contamination, les quantités négligeables échantillonnées, la rapidité d'analyse, la gamme d'éléments traces analysés, la facilité d'analyse (Günther, 2002; Russo et al., 2002; Ikehata et al., 2008). L'utilisation de l'AL est considérée comme une méthode quasi non destructive (Barnes Iv et al., 2004). Mais, à l'échelle de l'électrode élaborée (100 μm de diamètre), on peut considérer la méthode comme semi-destructive. De plus, l'utilisation de l'AL dans la

méthode élaborée permet d'obtenir une résolution submillimétrique des profils déterminés par la méthode élaborée.

2.2.2. Principe de la spectrométrie de masse avec un plasma à couplage inductif (SM-PCI)

Le SM-PCI est une technique d'analyse pour l'identification et la quantification des éléments. Le système est constitué d'un plasma ionisant (PCI) et d'un système de détection par SM (quadrupole). La détection des ions se fait en fonction de la valeur du ratio m/z (la masse atomique sur le nombre de charges). Le SM utilisé présente une précision à l'unité du ratio m/z (système doté d'un simple quadrupole). L'aérosol formé lors du contact laser-échantillon est acheminé vers la torche du PCI. Au contact du plasma, l'aérosol est détruit et les atomes ionisés, puis les ions sont acheminés et détectés par le SM.

Lors de l'ionisation de l'aérosol dans le plasma du PCI, plusieurs interférences sont possibles : les interférences isobariques et les interférences liées à la formation d'éléments polyatomiques ou d'éléments doublement chargés (Barker, 1999). Les interférences isobariques sont dues à des éléments comportant une masse atomique similaire à celle de l'élément analysé par exemple l' ^{40}Ar et le ^{40}Ca (Barker, 1999). Les interférences dues à la formation de fragments polyatomiques comprennent la formation d'oxyde (MO^+) et la formation d'éléments liés à un atome du gaz d'ionisation utilisé dans le plasma (argon, MAr^+) (Montaser et Golightly, 1987). La formation d'éléments polyatomiques ou doublement chargés (M^{++}) s'ajoute ou se soustrait au signal. Les MO^+ et les MAr^+ proviennent d'un élément dont la masse atomique est égale à celle de l'élément analysé

dont on soustrait respectivement la masse atomique de l'oxygène (16) et de l'argon (40). Pour les M^{++} , l'élément doit avoir une masse atomique deux fois plus importante que celle de l'élément analysé (détection m/z). Mais, chacune de ces interférences représente environ 1,5 % de l'abondance de l'élément mise en jeu (valeur spécifique à l'appareil utilisé).

2.2.3. Les phénomènes de fractionnements liés à l'ablation d'un échantillon par AL

Les phénomènes de fractionnement représentent tous les processus influençant les caractéristiques de l'aérosol formé lors de l'impact du laser sur l'échantillon jusqu'à l'ionisation de l'aérosol par le plasma du PCI (Russo et al., 2002). Ces processus modifient la composition élémentaire de l'aérosol, et lorsque celui-ci est analysé par le SM, sa composition élémentaire n'est plus représentative de l'échantillon. Les processus provoquant le fractionnement de l'aérosol ont des origines multiples et modifient l'aérosol de sa formation jusqu'à son ionisation dans le plasma de l'ICP. Ces phénomènes jouent un rôle important sur la reproductibilité et l'incertitude de la méthode élaborée. Actuellement, plusieurs recherches ont pour but de comprendre ces phénomènes de fractionnement et d'en déterminer les origines.

Le fractionnement intrinsèque est lié à la formation d'un plasma lors de l'impact du laser sur l'échantillon (Mao et al., 2000b; Mao et al., 2000a). Le fractionnement intrinsèque contrôle la rapidité d'un élément à former un aérosol (Jeffries et al., 1996). Ce fractionnement est lié aux propriétés fondamentales de l'élément mises en jeu (Hola et al., 2010). L'index de fractionnement, le rayon atomique, et la somme des premières et secondes énergies (enthalpies) d'ionisation sont les propriétés de l'élément influencent

majoritairement le fractionnement intrinsèque (Russo et al., 2002). L'index de fractionnement a été mis au point par Russo et ses collaborateurs (Russo et al., 2002). Le Ca étant l'élément le moins influencé par le fractionnement intrinsèque, l'index de fractionnement correspond au ratio entre le signal de l'élément à étudier et le signal du Ca durant 2 min d'ablation d'un standard certifié. Plus les valeurs de l'indice de fractionnement, du rayon atomique, et de la somme des premières et secondes énergies (enthalpies) d'ionisation d'un élément sont importantes, plus celui-ci est influencé par les phénomènes de fractionnement intrinsèque. De plus, les paramètres de l'AL, comme l'énergie du laser (Russo et al., 1998), son temps d'impact du laser sur l'échantillon (Furusawa et al., 1999; Semerok et al., 1999) et sa longueur d'onde du laser (Russo et al., 2002) influencent le fractionnement intrinsèque. La morphologie du cratère dû à l'impact du laser peut permettre d'évaluer le fractionnement intrinsèque d'une matrice (Mank et Mason, 1999). Les propriétés élémentaires du gaz vecteur tel que le potentiel d'ionisation et la masse atomique influencent le fractionnement intrinsèque. L'argon a un potentiel d'ionisation et une masse atomique plus importante que l'hélium. Donc, l'utilisation de l'hélium comme gaz vecteur dans la chambre d'ablation permet de minimiser les dépôts d'aérosol autour de la zone d'impact en limitant la formation du plasma (Horn et Günther, 2003). De plus, l'ajout d'argon lors du transport de l'aérosol vers le système de détection fournit une meilleure stabilité du plasma et une meilleure ionisation de l'aérosol (Russo et al., 2002; Horn et Günther, 2003).

Des phénomènes de fractionnement surviennent lors du transport de l'aérosol jusqu'au système de détection. Les processus de condensation sur les différentes parois, la disparité

des poids au sein de l'aérosol, le transfert d'énergie sur l'échantillon lors de l'impact sont des causes de fractionnement de l'aérosol (Russo et al., 2002). Le fractionnement dû à la disparité des poids dans l'aérosol est lié à la différence de vitesse que peut avoir un élément plus lourd face à un plus léger. Cinq μm est la taille limite où la gravité domine sur la vitesse, ce qui provoque la sédimentation de la particule dans la tubulure (Russo et al., 2002). Le transfert d'énergie lors de l'impact du laser peut provoquer le fractionnement de l'échantillon par une fonte ou une vaporisation de celui-ci (Russo et al., 2002). Par conséquent, une surestimation (ajout de matière lors de la formation de l'aérosol) ou une sous-estimation (l'échantillon n'est plus représentatif dû à une perte ultérieure) peut avoir lieu tout au long de l'analyse, dans ce cas la morphologie du cratère peut apporter des informations sur l'importance du fractionnement. Un fractionnement peut s'effectuer lors de l'ionisation de l'aérosol au contact du plasma du PCI (Guillong et Günther, 2002; Jackson et Günther, 2003). Ce fractionnement est lié à la taille des particules acheminées jusqu'au plasma. Une ionisation incomplète par PCI est considérée pour des particules d'une taille de 3 à 7 μm (Knight et al., 1996).

2.2.4. Calibration du système AL SM-PCI

L'élaboration de protocole de calibration valide lors de l'utilisation du système AL SM-PCI peut poser des problèmes (Tibi et Heumann, 2003; Durrant et Ward, 2005). Il n'existe pas de méthode de calibration « universelle ». Néanmoins, trois stratégies de calibration sont actuellement utilisées : la calibration par ablation de matrice solide, la calibration par ablation de matrice liquide et la calibration par introduction d'échantillon liquide par

nébuliseur. La calibration de matrice solide est la plus utilisée. Néanmoins, la difficulté de la calibration est de se procurer un standard certifié comportant une texture similaire à celle de l'échantillon. Si le standard présente des différences de matrice trop importantes, la quantité de matière mise sous forme d'aérosol et les phénomènes de fractionnement ne seront pas identiques à ceux de l'échantillon, par conséquent, la calibration ne serait pas représentative de l'échantillon (Arroyo et al., 2009).

Chapitre 3.

OPTIMISATION DE L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL ÉLABORÉE

Développement d'un revêtement de Bi et détermination du comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée

Ce chapitre porte sur le développement d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode de travail élaborée. Deux techniques d'électrodéposition sont étudiées : une technique à potentiel constant et une technique à potentiel pulsé. En deuxième partie, le comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée est étudié et comparé à une macroélectrode et à une microélectrode.

Plusieurs travaux mettent en évidence différentes techniques pour la formation d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode de travail. Certains proposent une chronoampérométrie à -1.4 V dans une solution de $400 \mu\text{g.l}^{-1}$ de bismuth (III) et d'une solution tampon d'acétate à pH 4,5 (Wang et al., 2000; Wang, 2005; Hwang et al., 2009), d'autres propose une électrodéposition pulsée dans une solution de bismuth (III) et de tellurium (IV) dans de l'acide nitrique à 1M (Richoux et al., 2007; Nguyen et Fransaer, 2008; Richoux et al., 2010). Les deux méthodes proposées dans ce mémoire donnent lieu à un film de Bi reproductible avec un recouvrement total de l'électrode.

3.1. MATERIELS ET METHODES

3.1.1. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : développement d'un revêtement en Bi par chronoampérométrie et par une technique pulsée

La microélectrode développée est constituée d'un fil d'or d'un diamètre de 100 μm et d'une pureté de 99,998 % (Premion® High purity precious metals). Le fil d'or est soudé à l'étain à un fil de cuivre d'un diamètre de 600 μm . Après sa confection, l'électrode est nettoyée dans un bain d' HNO_3 à 7 % (69,0 % -70,0 % J.T. BAKER INSTRANALYZEP® Reagent) pendant au moins une journée, puis rincée à l'éthanol anhydre (Laboratoire MAT INC.). La solution de plaquage est composée de 10^{-3} M Bi^{+3} issu d'une solution mère certifiée à 1000 ppm de Bi^{+3} + 10 % d' HNO_3 (SCP Science), d'acide tartarique hydraté à 0,1 M ($\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$, Aldrich Chemical CO. INC.) et d'acide perchlorique à 1 M (HClO_4 , 70 % Laboratoire MAT INC.). Avant chaque déposition, la solution de plaquage est désoxygénée à l'azote (azote comprimé à haute pureté, Air Liquide) pendant une période minimale de 30 minutes. L'instrument utilisé pour les électrodépositions est un Potentiostat/Galvanostat Solartron configuré pour mesurer les très faibles courants (Pstat + Femto Ammeter, Analytical AMETEK). Les systèmes d'exploitation utilisés sont ZPlot-LabTm (Électrodéposition du bismuth et du mercure) et Modulab (Solartron Modulab Electrochemical, voltampérométrie linéaire). La cellule électrochimique utilisée pour les deux techniques d'électrodéposition est composée d'une électrode de référence Ag/AgCl et d'une électrode auxiliaire en Pt (fil de platine de 762 μm d'une pureté de 99,95 %, Alfa Aesar). Deux méthodes d'électrodéposition sont étudiées, la

première est une électrodéposition par chronoampérométrie, la seconde est une électrodéposition pulsée (paragraphe 2.1.2.). Après chacune des deux méthodes d'électrodéposition, la microélectrode doit être immédiatement sortie de la solution et séchée horizontalement à l'air pendant 15 s, puis trempée dans l'éthanol anhydre (Laboratoire MAT INC.) pendant précisément 3 s. La morphologie des films de bismuth formés lors de l'optimisation de l'électrode de travail élaborée est observée par microscopie électronique à balayage (MEB, JSM-6460LV[®]). Le détecteur utilisé est un SEI (secondary electrons image). Un faisceau d'électrons accéléré à 20 kV est utilisé, la taille du faisceau est de 50 μm et la WD de 20 mm (working distance) sous des conditions de vide poussé.

3.1.2. Étude du comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée : Comportement similaire à une microélectrode

Les comportements électrochimiques de trois électrodes dont l'électrode de travail élaborée sont étudiés et comparés lors de l'analyse de deux concentrations d'une espèce électroactive (Cd). Chacune des trois électrodes est étudiée dans trois conditions de surfaces différentes qui sont : absence de revêtement, avec un revêtement en Hg et avec un revêtement en Bi. La première électrode est une macroélectrode d'or avec une surface électroactive plane en forme de disque d'un rayon de 750 μm . La seconde est une microélectrode d'or avec une surface électroactive plane en forme de disque d'un rayon de 50 μm . Les deux électrodes avant chaque utilisation sont polies sur une polisseuse (Metaserv 2000, Grinder/Polisher) avec des suspensions de diamant polycristallin de 3 μm , 1 μm et 0,05 μm (METADI[®] supreme, BUEHLER[®]). La troisième électrode est l'électrode

d'or développée. Sa longueur et son rayon sont respectivement 38 mm et 50 μm . La solution de plaquage de mercure est une solution aqueuse composée de 0,1 N HgCl_2 (Fisher scientific company) et de 0,05 N d' HNO_3 (69,0 % -70.0 % J.T. BAKER INSTRANALYZEP[®] Reagent). Le pH de la solution doit être à 1,5. La solution est désoxygénée pendant 30 min au N_2 (azote comprimé à haute pureté, Air Liquide). L'électrodéposition se fait par chronoampérométrie pendant 240 s à -0,1 V vs Ag/AgCl. Directement après le plaquage, le film de mercure est polarisé à -9 V pendant 90 s dans une solution à 1 M de NaOH (Laboratoire MAT INC.). La polarisation se fait avec à la borne positive un fil de Pt (762 μm d'une pureté de 99,95 %, Alfa Aesar) et à la borne négative l'électrode de travail plaquée. Les trois électrodes sont testées dans une solution de Cd^{+2} à $2,7 \times 10^{-6} \text{M}$ et à $5,3 \times 10^{-6} \text{M}$ préparée à partir d'une solution mère certifiée à 1000 ppm de Cd^{+2} + 10 % d' HNO_3 (SCP Science). L'électrolyte utilisé est une solution de KCl à 35 ‰ (Laboratoire MAT INC.). Le choix de cet électrolyte est lié à la taille semblable de K^+ et Cl^- , ce qui se témoigne par un déplacement similaire entre ces deux ions. La méthode électrochimique utilisée pour observer la réponse des différentes électrodes aux différentes concentrations en Cd^{+2} est une voltampérométrie linéaire de -0,1 V à -1,3 V vs Ag/AgCl avec une vitesse de balayage de $0,020 \text{ V s}^{-1}$.

3.2. RESULTATS ET DISCUSSION

3.2.1. Optimisation de l'électrode de travail élaborée : développement d'un revêtement en Bi par chronoampérométrie et par une technique pulsée

Tout d'abord, la valeur du potentiel de réduction (E_{dep}) et la valeur de la durée de déposition (t_{dep}) pour la chronoampérométrie et pour la technique pulsée sont déterminées. Pour la détermination des différents paramètres de la technique pulsée (HP , E_{oxy} , t_{ox} et t_{red}), la durée d'une séquence comprenant un pulse d'oxydation et un pulse de réduction est limitée à 1 seconde (figure 10). Ainsi, les valeurs de la hauteur de pulse (HP), du potentiel de réduction (E_{oxy}), du temps d'oxydation (t_{ox}) et du temps de réduction (t_{red}) sont déterminées. Pour finir, un protocole pour la durabilité du revêtement en Bi formé par une chronoampérométrie et par une technique pulsée est détaillé.

3.2.1.1. Détermination du potentiel de réduction (E_{dep}) du Bi dans la solution de plaquage par voltampérométrie cyclique

La figure 13 représente la réponse de l'électrode de travail élaborée suite à une voltampérométrie cyclique dans la solution de plaquage. Cette étape permet de déterminer le potentiel de réduction (E_{dep}) qui sera utilisé pour la formation du film de Bi par chacune des deux techniques d'électrodéposition étudiées (chronoampérométrie et électrodéposition à potentiel pulsé). La limite entre la zone de dissolution et de déposition est délimitée à -0,05 V vs Ag/AgCl. Le pic de réduction et d'oxydation du bismuth ont une valeur respective de -0,06 V vs Ag/AgCl et 0,09 V vs Ag/AgCl. Le mur de réduction de la solution avec l'électrode de travail développée dans la solution de plaquage débute à -0,5 V

vs Ag/AgCl. Donc, le potentiel de réduction (E_{dep}) utilisé pour la chronoampérométrie et pour la technique pulsée est de -0,45 V vs Ag/AgCl.

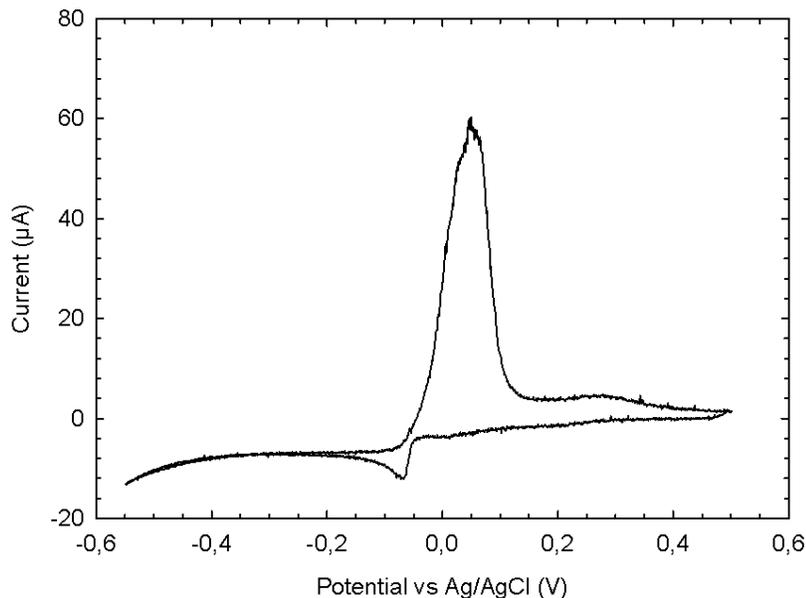


Figure 13: Réponse de l'électrode de travail développée suite à une voltampérométrie cyclique dans la solution de plaquage pour la détermination du potentiel de réduction du Bi (E_{dep}). La solution de plaquage est désoxygénée au N_2 et est composée de 10^{-3} M de Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M. Les conditions expérimentales sont : vitesse de balayage $0,020$ $mV s^{-1}$, $E_{initial}$ 0,5 V vs Ag/AgCl, E_{final} -0,6 V vs Ag/AgCl

3.2.1.2. Détermination de la durée de déposition (t_{dep}) pour la formation d'un revêtement de Bi par chronoampérométrie et par une technique pulsée

Les photographies de la figure 14 représentent la morphologie du film de Bi après une chronoampérométrie à différents temps de déposition (t_{dep}). Les valeurs étudiées sont 450 s (les photographies de la figure 14A), 750 s (les photographies de la figure 14B), 850 s (les photographies de la figure 14C) et 1000 s (les photographies de la figure 14D). Les photographies de la figure 14A montrent un revêtement en Bi qui ne couvre que partiellement la surface de l'électrode. Par contre, les photographies de la figure 14B

montrent un recouvrement plus important de la surface de l'électrode de travail élaborée, néanmoins, des zones dépourvues de Bi sont visibles, témoignant d'une épaisseur insuffisante du revêtement. Par contre, les photographies de la figure 14C montrent un recouvrement total de l'électrode élaborée. Donc, 850 s est un temps d'électrodéposition approprié pour la formation d'un revêtement en Bi par une chronoampérométrie et par une technique pulsée. De plus, les photographies de la figure 14D montrent un recouvrement en Bi incomplet sur la surface de l'électrode. Lorsque le temps devient trop important, le film de Bi devient instable, le film de Bi se détache lorsque le fil est sorti de la solution de plaquage. En conclusion, un temps de déposition (t_{dep}) de 850 s est approprié pour une électrodéposition par chronoampérométrie et par une technique pulsée. Les photographies de la figure 14C montrent une morphologie dendritique du revêtement en Bi, par conséquent, lorsque cette structure dendritique est bien développée et reproductible, les paramètres peuvent être considérés comme optimum.

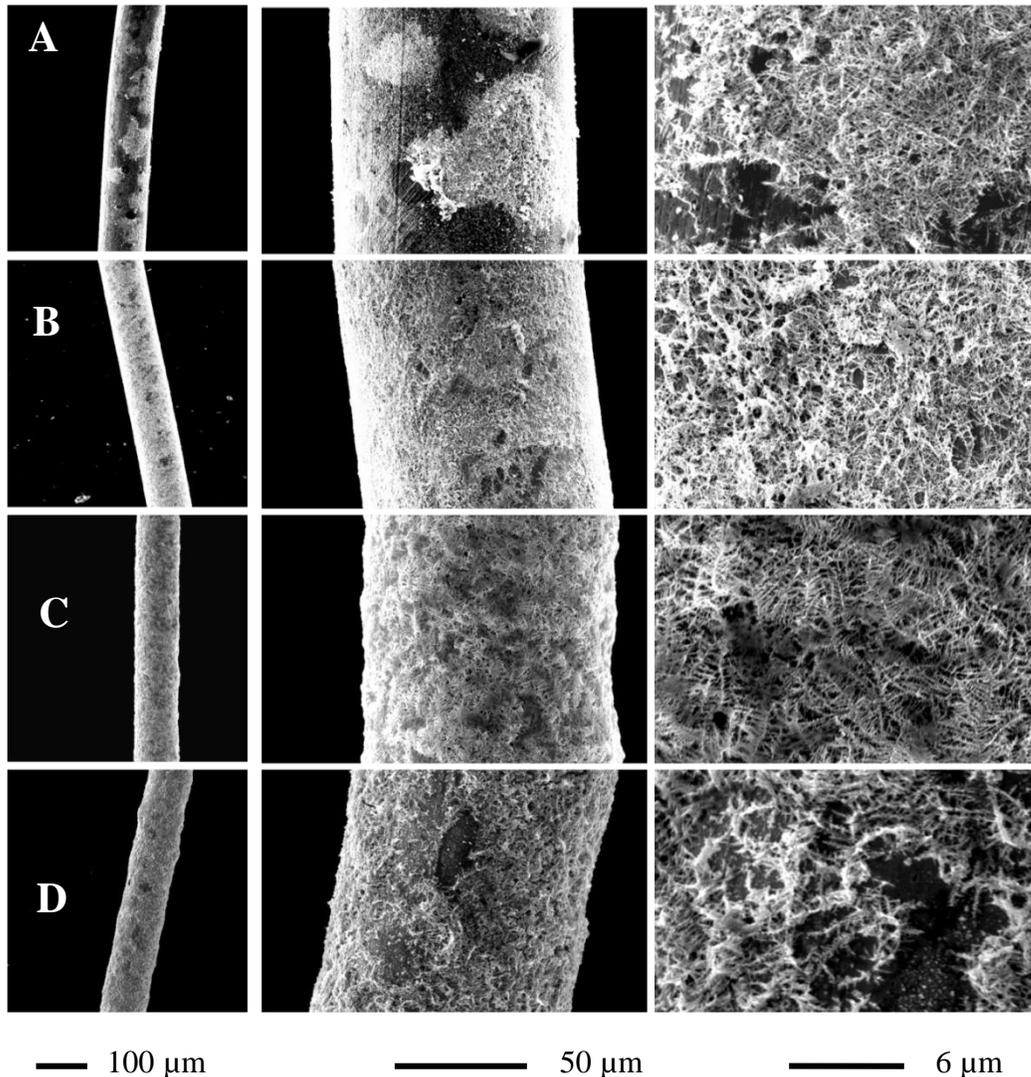


Figure 14: Photographies au MEB (microscopie électronique à balayage) de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition par chronoampérométrie à différents temps de déposition (t_{dep}) : (A) 450 s, (B) 750 s, (C) 850 s et (D) 1000 s. Les conditions de plaquage sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl dans une solution de plaquage désoxygénée au N_2 composée de 10^{-3} M Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M.

3.2.1.3. Détermination de la hauteur de pulse (HP) et du potentiel de réduction (E_{dep}) pour la formation d'un revêtement de Bi par une technique pulsée

Les photographies de la figure 15 représentent la morphologie du revêtement en Bi en fonction de différentes hauteurs de pulse et de différents potentiels d'oxydation (HP/E_{oxy}).

Quatre valeurs d' HP/E_{oxy} sont étudiées : 0,37 V / -0,075 V vs Ag/AgCl (les photographies de la figure 15A), 0,47 V / 0,02 V vs Ag/AgCl (les photographies de la figure 15B), 0,5 V / 0,05 V vs Ag/AgCl (les photographies de la figure 15C) et 0,55 V / 0,1 V vs Ag/AgCl (les photographies de la figure 15D). Les photographies de la figure 15A montrent un revêtement à faible recouvrement avec deux morphologies distinctes du revêtement en Bi. Ces deux morphologies du revêtement se différencient par leur taille et par leur structure. La première comporte des filaments de Bi de l'ordre de plusieurs micromètres avec une organisation dendritique. La deuxième classe de taille de l'ordre du micromètre est présente sous forme d'agrégats. Les deux classes sont réparties aléatoirement sur la surface de l'électrode. Les photographies de la figure 15B présentent la morphologie du revêtement en bismuth selon respectivement une HP et un E_{oxy} de 0,47 V et de 0,02 V vs Ag/AgCl. Le recouvrement est homogène, la structure dendritique du bismuth est bien développée et reproductible sur toute la surface de l'électrode. Par conséquent, les valeurs d' HP et d' E_{oxy} (0,47 V et 0,02 V vs Ag/AgCl) sont appropriées. Les photographies de la figure 15C montrent un recouvrement incomplet de la surface de l'électrode de travail élaborée. La structure du film de Bi est désorganisée, toutefois, la structure présente un reste d'organisation filamenteuse. Les oxydations sont trop importantes pour que le revêtement puisse se former. Les photographies de la figure 15D sont associées à une HP de 0,55 V et un E_{oxy} de 0,1 V vs Ag/AgCl. La structure du film de bismuth est sous forme d'agrégats filamenteux, le recouvrement est partiel. En conclusion, une HP de 0,47 V et un E_{oxy} de 0,02 V vs Ag/AgCl permet un recouvrement complet de l'électrode de travail développée avec une structure du revêtement en Bi dendritique bien développée et reproductible.

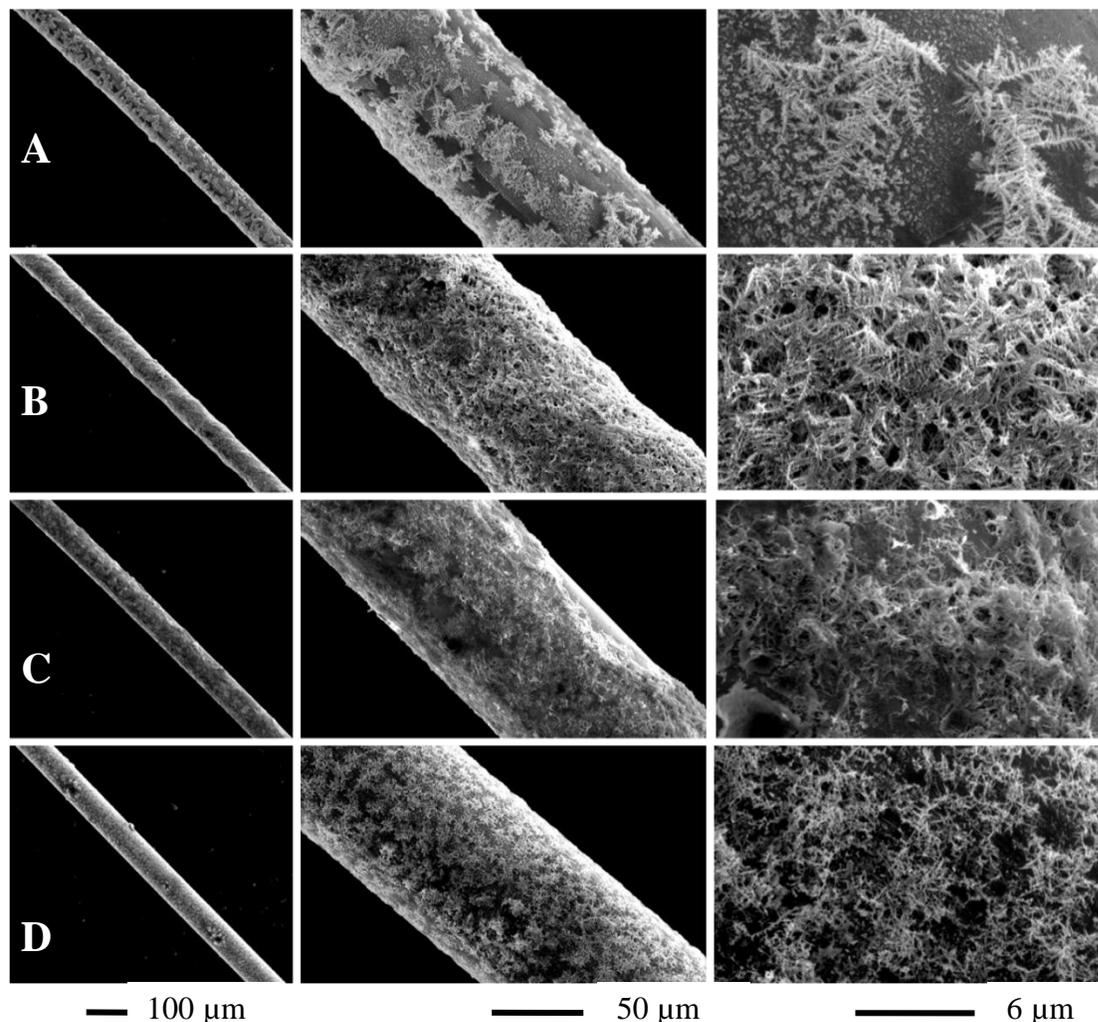


Figure 15: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition pulsée à différentes hauteurs de pulse et différents potentiels d'oxydation (HP/E_{oxy}) : (A) 0,37 V / -0,075 V vs Ag/AgCl, (B) 0,47 V / 0,02 V vs Ag/AgCl, (C) 0,5 V / 0,05 V vs Ag/AgCl et (D) 0,55 V / 0,1 V vs Ag/AgCl. Les conditions de plaquage du Bi sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; t_{ox} 0,04 s, t_{seq} 1 s dans une solution de plaquage désoxygénée au N_2 composée de 10^{-3} M Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M.

3.2.1.4. Détermination du temps d'oxydation (t_{ox}) et du temps de réduction (t_{red}) pour la formation d'un revêtement de Bi par une technique pulsée

Les photographies de la figure16 représentent la morphologie du revêtement de Bi selon différents temps d'oxydation (t_{ox}) et temps de réduction (t_{red}). Les différentes valeurs

étudiées (t_{ox}/t_{red}) sont : 10^{-5} s / 1 s (les photographies de la figure 16A), 0,04 s / 0,96 s (les photographies de la figure 16B), 0,08 s / 0,92 s (les photographies de la figure 16C) et 0,15 s / 0,85 s (les photographies de la figure 16D).

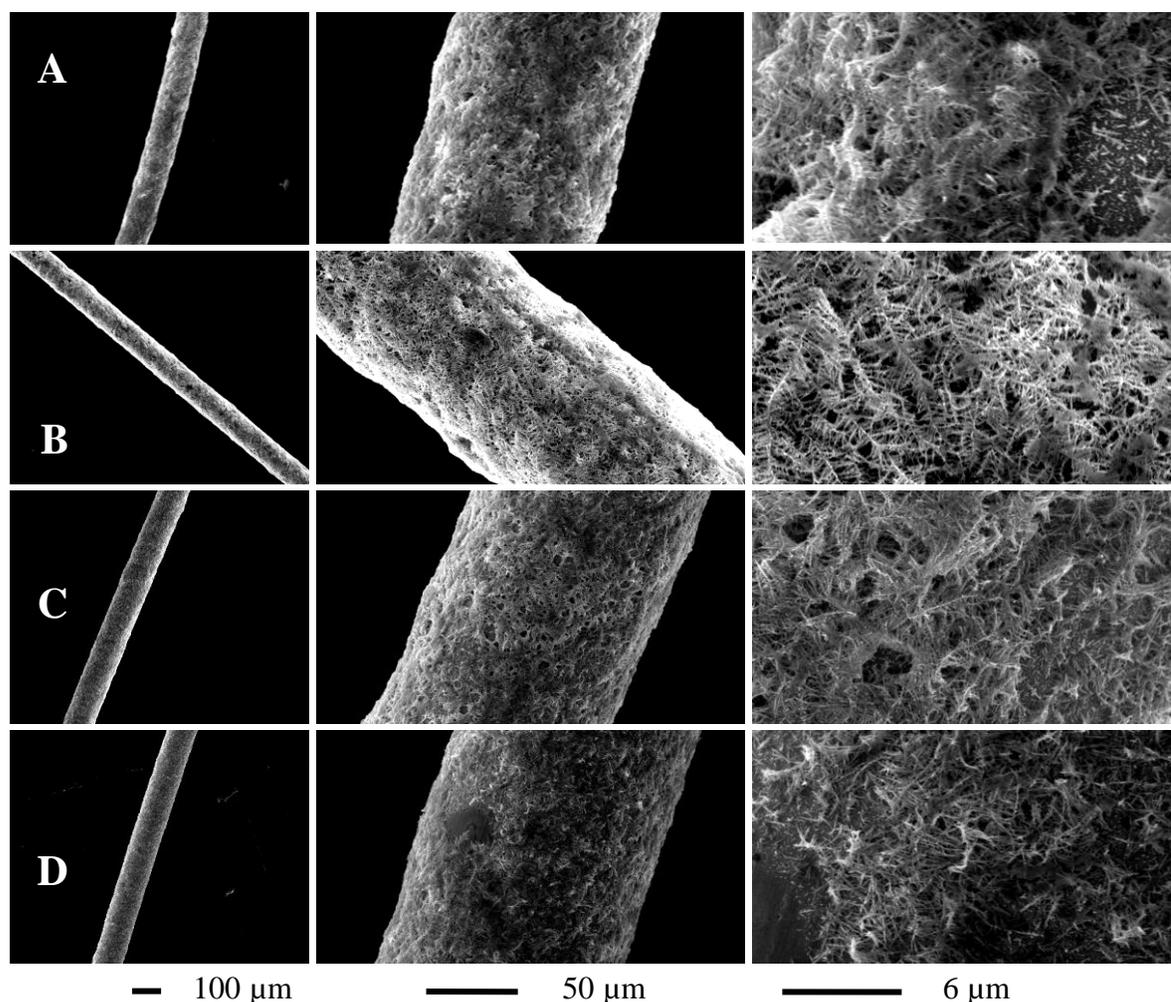


Figure 16: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi lors d'une électrodéposition pulsée à différents temps d'oxydation et à différents temps de réduction (t_{ox}/t_{red}): (A) 10^{-5} s / 1 s, (B) 0,04 s / 0,96 s, (D) 0,08 s / 0,92 s et (E) 0,15 s / 0,85 s. Les conditions de plaquage sont: E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, PH 0,47 V, t_{seq} 1s dans une solution de plaquage désoxygénée au N_2 composée de 10^{-3} M Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M.

Les photographies de la figure 16A montrent un revêtement avec un recouvrement incomplet. Par contre, les photographies de la figure 16B (t_{ox} :0,04 s et t_{red} : 0,96 s) montrent

un recouvrement complet de la surface de l'électrode de travail. De plus, la structure dendritique est bien développée et reproductible sur toute la surface de l'électrode. Par contre, les photographies de la figure 16C et les photographies de la figure 16D montrent une diminution progressive du recouvrement de l'électrode avec une perte de la structure dendritique. Donc, les valeurs de t_{ox} et de t_{red} égales à 0,04 s et 0,96 s sont acceptées comme paramètres optimum de l'électrodéposition pulsée.

3.2.1.5. Protocole pour l'optimisation de la durabilité du revêtement de Bi formé par une chronoampérométrie et par une technique pulsée

Après l'électrodéposition par chronoampérométrie ou par une technique pulsée, le film de bismuth se dissout instantanément (perte de la couleur noire et apparition de la couleur or). Mais, si l'électrode de travail est séchée à l'air horizontalement pendant 15 s et ensuite trempée dans l'éthanol pendant 3 s exactement, le film de bismuth résiste environ 24h à l'air libre. Ce protocole a été élaboré suite à de nombreux essais dans différentes solutions, tels que l' H_2O , l' HCl à 1N et le CH_6O_2 anhydre. Les photographies de la figure 17A et 17B montrent le film de Bi après 24 h lorsque le protocole de conservation est appliqué. Les photographies de la figure 17C et 17D montrent le film de Bi sans traitement après 24 h. Les photographies de la figure 17A et 17B montrent très clairement une meilleure durabilité du film dans le temps que dans les photographies de la figure 17C et 17D. Le traitement à l'éthanol anhydre est essentiel pour la durabilité du revêtement de Bi dans le temps. Néanmoins, les fils non traités présentent un dépôt uniforme sur toute l'électrode. Celui-ci ne présente aucune teinte particulière, de plus l'épaisseur de cette couche est très inférieure au micromètre.

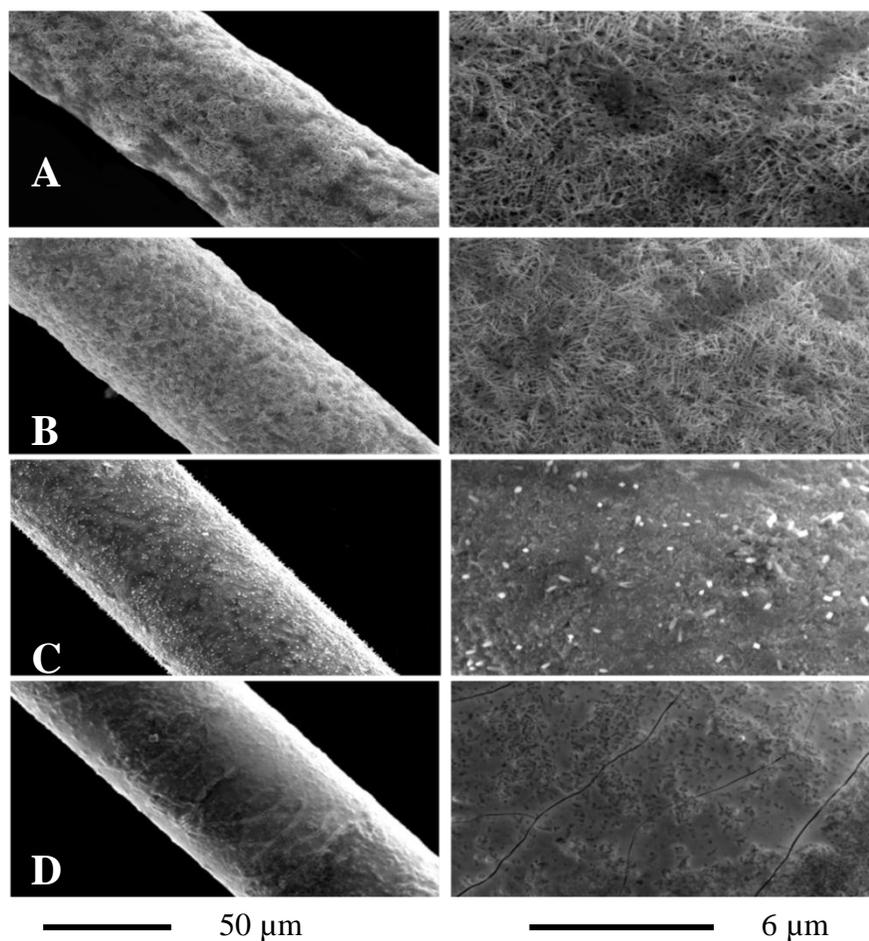


Figure 17: Photographies au MEB de la morphologie du film de Bi après 24 h trempé dans éthanol anhydre (A) par technique pulsée (B) et par chronoampérométrie, non trempé dans l'éthanol (C) par technique pulsée (D) et par chronoampérométrie. Les conditions de plaquage sont : E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, HP 0,47 V, t_{seq} 1 s et t_{ox} 0,04 s dans une solution de plaquage désoxygénée au N_2 composée de 10^{-3} M Bi^{+3} , d'acide tartarique hydraté à 0,1 M et d'acide perchlorique à 1 M.

3.2.2. Étude du comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée : Comportement similaire à une microélectrode

L'électrode de travail recouverte d'un revêtement en Bi est introduite verticalement dans les zones d'interface eau-sédiment et oxygène-suboxygène-anoxique. Puis, l'électrode élaborée est soumise à une chronoampérométrie de 3600s. Si l'électrode élaborée ne se

comporte pas comme une microélectrode, le transport de masse sera très rapidement limité par la couche de diffusion. Donc, la quantité de métaux réduits à la surface de l'électrode ne sera pas proportionnelle au milieu étudié (paragraphe 2.1.1.6.). Pour évaluer le comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée, trois électrodes sont comparées. La première est une macroélectrode dont le transport de masse est très rapidement limité par la couche de diffusion. L'état est considéré comme non-stationnaire. La seconde électrode est une microélectrode avec un transport de masse non limité par la couche de diffusion, les flux atteignent un état stationnaire très rapidement. La troisième électrode est l'électrode de travail élaborée, son comportement électrochimique est comparé aux deux autres électrodes pour définir de quel comportement électrochimique elle se rapproche le plus.

3.2.2.1. Comportement de la couche de diffusion et du transport de masse de l'électrode de travail élaborée lors de l'analyse de deux concentrations en Cd^{2+}

Les figures 18 1A, 18 1B et 18 1C représentent les réponses de la macroélectrode lors de l'analyse par une voltampérométrie linéaire d'une espèce électroactive (Cd) à différentes concentrations, sans revêtement (figure 18 1A), avec un revêtement en Hg (figure 18 1B) et avec un revêtement en Bi (figure 18 1C). Après le pic de réduction du Cd ($E_{redCd} = -0,8$ V vs Ag/AgCl), le courant décroît. Cette diminution met en évidence un ralentissement des réactions faradiques à la surface électroactive de la macroélectrode (Wang, 1994). Le ralentissement des réactions faradiques est dû à la diminution des flux dans la couche de diffusion. Pour compenser, la couche de diffusion s'étend dans la solution. En conclusion, la couche de diffusion limite le transport de masse exprimé par la première loi de Fick, qui

par conséquent ne peut atteindre un état stationnaire (Galus, 1994). Donc, plus le courant diminue après le pic de réduction du Cd, plus la couche de diffusion limite le transport de masse et plus le transport de masse limite les réactions faradiques à la surface de l'électrode. Les figures 18 2A, 18 2B et 18 2C représentent les réponses de la microélectrode lors de l'analyse par voltampérométrie d'une espèce électroactive (Cd) à différentes concentrations, sans revêtement (figure 18 2A), avec un revêtement en Hg (figure 18 2B) et avec un revêtement en Bi (figure 18 2C). À l'inverse de la macroélectrode, le courant ne montre aucune diminution après le pic d' E_{redCd} (-0,8 V vs Ag/AgCl). Par conséquent, les réactions faradiques ayant lieu sur la surface de l'électrode sont à leur capacité maximale. Donc, les réactions de réduction ne sont pas limitées par le transport de masse, qui n'est pas limité par la couche de diffusion (Montenegro et al., 1990). En conclusion, la microélectrode juste après sa polarisation atteint un état stationnaire, les composantes de la première loi de Fick sont constantes durant toute la polarisation (Montenegro et al., 1990; Stulik et al., 2000). Les figures 18 3A, 18 3B et 18 3C représentent les réponses de l'électrode de travail élaborée lors de l'analyse par voltampérométrie linéaire d'une espèce électroactive (Cd) à différentes concentrations sans revêtement (figure 18 3A), avec un revêtement en Hg (figure 18 3B) et avec un revêtement en Bi (figure 18 3C). Le comportement de l'électrode élaborée est similaire à celui d'une microélectrode, aucune diminution du courant n'est observée après l' E_{redCd} (-0,8 V vs Ag/AgCl). Par conséquent, lors de la polarisation de l'électrode élaborée, le transport de masse n'est pas limité par la couche de diffusion, l'électrode atteint un état stationnaire très

rapidement. Donc, l'électrode élaborée montre un comportement électrochimique similaire à une microélectrode.

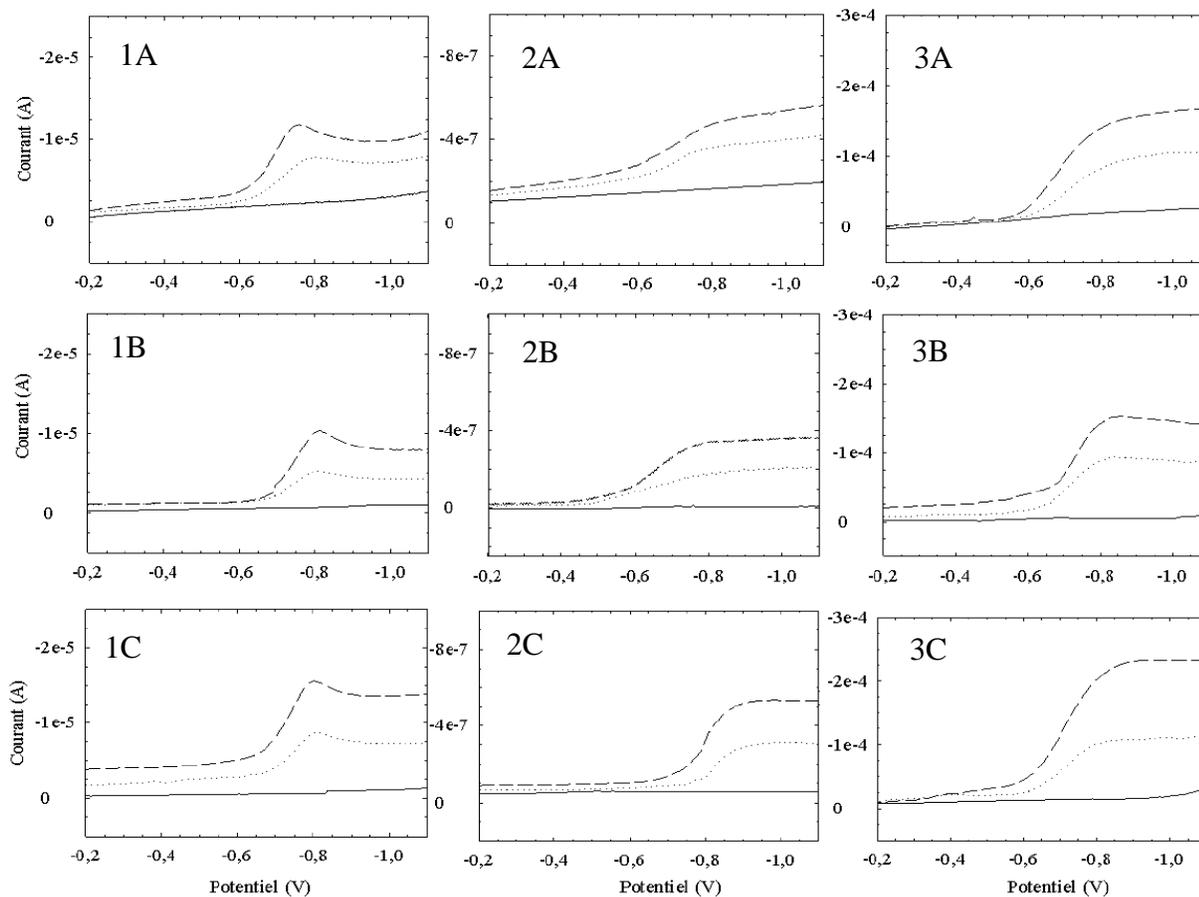


Figure 18: Réponses (1) d'une macroélectrode, (2) d'une microélectrode et (3) de l'électrode de travail élaborée lors de l'analyse par voltampérométrie linéaire d'une espèce électroactive (Cd) dans une solution de KCl à 35 % (— : ligne de base, : $2,7 \times 10^{-6} \text{M}$, -- : $5,3 \times 10^{-6} \text{M}$). Les caractéristiques des surfaces des trois électrodes sont : (A) absence de revêtement, (B) avec un revêtement en Hg et (C) avec un revêtement en Bi.

Le tableau 2 rassemble les valeurs décrivant la réponse des trois électrodes lors de l'analyse par voltampérométrie linéaire du Cd représentées dans les figures 18. H représente les hauteurs du pic de réduction du Cd (-0,8 V vs Ag/AgCl), C représente l'ampleur de la diminution du courant après le pic de réduction du Cd, donc C quantifie

l'impact de la couche de diffusion sur le flux de l'espèce électroactive et donc sur le rendement des réactions faradiques à la surface de l'électrode. Les valeurs des ratios H_{Au}/S , H_{Hg}/S et H_{Bi}/S dans le tableau 2 confirment l'hypothèse que l'électrode élaborée a un comportement similaire à celui d'une microélectrode. Si l'électrode élaborée se comportait comme une macroélectrode, les ratios de l'électrode de travail élaborée (H_{Au}/S , H_{Hg}/S et H_{Bi}/S) devraient être environ sept fois supérieurs aux valeurs des ratios de la macroélectrode. La surface de la macroélectrode est environ sept fois moins importante que celle de l'électrode de travail élaborée, mais les valeurs des ratios sont seulement deux fois plus élevées que celui de la macroélectrode. Cette différence entre les valeurs des ratios peut être causée par la morphologie cylindrique de l'électrode de travail élaborée. En effet, celle-ci est caractérisée par une morphologie cylindrique et donc par une diffusion cylindrique qui s'ajoute à la diffusion linéaire. Donc, le courant total d'une diffusion cylindrique est plus important que le courant total d'une diffusion linéaire d'une macroélectrode de même surface. Mais, cette différence dans les valeurs des ratios peut aussi être expliquée par un comportement électrochimique de l'électrode élaborée similaire à une microélectrode.

Électrode	S (mm ²)		Au	Hg	Bi	
Macroélectrode, disque	1,77	H (A)	10,00	9,29	14,60	
		C (A)	2,00	2,50	1,96	
		C_{Au}/H_{Au}	0,20	C_{Hg}/H_{Hg}	0,27	C_{Bi}/H_{Bi}
Microélectrode, disque	0,0079	H (A)	0,33	0,34	0,48	
Électrode élaborée, cylindre	11,95	H (A)	139	141	221	
		H_{Bi}/H_{Au}	H_{Bi}/H_{Hg}	H_{Au}/S	H_{Hg}/S	H_{Bi}/S
Macroélectrode, disque	1,46	1,57	5,65	5,25	8,25	
Microélectrode, disque	1,48	1,44	41,66	42,80	61,53	
Électrode élaborée, cylindre	1,59	1,57	11,63	11,80	18,49	

Tableau 2: Tableau descriptif des caractéristiques électrochimiques déduites des figures 20 avec : H, H_{Au} , H_{Hg} et H_{Bi} la hauteur du pic de réduction du Cd en ampères avec respectivement une surface électroactive en Au, en Hg et en Bi; C, C_{Au} , C_{Hg} et C_{Bi} représentent l'amplitude en ampères de la diminution du courant après le pic de réduction du Cd. Toutes les valeurs d'H et de C sont normalisées à 10^{-6} , toutes les valeurs du tableau sont en valeurs absolues.

En conclusion, l'électrode de travail élaborée se comporte comme une microélectrode, le transport de masse n'est pas limité par la couche de diffusion. Les réactions faradiques à la surface de l'électrode sont à leur capacité maximale. Donc, durant la chronoampérométrie de 3600 s dans le milieu d'étude, la quantité de métaux réduits à la surface de l'électrode sera proportionnelle au milieu étudié.

3.2.2.2. Impact du revêtement de Bi sur la couche de diffusion et le transport de masse

Dans le tableau 2, les valeurs du ratio C/H pour les trois conditions de surface de la macroélectrode (sans revêtement : C_{Au}/H_{Au} , avec un revêtement en Hg : C_{Hg}/H_{Hg} et avec un revêtement en Bi : C_{Bi}/H_{Bi}) sont respectivement de 0,20, 0,27 et 0,13. Ce qui signifie que la diminution du courant après le pic de réduction du Cd est moins importante lorsque l'électrode est recouverte d'un revêtement en Bi que dans les deux autres conditions de surface. Donc, la présence d'un revêtement en Bi à la surface de l'électrode diminue l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse. Cette particularité peut s'expliquer par la structure du revêtement en Bi. Les figures 19A, 19B et 19C sont des photographies de la morphologie de la surface de l'électrode de travail élaborée (sans revêtement : figure 19A, avec un revêtement en Hg : figure 19B et avec un revêtement en Bi : figure 19C). Le revêtement en Bi est une structure dendritique en relief. Cette structure forme des microenvironnements qui se comportent comme des ultramicroélectrodes diminuant l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse.

3.2.2.3. Impact du revêtement de Bi sur la sensibilité de la méthode développée

Dans le tableau 2, les valeurs d'H les plus importantes pour chacune des électrodes sont dans les conditions où la surface est recouverte d'un revêtement en Bi. Les valeurs des ratios H_{Bi}/H_{Au} , H_{Bi}/H_{Hg} , H_{Au}/S , H_{Hg}/S et H_{Bi}/S confirment cette hypothèse. En effet, les valeurs des ratios H_{Bi}/H_{Au} , H_{Bi}/H_{Hg} démontrent que la sensibilité de la méthode élaborée est 1,5 fois plus importante avec un revêtement en Bi que dans les deux autres conditions de surface. Cette particularité est liée à la structure dendritique en relief du revêtement en Bi.

Cette morphologie augmente la surface en contact avec la solution, et donc augmente la surface électroactive de l'électrode se traduisant par une augmentation du courant.

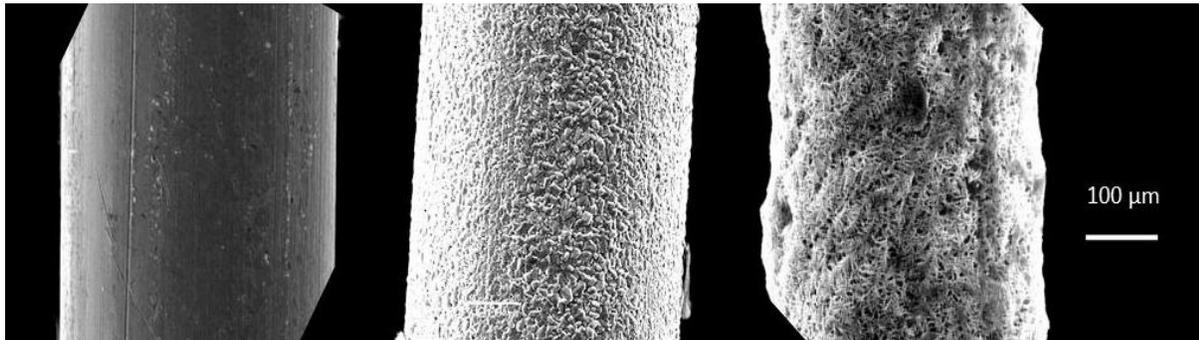


Figure 19: Photographies au MEB de la surface de l'électrode de travail élaborée (A) sans revêtement, (B) avec un revêtement en Hg et (C) un revêtement en Bi

3.3. CONCLUSION

Pour la formation d'un revêtement en bismuth, deux techniques d'électrodéposition peuvent être utilisées : une chronoampérométrie et une technique pulsée. Les paramètres optimums de la chronoampérométrie sont : t_{dep} : 850 s et E_{dep} : -0,45 V vs Ag/AgCl. Les paramètres optimums pour la technique pulsée sont : E_{dep} -0,45 V vs Ag/AgCl; E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, HP 0,47 V, t_{seq} 1 s et t_{ox} 0,04 s. De plus pour une bonne conservation du film de Bi, il est impératif de sécher l'électrode élaborée pendant 15 s après l'électrodéposition et de la tremper dans l'éthanol pendant 3 s exactement. En conclusion, les deux techniques d'électrodéposition s'appliquent à la formation d'un revêtement en bismuth sur une électrode cylindrique.

L'électrode élaborée a un comportement similaire à une microélectrode. Donc, le transport de masse n'est pas limité par la couche de diffusion. Les réactions faradiques à la

surface de l'électrode sont à leur capacité maximale. Donc, durant la chronoampérométrie de 3600 s dans le milieu d'étude, la quantité de métaux réduits à la surface de l'électrode sera proportionnelle à celle du milieu étudié. De plus, la présence d'un revêtement en bismuth diminue l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse et augmente la sensibilité de la méthode. Le revêtement en Bi s'organise selon une structure dendritique en relief. Cette structure dendritique forme des microenvironnements qui se comportent comme des ultramicroélectrodes individuelles. De plus, la structure dendritique en relief augmente la surface en contact avec la solution augmentant la sensibilité de la méthode développée.

Chapitre 4.

APPLICATION DE LA MÉTHODE ÉLABORÉE,

Détermination des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liés aux conditions d'oxydoréduction dans les interfaces eau-sédiment et oxiqye-suboxiqye-anoxiqye

4.1. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'électrode de travail élaborée a été optimisée et étudiée. La présence d'un revêtement de Bi augmente la sensibilité de la méthode développée, facilite la formation de l'aérosol lors de l'impact du laser de l'AL et diminue l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse. De plus, l'électrode élaborée a montré un comportement similaire à une microélectrode. Cette particularité permet d'appliquer une chronoampérométrie de 3600 s sur l'électrode sans que le transport de masse ne soit limité par la couche de diffusion. Cela donne lieu à une quantité de métaux réduits à la surface de l'électrode proportionnelle à celle du milieu étudié. La méthode développée a été élaborée pour l'étude des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans la zone d'interface eau-sédiment et oxiqye-suboxiqye-anoxiqye d'un environnement sédimentaire marin. Ce chapitre applique la méthode développée sur un environnement sédimentaire marin contrôlé (microcosmes).

Le premier objectif de ce chapitre est de déterminer les espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin contrôlé

avec la méthode et l'électrode de travail développées et de comparer les résultats avec une méthode éprouvée (microélectrode d'or plaquée au mercure). Le deuxième objectif est d'explorer l'application de la méthode élaborée sur une contamination en divers métaux traces (Cd, Pb, Hg, Ag, Cu, Zn) aux interfaces eau-sédiment et oxique-suboxique-anoxique. Cet objectif permet d'observer la réponse de la méthode sur l'étude d'une contamination en métaux traces dans un environnement sédimentaire marin. Le troisième objectif porte sur la réponse de la méthode sur l'étude des ratios isotopiques du Pb dans un environnement sédimentaire marin.

4.2. MATERIELS ET METHODES

Tout d'abord, l'électrode de travail est confectionnée et recouverte d'un film de bismuth. Puis, l'électrode est introduit verticalement dans le sédiment pour subir une chronoampérométrie de 3600 s. Après l'électrodéposition, les métaux réduits à la surface de l'électrode sont échantillonnés par ablation laser (AL), et analysés par spectromètre de masse avec un plasma à couplage inductif (SM-PCI).

4.2.1. Confection de l'électrode de travail

L'électrode de travail est un fil d'or d'un diamètre de 100 μm et d'une pureté de 99,998 % (Premion® High purity precious metals). Le fil d'or est soudé à l'étain à un fil de cuivre d'un diamètre de 600 μm . Une pipette pasteur en verre est travaillée pour obtenir une forme particulière représentée sur la figure 20. Le fil d'or est introduit dans la pipette en verre, puis le fil est fixé à l'époxy (Buehler® Epoxicure™) sur la pipette en verre. Le fil

d'or doit être tendu et ne doit pas toucher la paroi en verre (mauvaise adhérence du revêtement en Bi). Les deux extrémités de la pipette en verre sont scellées par de l'époxy. Ensuite, l'électrode de travail est nettoyée dans un bain d' HNO_3 à 7 % (69,0 % -70.0 % J.T. BAKER INSTRA-ANALYZEP® Reagent) pendant au moins une journée, puis rincée à l'éthanol anhydre (Laboratoire MAT INC.).

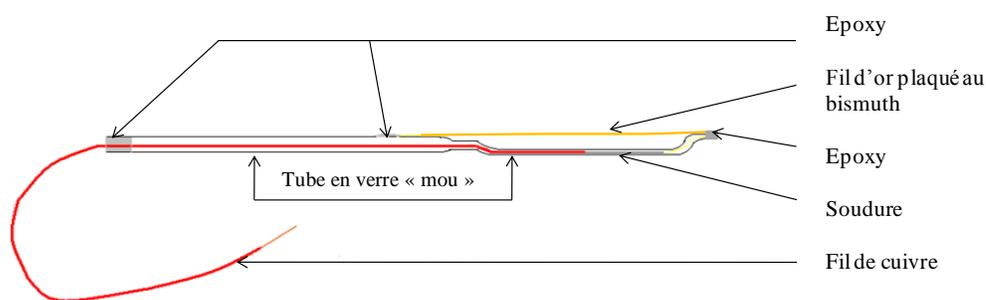


Figure 20: Représentation schématique de l'électrode de travail élaborée pour l'analyse des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin contrôlé (microcosmes).

4.2.2. Protocole pour la formation d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode de travail élaborée

La technique de plaquage utilisée pour la formation du revêtement en Bi est une technique à potentiel pulsée. Les paramètres de la technique pulsée sont : t_{dep} : 850 s, E_{dep} : -0,45 V vs Ag/AgCl, E_{oxy} 0,02 V vs Ag/AgCl, HP 0,47 V, t_{seq} 1 s, t_{red} 0,96 s et t_{ox} 0,04 s. Après chaque électrodéposition, la microélectrode doit être immédiatement sortie de la solution et séchée horizontalement à l'air pendant 15 s, puis trempée dans l'éthanol anhydre (Laboratoire MAT INC.) pendant précisément 3 s. L'instrument utilisé pour l'électrodéposition est un potentiostat/galvanostat Modulab Solartron configuré pour

mesurer les très faibles courants (Pstat + Femto Ammeter, Analytical AMETEK). Le système d'exploitation est ZPlot-LabTM. La cellule électrochimique est composée d'une électrode de référence Ag/AgCl et d'une électrode auxiliaire en platine (fil de platine de 762 µm de diamètre d'une pureté de 99,95 %, Alfa Aesar). La solution de plaquage est composée de 10^{-3} M Bi^{+3} issu d'une solution mère certifiée à 1000 ppm de Bi^{+3} + 10 % d'acide nitrique (SCP Science), d'acide tartarique hydraté à 0,1 M (Aldrich Chemical CO. INC.) et d'acide perchlorique à 1 M (70 % Laboratoire MAT INC.). Avant chaque déposition, la solution de plaquage est désoxygénée à l'azote (azote comprimé, Air Liquide) pendant une période minimale de 30 minutes.

4.2.3. Milieu d'étude pour l'application de la méthode développée : microcosme

L'application de la méthode développée s'effectue dans un milieu sédimentaire marin contrôlé. La figure 21 représente le système associé à un microcosme. Le système est composé d'un aquarium d'une longueur de 40 cm, d'une largeur de 19,5 cm et d'une profondeur de 26 cm. Un système de circulation d'eau est couplé à l'aquarium. Celui-ci comprend un bidon de 20 L relié à l'aquarium par un système d'écoulement par gravité. Ensuite, l'eau acheminée par le système à gravité est réintroduite vers le bidon par une pompe. Pour éviter l'apparition de conditions suboxiques, une pompe à air est installée dans le bidon contenant l'eau de mer. Le sédiment provient de la station F1 située dans le Fjord du Saguenay aux positions géographiques suivantes : 48 °15.175 N ; 070 °08.044 W. Le sédiment a été prélevé par un carottier boîte de 50 cm de longueur, de largeur et de profondeur pendant une mission à bord du Coriolis II (septembre 2009). La stratification du

sédiment n'a pas été conservée. Avant l'insertion du sédiment dans l'aquarium, le sédiment a été trié (extraction de la macrofaune) et homogénéisé. Après l'introduction du sédiment dans l'aquarium, le système est rempli d'eau de mer filtrée sur lit de sable d'une salinité de 28 ‰ provenant de la station aquicole de Pointe-au-Père, Rimouski, Québec, Canada. L'acclimatation du sédiment s'est effectuée sur 3 mois à température ambiante, pendant lesquels la salinité et l'oxygène ont été constamment mesurés.

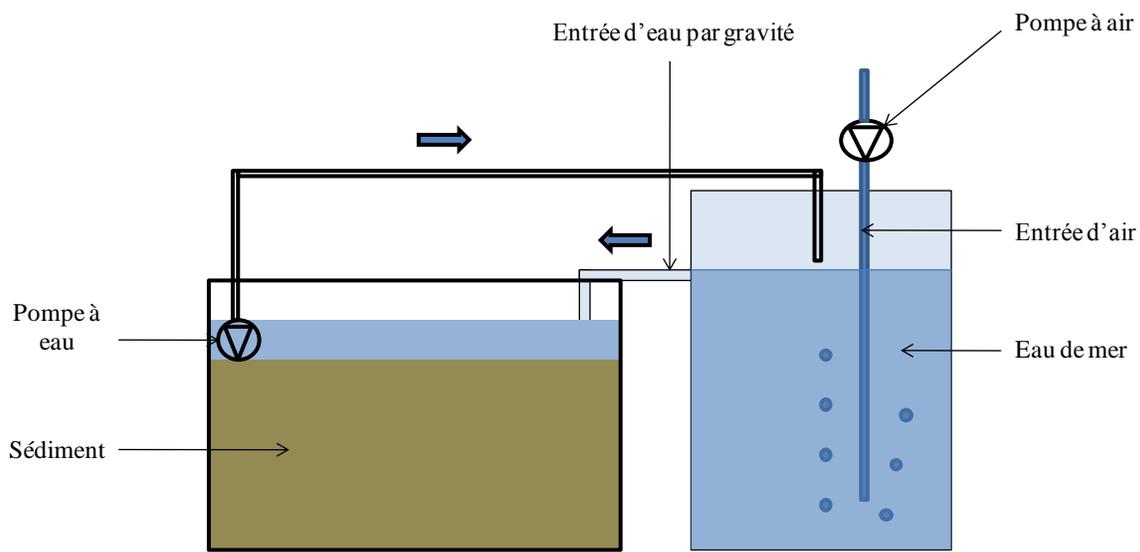


Figure 21: Schéma d'un microcosme avec son système de circulation d'eau et d'alimentation en air pour l'application de la méthode développée sur l'analyse des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans un environnement sédimentaire marin

4.2.4. Protocole de contamination en métaux traces

La contamination en métaux traces (Cd et Pb) se fait dans une partie isolée du microcosme. Un push-core de 6,6 cm de diamètre interne est introduit dans le microcosme (figure 22). Celui-ci est oxygéné en permanence par un système de bullage en air. La

contamination en métaux traces (Cd et Pb) se fait dans l'eau sus-jacente au sédiment. Une quantité est introduite pour obtenir une concentration de $5 \times 10^{-6} \text{M}$ des différents métaux traces. Pour cela, le volume d'eau est déterminé, ainsi que la quantité de métaux traces à introduire à partir de solutions standards de 1000 ppm +2-5 % HNO_3 (SCP Science). Le diluant est l'eau surnageante. Par la suite, cette solution est introduite dans la zone de contamination (eau sus-jacente) par le biais d'une seringue de 20 ml (Becton Dickinson, Luer-LokTM).

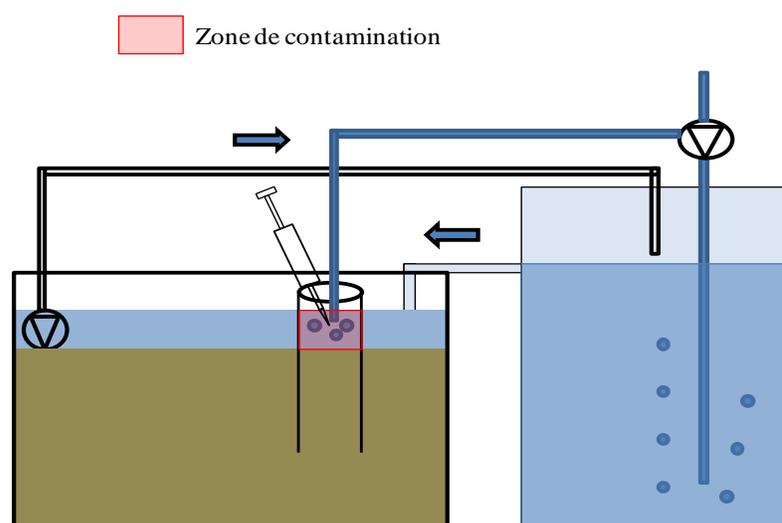


Figure 22: Représentation du protocole de contamination en métaux traces pour l'application de la méthode élaborée dans un environnement sédimentaire marin contrôlé. La contamination en métaux traces se fait à l'intérieur du push-core.

4.2.5. Électrodéposition par chronoampérométrie : Réduction des métaux traces et des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction

L'instrument utilisé pour les électrodépositions est un potentiostat/galvanostat Modulab Solartron configuré pour mesurer les faibles courants (Pstat + Femto Ammeter,

Analytical AMETEK) avec comme système d'exploitation ZPlot-Lab[™]. La cellule électrochimique utilisée est composée d'une électrode de référence Ag/AgCl et d'une électrode auxiliaire en Pt (fil de platine de 762 μm de diamètre d'une pureté de 99,95%, Alfa Aesar). Le potentiel de réduction (E_{dep}) imposé est de -1,1 V vs Ag/AgCl pendant 3600 s. La valeur de -1,1 V vs Ag/AgCl est la valeur minimale délimitée par le mur de réduction de l'électrode élaborée. Après cette valeur, l'électrodéposition des métaux est en compétition avec la réduction de l' H_2O en H_2 . La figure 23 représente le système d'électrodes introduit dans la zone d'étude. L'électrode de travail est introduite perpendiculairement à la surface du sédiment.

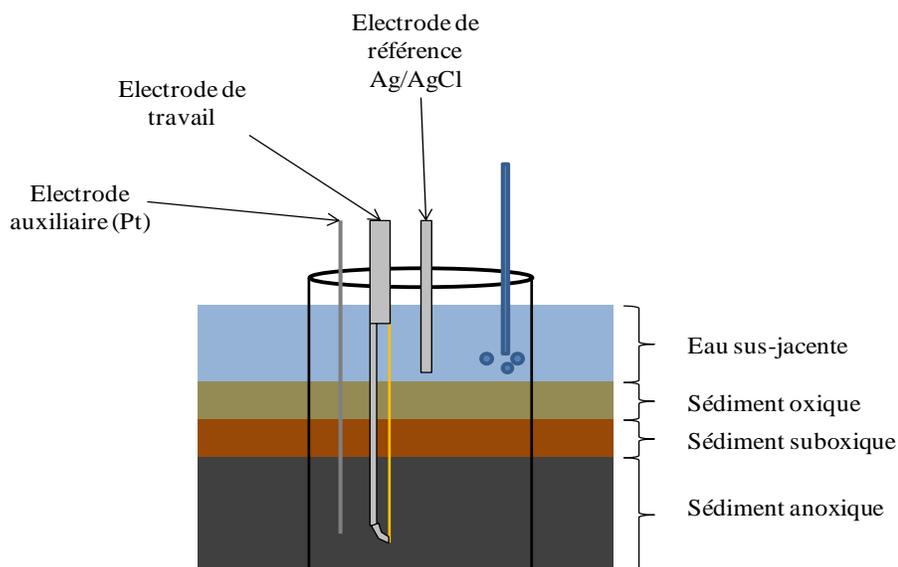


Figure 23: Représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée lors de l'électrodéposition par chronoampérométrie pour la réduction des métaux traces et des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction dans le push-core introduit dans un microcosme

Elle doit être en contact avec l'eau sus-jacente, le sédiment oxique, suboxique et anoxique. L'électrode auxiliaire est enfoncée dans le sédiment à proximité de l'électrode de

travail. L'électrode de référence est placée à la surface du sédiment la plus proche possible des deux autres électrodes.

4.2.6. Description du plan d'expérimentation

L'expérience se déroule sur 48 h avec comme $t = 0h$ la contamination de l'eau surnageante en métaux traces (Cd et Pb). Le tableau 3 décrit les différents temps d'électrodéposition par chronoampérométrie sur huit microélectrodes.

Temps (h)	Action
t = 0h	Électrodéposition sur l'électrode 1
t = 1h	Contamination de l'eau surnageant Electrodéposition sur l'électrode 2
t = 3h	Électrodéposition sur l'électrode 3
t = 6h	Électrodéposition sur l'électrode 4
t = 12h	Électrodéposition sur l'électrode 5
t = 24h	Électrodéposition sur l'électrode 6
t = 36h	Électrodéposition sur l'électrode 7
t = 48h	Électrodéposition sur l'électrode 8

Tableau 3: Représentation du plan d'expérimentation pour l'application de la méthode développée sur l'étude d'une contamination en métaux traces (Cd et Pb)

4.2.7. Description des différents paramètres utilisés lors de l'analyse par AL SM-PCI

L'ablation laser utilisée est de type Nd-YAG avec une longueur d'onde de 213nm (UP-213-AS New Wave Research, MEO Laser Ablation software). Le SM-PCI utilisé est

un Agilent 7500c avec comme logiciel d'interface ChemStation. Les éléments analysés sont : ^{114}Cd , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{63}Cu , ^{56}Fe , ^{55}Mn , ^{209}Bi et ^{197}Au . Les paramètres expérimentaux de l'AL et de l'SM-PCI sont notés dans le tableau 4.

SM-PCI	Énergie RF	1500 W
	Liaison RF	1,72 V
	Gaz vecteur (Ar)	0,2 L min ⁻¹
	Gaz dense	0 L min ⁻¹
AL	Mode d'ablation	ligne
	Taille du point	15 µm
	Vitesse de déplacement du laser	75 µm s ⁻¹
	Fréquence de l'impact du laser	5 Hz
	Gaz vecteur dans la chambre d'ablation(He)	0,75 L min ⁻¹

Tableau 4: Descriptions des différents paramètres de l'AL SM-PCI lors de l'application de la méthode développée sur le comportement d'une contamination en métaux traces dans un environnement sédimentaire contrôlé

4.3. RESULTATS ET DISCUSSION

4.3.1. Objectif 1 : Détermination des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin contrôlé avec la méthode développée

La figure 24A montre les profils des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction (O_2 , Fe, Mn et S^{2-}) déterminées par une méthode conventionnelle (technique des microélectrodes Au-Hg) et la figure 24B représente les profils des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction (Fe et Mn) déterminées par la méthode développée. L'objectif est de comparer une méthode éprouvée par la littérature (microélectrode Au-Hg) avec la méthode élaborée. Il est important de noter que les axes ont

des unités différentes. La calibration n'ayant pas été étudiée et optimisée, les CPS ne peuvent être convertis en une unité de concentration telle que les mg.L^{-1} ou les $\mu\text{mol L}^{-1}$.

La méthode conventionnelle détermine l' O_2 , l'I $^-$, le S^{2-} et les espèces chimiques du Fe et du Mn (Luther II et al., 1998). La méthode élaborée détermine seulement les espèces du Fe, du Mn et l'I $^-$. Les profils d'I $^-$ ne sont pas représentés dans les figures 24A et 24B, pourtant, les deux méthodes détectent cette espèce. Mais, dans notre milieu d'étude, aucun signal associé à l'I $^-$ n'a été détecté pour aucune des deux méthodes. Donc, la méthode développée détermine moins d'espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction que la méthode conventionnelle. L'oxygène dissous ainsi que les formes sulfurées ne peuvent être déterminés par la méthode élaborée pour les raisons suivantes. La réaction de réduction de l' O_2 forme du peroxyde d'hydrogène (Luther II et al., 2008), qui reste soluble dans l'échantillon. Par conséquent, l'oxygène ne peut être analysé par le système AL SM-PCI. Les formes sulfurées (S^{2-}) ne peuvent être analysées par le système SM-PCI utilisé dans ce mémoire. La masse molaire de l' O_2 est équivalente à celle du S. Le plasma du PCI est en contact avec l'air ambiant et donc avec l'oxygène de l'air. Pour quantifier le soufre, le plasma devrait être isolé de l'air ambiant par un flux de xénon. Cette installation est très onéreuse comparée à l'utilisation de l'argon. Mais, si un système est doté de cette installation, il est possible que les espèces du soufre soient analysées.

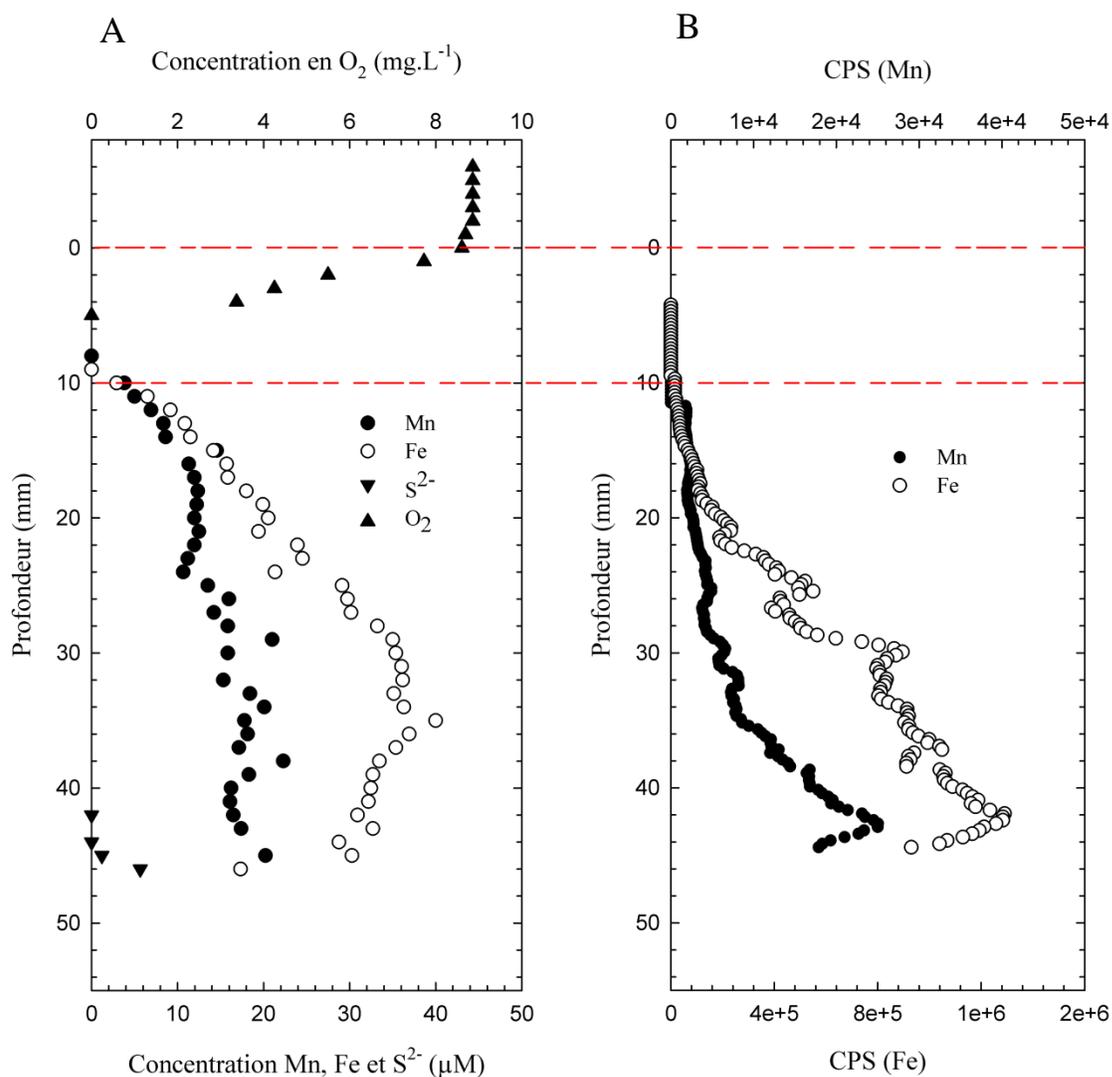


Figure 24: Profils des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction déterminées (A) par la méthode des microélectrodes d'Au-Hg et (B) par la méthode élaborée (CPS : coups par secondes) dans un environnement sédimentaire marin contrôlé.

La profondeur déterminée par la méthode élaborée et la méthode conventionnelle sur le début des cycles géochimiques du Mn et du Fe coïncide. L'apparition du Mn et du Fe est observée à 10 mm de profondeur dans le sédiment. Néanmoins, les profils du Mn et du Fe déterminés par les deux méthodes présentent des différences. Cette hétérogénéité du signal peut être causée par la variation spatiale des profils (Luther II et al., 1998; Ma et al., 2007)

des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction ou par les phénomènes de fractionnements influençant la composition élémentaire de l'aérosol formé par AL (Russo et al., 2002). Il faut considérer aussi la différence de spéciation des espèces mises en jeu lors de l'analyse par la méthode développée et par la méthode conventionnelle.

La spéciation du Fe déterminée par la méthode conventionnelle est le Fe (II). Son potentiel de réduction est de $-1,43 \text{ V vs Ag/AgCl}$. La méthode élaborée ne détermine que les espèces dont le potentiel de réduction est inférieur à $-1,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Mais, le potentiel de réduction du Fe (III) est compris entre $-0,2$ et $-0,9 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Donc, l'espèce de Fe déterminée par la méthode développée est le Fe (III). Le Fe (III) dans les eaux porales d'un sédiment est principalement lié à des ligands organiques expliquant la large gamme de potentiel de réduction (Brendel et Luther II, 1995; Luther II et al., 1999). Par conséquent, la différence entre les deux profils de Fe déterminés par la méthode conventionnelle et par la méthode élaborée peut s'expliquer par l'analyse de deux spéciations différentes du Fe (Fe (II) et Fe (III)).

L'espèce de Mn déterminée par la méthode conventionnelle est le Mn (II) qui est caractérisé par un potentiel de réduction de $-1,55 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Le manganèse a été longtemps considéré sous seulement deux formes : une forme soluble : le Mn (II) et une forme insoluble non électrodéposable : le Mn (IV). Mais, récemment, une nouvelle forme de Mn a été mise à jour : le Mn (III) (Trouwborst et al., 2006; Yakushev et al., 2009). Cet état d'oxydation du Mn jouerait un rôle important dans le cycle géochimique du Mn dans la couche suboxique. De plus, le Mn (III) représente une partie non négligeable de la totalité

du Mn. Par exemple, dans l'estuaire du Saint Laurent au Québec, 85% du Mn dissout est du Mn (III) (Madison et al., 2011), mais aussi, dans la mer Noire, le Mn (III) représente 43 % du Mn total dans la couche suboxique (Trouwborst et al., 2006; Yakushev et al., 2009). Le Mn (III) serait principalement formé à la limite supérieure de la zone suboxique (oxydation du Mn (II)) ainsi qu'à la limite inférieure (réduction de MnO_2) (Konovalov et al., 2004; Trouwborst et al., 2006). Le Mn (III) a une très forte attirance avec les ligands organiques (Trouwborst et al., 2006; Pakhomova et al., 2009; Yakushev et al., 2009). Il est maintenant considéré comme un donneur ou un accepteur d'électrons dans le cycle géochimique du Mn dans la zone suboxique (Trouwborst et al., 2006). La méthode conventionnelle comporte sur sa surface électroactive un revêtement de mercure. Le Mn a une faible solubilité avec le mercure. Ce qui expliquerait l'absence de signal des formes du Mn (III) avec la méthode conventionnelle. Par contre, le Mn présente une grande solubilité avec le bismuth (Banks et al., 2005). Lorsque la microélectrode élaborée est placée dans le milieu d'étude sans électrodéposition pendant une heure, l'analyse par AL-PCI-MS a mis en évidence la présence d'une faible quantité de Mn. Par conséquent, le Mn (III) associé à des ligands organiques interagirait avec la composition chimique de l'électrode élaborée. Donc, lors de l'introduction de la microélectrode élaborée un flux de Mn (III) associé à des ligands se met en place du milieu à étudier vers la surface de l'électrode. De plus, pendant l'électrodéposition par chronoampérométrie, les flux s'intensifient. Donc, l'augmentation du signal signifie que le potentiel de réduction des différentes formes du Mn (III) est supérieur ou égal à -1,1 V vs Ag/AgCl.

Donc, la méthode élaborée est capable de déterminer la profondeur où les cycles géochimiques du Mn et du Fe débutent avec une résolution spatiale au millimètre. Mais les espèces déterminées entre les deux méthodes ne sont pas les mêmes. La méthode conventionnelle détermine le Mn (II) et le Fe (II), lorsque la méthode élaborée détermine le Mn (III) et le Fe (III). Le Mn (III) et le Fe (III) sont principalement liés à des ligands organiques et ont un potentiel de réduction inférieur à -1,1 V vs Ag/AgCl. Les potentiels de réduction du Fe (III) sont connus, mais les potentiels de réduction du Mn (III) lié à des ligands organiques n'ont pas été déterminés. Néanmoins, l'ajout d'un ligand compétitif a permis de déterminer la présence de Mn (III) par des techniques voltampérométriques (Trouwborst et al., 2006). Mais actuellement, aucun potentiel de réduction pour une mesure *in situ* n'a été déterminé.

4.3.2. Objectif 2 : Étude du comportement d'une contamination en métaux traces dans un environnement marin sédimentaire contrôlé

Le Cd, le Pb, L'Hg, l'Ag, le Zn et le Cu ont été analysés par la méthode développée dans une cellule électrochimique avec comme électrolyte de l'eau nanopure et KCl à 35%. À une concentration de 10^{-8} M, tous les métaux traces ont été détectés. Précédemment, le Cd a été décrit comme le métal trace le plus biodisponible dans un environnement marin (forte affinité avec les ions chlorures). Pour cela, le Cd a été choisi pour l'application de la méthode développée sur le comportement d'une pollution métallique dans la zone d'interface eau-sédiment et oxiqye-suboxiqye-anoxiqye. Néanmoins, la méthode élaborée peut être appliquée à tous les métaux dont le potentiel de réduction est supérieur ou égal à

-1,1 V vs Ag/AgCl. Précédemment, la fraction biodisponible a été décrite comme le potentiel de toxicité d'un métal trace. Cependant, les méthodes électrochimiques dosent la fraction électrodéposable des métaux présents dans le milieu. Cette fraction ne représente pas nécessairement la totalité de la fraction biodisponible. Une des deux formes majoritaires du Cd dans un environnement marin est le CdCl^+ (figure 3A). Ce complexe est présent à 40%, son potentiel de réduction est de -0,75 V vs Ag/AgCl. La deuxième forme majoritaire à 50% est le CdCl_2^0 , qui n'est pas électrodéposable. Donc, lors de la détermination du Cd par la méthode élaborée, seule la forme CdCl^+ sera dosée. Mais, comme le Cd est principalement sous ces deux formes (90%), la méthode élaborée dose approximativement 40% de la fraction biodisponible du Cd. Donc, la méthode élaborée dose la fraction électrodéposable des métaux traces, qui n'est pas nécessairement représentative de la fraction biodisponible du métal mis en jeu.

La figure 25 montre les profils du Cd^{114} à différents temps ($t = 0\text{h}$ à $t = 48\text{h}$) de la contamination dans le milieu d'étude. Avant contamination ($t=0\text{h}$), le profil déterminé par la méthode élaborée montre que le sédiment est dépourvu ou comporte une concentration de Cd^{114} inférieure à la limite de détection de la méthode élaborée. La limite de détection n'a pas été évaluée dans ce mémoire, mais à partir d'une concentration de 10^{-9}M en Cd dans des conditions analytiques simples (solution d'eau nanopure et de KCl à 35 ‰), le signal obtenu par la méthode élaborée se confond avec le bruit de fond du SM-PCI. Après l'injection du contaminant ($t \neq 0\text{h}$), la méthode élaborée qualifie la concentration en Cd^{114} sous forme de CPS (coups par secondes). À ce stade du développement de la méthode

élaborée, la calibration n'a pas été étudiée et optimisée, donc les CPS ne peuvent être convertis en une unité de concentration telle que les mol L^{-1} .

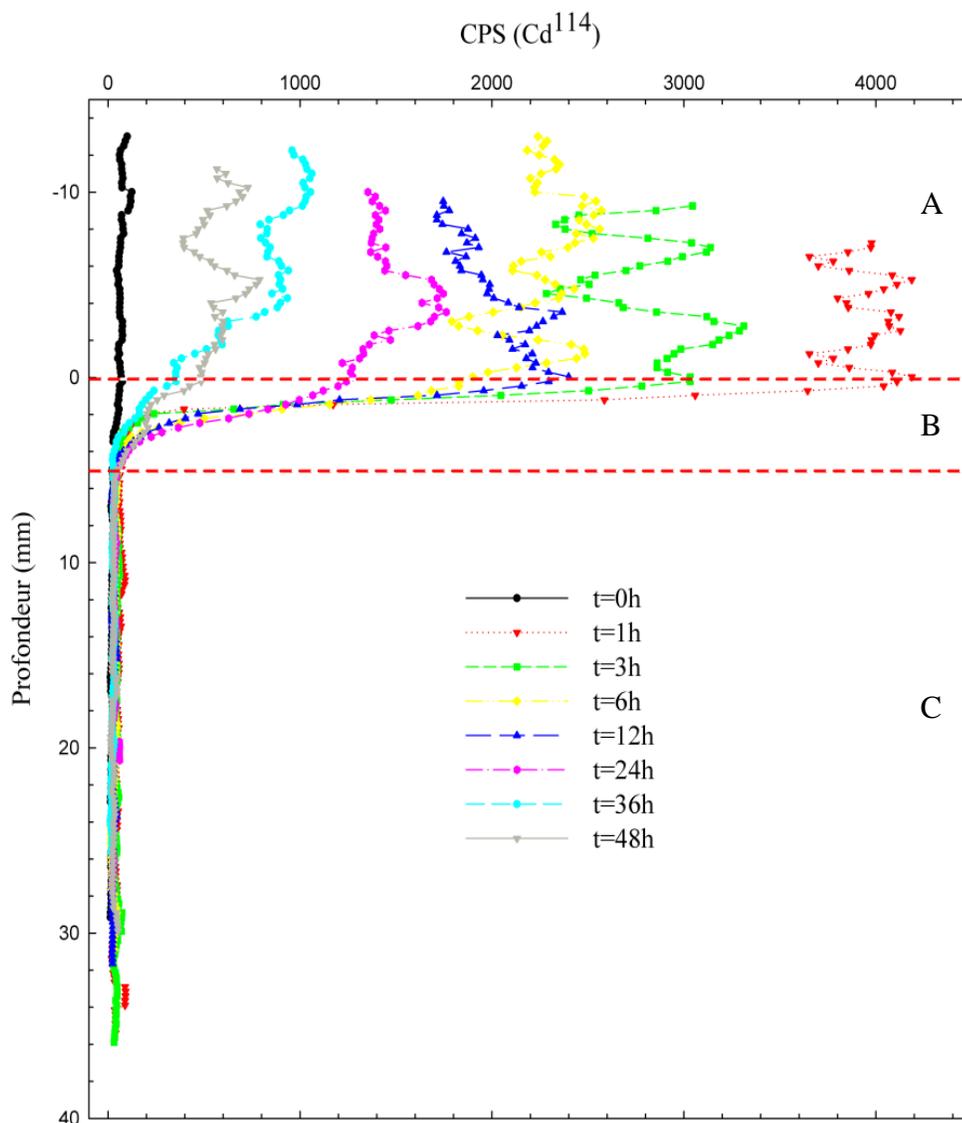


Figure 25: Représentation graphique des différents profils du Cd^{114} en CPS en fonction de la profondeur à différents temps de la contamination déterminés par la méthode développée dans un environnement sédimentaire marin.

Les profils en CPS du Cd^{114} sont délimités en trois zones : A, B et C (figure 25). La zone A comprend toute la colonne d'eau (valeurs de profondeur négatives) jusqu'à l'interface eau-sédiment (valeur nulle de la profondeur). Le signal en CPS y est le plus important, c'est dans cette zone que le contaminant a été introduit (Cd). La zone B s'étend de l'interface eau-sédiment (valeur de la profondeur nulle) jusqu'aux valeurs nulles de Cd en CPS, c'est la zone dite de gradient. La zone C comprend la couche de sédiment inférieur à la zone B. Les valeurs de Cd^{114} en CPS sont nulles sur toute la profondeur.

Le Cd dans un environnement marin oxygéné (pH 8,2 et Eh > 0), se lie avec les ions chlorures en différents complexes (paragraphe 1.1.2.). Normalement, dans la zone A, les profils de Cd devraient être constants. De plus, la présence d'un système de bullage dans la zone de contamination permet une homogénéisation rapide du Cd dans la colonne d'eau. Malheureusement, les profils présentent de fortes variations pouvant provoquer le chevauchement de certains profils à des temps différents. L'exemple des profils t=3h et de t=6h met en valeur ce chevauchement. Cette instabilité du signal peut être engendrée par plusieurs phénomènes. En premier lieu, une électrodéposition hétérogène sur l'électrode élaborée pourrait causer cette variation. Mais, le film de bismuth a été optimisé pour être homogène sur toute la longueur de l'électrode (chapitre 3). De plus, les variations engendrées par une hétérogénéité de la répartition des métaux sur la surface de l'électrode ne peuvent provoquer une telle fluctuation du signal. En second lieu, la présence de molécule de grosse taille telle que la matière organique électrodéposable pourrait causer la

variation de l'intensité du signal. En effet les molécules de grosses tailles pourraient recouvrir la surface de l'électrode provoquant une hétérogénéité des espèces réduites à la surface de l'électrode. Mais, lors du test de la microélectrode à des concentrations connues en Cd dans des conditions analytiques simples (eau nanopure et KCL à 35 %), cette instabilité a été aussi observée.

Une troisième cause probable de la fluctuation du signal sont les phénomènes de fractionnement influençant la composition élémentaire de l'aérosol formé lors de l'impact du laser de l'AL et l'acheminement de l'aérosol vers le plasma du PCI (paragraphe 2.2.3.1.). Le fractionnement intrinsèque est un type de fractionnement. L'Au, le Cd, le Bi et le Pb comportent des indices de fractionnement les plus élevés, entre 2 et 2,5 (Russo et al., 2002). Ce qui indique que l'Au, le Cd, le Bi et le Pb sont sujets à de forts phénomènes de fractionnements et ne formeront pas un aérosol représentatif de l'échantillon lors de l'ablation. De plus, certains des éléments mis en jeu comportent des rayons ioniques importants comme l'Au, le Cd et le Pb (Au : 137 pm, Cd : 114 pm et Pb : 106 pm) comparés au Bi et au Ca (Bi : 98 pm et Ca : 118 pm). Donc, l'aérosol formé par l'ablation du Bi subit moins de phénomènes de fractionnement qu'un aérosol constitué d'Hg (Hg : 150.3 ppm), ce qui favorise son utilisation pour la formation d'un revêtement sur la surface de l'électrode. L'Au, le Cd, le Bi et le Pb comportent de fortes valeurs de la somme des énergies de première et seconde ionisations (2870 kJ mol⁻¹, 2499 kJ mol⁻¹, 2313 kJ mol⁻¹, 2166 kJ mol⁻¹ respectivement) comparée à celle du Ca (1735 kJ mol⁻¹). Ce qui signifie qu'un substrat métallique composé majoritairement d'Au et de Bi formera un aérosol qui sera plus influencé par les phénomènes de fractionnement que pour un substrat composé

majoritairement de Ca, comme une coquille de moule. Précédemment, la morphologie du cratère a été décrite comme un témoin des phénomènes de fractionnement influençant la composition élémentaire de l'aérosol. La figure 26 montre une image au MEB de la morphologie des cratères après un échantillonnage par AL. Les cratères ne présentent pas de contours nets. Des éclaboussures se sont formées dans la zone d'impact du laser, conduisant à la formation d'un plasma et de la déposition de matériel lors de l'impact du laser. Donc un tri des éléments composant l'échantillon peut survenir. Dès la formation de l'aérosol, la composition élémentaire subit des phénomènes de fractionnement, et donc la composition de l'aérosol n'est plus représentative des caractéristiques de l'échantillon. La figure 26, met en valeur la superficie du revêtement en Bi mis sous forme d'aérosol lors de l'ablation. La superficie de Bi mis sous forme d'aérosol est bien plus importante que la superficie du cratère. Cette particularité augmente la sensibilité de la méthode.

Des phénomènes de fractionnements peuvent aussi subvenir lors de l'impact du laser sur l'échantillon (transfert d'énergie, émission de particules de taille hétéroclite) et lors de l'acheminement de l'aérosol vers le plasma du PCI (phénomène de gravité et processus de condensation), mais aussi lors de l'ionisation de l'aérosol au contact du plasma du PCI (Russo et al., 2002). Lorsque l'on observe la formation de l'aérosol lors de l'impact du laser, on voit des particules éjectées et transportées par le flux d'hélium dans la chambre de l'AL. Ces particules sont de tailles variables et ne semblent pas être expulsées de façon continue. De plus, ces particules sont de l'ordre de quelques micromètres (évaluée à l'œil nu sur les images émises par la caméra de l'AL au cours de l'ablation). Comme on a pu le voir précédemment, la formation de particules de grosses tailles ou de tailles variables

cause des phénomènes de fractionnement lors du transport de l'aérosol (paragraphe 2.2.3). Dans le cas, où on observe visuellement une disparité de la taille des particules, il est fort probable que ce phénomène provoque une variation du signal. De plus, lors de l'ablation de l'échantillon, le film de bismuth peut se détacher et être emporté par le flux d'hélium. Le transfert d'énergie lors de l'impact du laser est la cause de la vaporisation du revêtement en Bi. Donc l'aérosol formé peut être enrichi ou appauvri en élément à analyser de l'échantillon en fonction si l'on ajoute de la matière ou s'il l'on impacte une zone déjà vaporisée (Mank et al., 1999). En effet dans le paragraphe 2.2.3., la disparité de la taille des particules, la formation de particules de grosse taille ont été énumérées comme des facteurs pouvant provoquer des phénomènes de fractionnement. En conclusion, les différents processus de fractionnement modifient l'aérosol formé lors de l'impact du laser jusqu'à son ionisation dans le plasma du PCI, pouvant être à l'origine de la fluctuation du signal détecté par le SM. Pour optimiser la méthode élaborée, il serait essentiel de comprendre et de quantifier l'impact de ces phénomènes de fractionnement sur la composition élémentaire de l'aérosol et donc sur l'intensité du signal. Il serait très intéressant d'évaluer la répartition de la taille des particules à la sortie de l'AL et à l'entrée de la PCI par microscopie électronique (Arroyo et al., 2009) ou grâce à un conteur de particules (Jackson et Günther, 2003).

La zone B nommée zone de gradient s'étend de l'interface eau-sédiment jusqu'à des valeurs nulles du Cd^{114} en CPS (absence de Cd ou limite de détection de la méthode élaborée). Les valeurs de profondeur où la concentration en Cd devient nulle sont similaires pour chacun des profils de temps. La méthode développée est donc capable de déterminer

précisément les limites d'une zone de gradient et de déterminer le sens et l'évolution dans le temps d'un flux. La figure 24 met en valeur la profondeur (5 mm) où la concentration en oxygène est nulle. Cette profondeur coïncide approximativement à la limite inférieure de la zone B. Comme décrite précédemment, le Cd dans un milieu marin oxygéné reste majoritairement biodisponible et électrodéposable. Ce qui explique la présence de Cd dans le sédiment oxique. Comme, le Cd a été introduit dans l'eau surnageante, le sédiment est dépourvu de Cd. Donc, un flux s'opère de la colonne d'eau vers le sédiment oxique.

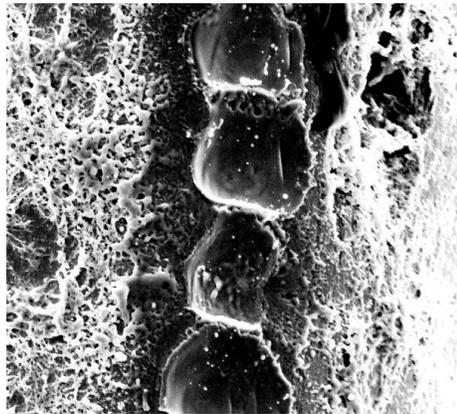


Figure 26: Photographie par MEB de la morphologie des cratères après l'impact de L'AL sur l'électrode élaborée. Les conditions expérimentales sont : fréquence : 5 Hz, taille du faisceau : 15 μm , vitesse de déplacement du laser : 75 $\mu\text{m s}^{-1}$ et puissance maximale du laser : 80 %

La zone C représente le sédiment suboxique et anoxique. Un sédiment dépourvu d'oxygène joue un rôle de puits pour les métaux. Comme décrit dans le paragraphe 1.1.2., le Cd interagit avec les ASV, la pyrite et les formes automorphes du FeS pour former des composés insolubles, donc non électrodéposables. Donc le sédiment dans la zone C se

comporte comme un puits pour le Cd, ce qui explique les valeurs nulles de concentrations. En conclusion, un flux diffuse de l'eau surnageante vers la couche oxygène jusqu'aux sédiments anoxiques où le Cd est piégé sous forme particulaire.

La figure 27 représente la décroissance de la concentration en Cd^{114} dans la colonne d'eau (zone A) déterminée par la méthode développée et par une méthode conventionnelle (dosage de l'eau surnageant par SM-PCI). Les valeurs obtenues par le dosage par SM-PCI représentent la concentration totale en mol L^{-1} de Cd^{114} . Par contre, la méthode élaborée détermine la fraction électrodéposable détectée par MS du Cd^{114} en CPS, qui représente une fraction non négligeable de la fraction biodisponible (paragraphe 1.2.). Pour chacune des deux méthodes, une concentration à $t = 0\text{h}$ a été déterminée. La valeur de $t = 0\text{h}$ associée au dosage par SM-PCI est non nulle, ce qui correspond à la contamination en métaux traces du sédiment prélevé dans le fjord du Saguenay (Québec, Canada, chapitre 1.1.3). La calibration de la méthode n'étant pas optimisée, les deux courbes de décroissance exponentielle (polynôme inversé du troisième degré) ne comportent pas les mêmes unités d'ordonnées (CPS et mol L^{-1}). La comparaison de la tendance des décroissances ne peut être discutée sur des courbes ayant des unités d'ordonnées différentes.

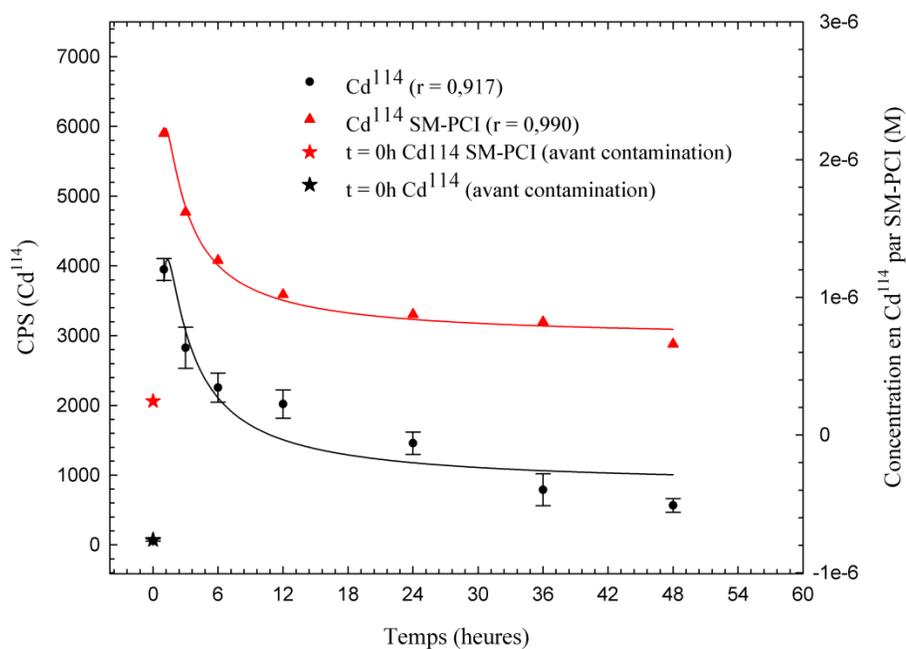


Figure 27: Représentation graphique des quantités de Cd^{114} dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin contrôlé déterminées par (triangle) une analyse par SM-PCI (mol L^{-1}) et déterminées par (cercle) la méthode élaborée (CPS).

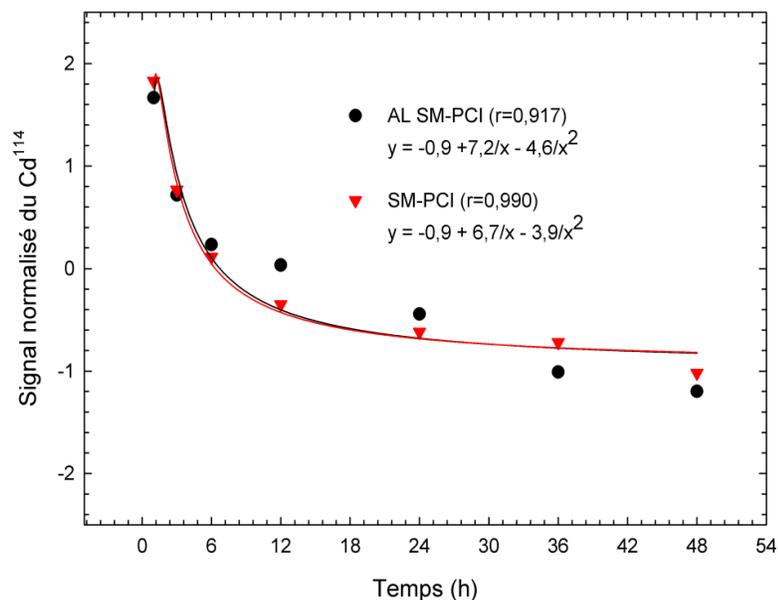


Figure 28: Représentation graphique des quantités de Cd^{114} normalisées (\bar{x} -moyenne) dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin contrôlé déterminées par (triangle) une analyse par PCI- SM et par (cercle) la méthode élaborée

Pour cela, les valeurs de la méthode développée et de la méthode conventionnelle sont normalisées (x-moyenne). La figure 28 représente les valeurs normalisées de Cd^{114} déterminées par les deux méthodes. La tendance pour les deux méthodes semble être identique. Les équations (polynôme du deuxième degré) des courbes de régression confirment cette hypothèse. Par conséquent, la décroissance exponentielle de la quantité de Cd^{114} déterminée par les deux méthodes semble être identique. Précédemment, le signal en Cd^{114} dans la colonne d'eau a été décrit comme hétérogène. Cette variation du signal pourrait être issue de la modification de l'aérosol de l'impact du laser de l'AL jusqu'à l'analyse par SM-PCI. Néanmoins, les valeurs moyennées sur toute la colonne d'eau (zone A) en fonction des différents temps après la contamination semblent donner des résultats satisfaisants.

En conclusion, la méthode développée est capable de déterminer des profils concordants sur la zone de flux et sur la zone où il n'y a théoriquement aucune forme dissoute de Cd. Même si aucune calibration ou standardisation n'est ajoutée à la méthode développée, celle-ci peut être utilisée pour un premier aperçu d'un environnement sédimentaire marin. L'utilisation d'un standard interne permettrait de s'affranchir de ces phénomènes de fractionnement pour pouvoir obtenir des signaux stables et interprétables. Si une calibration pour la méthode élaborée était développée et optimisée, la méthode pourrait déterminer les flux et la concentration en espèces dissoutes d'une contamination métallique ainsi que les conditions d'oxydoréduction au travers des espèces chimiques dissoutes dans un environnement sédimentaire marin.

4.3.3. Objectif 3 : Application de la méthode développée à l'analyse des isotopes stables du Pb dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin

La figure 29 présente les ratios isotopiques du ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb analysés par AL SM-PCI et par SM-PCI. Le système de détection utilisé dans cette étude apporte une précision à l'unité. Normalement, pour l'étude des ratios isotopiques, il est nécessaire d'avoir un SM à haute résolution permettant d'obtenir la composition élémentaire de l'élément (précision minimale de 4 à 5 décimales) (De Hoffmann et Stroobant, 2005). Néanmoins, les valeurs des ratios isotopiques du Pb déterminées par la méthode développée (AL SM-PCI) sont comparées avec une méthode conventionnelle (SM-PCI). Les valeurs de $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ et de $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ obtenues par SM-PCI et par AL SM-PCI sont semblables. Les valeurs moyennes sont respectivement de 0,49 et 2,04, de plus les incertitudes sont au maximum 4 fois plus élevées que celle obtenue par SM-PCI. Par contre, les ratios isotopiques du $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ne sont pas semblables entre les deux méthodes. Les valeurs des ratios isotopiques du $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ par SM-PCI sont de 0,84, par contre, pour une analyse par AL SM-PCI les valeurs sont en moyenne de 0,82 avec comme valeur maximale 0,84 et comme minimale 0,81. Les valeurs des ratios isotopiques du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ présentent une déviation similaire à celle décrite pour le $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Les valeurs déterminées par SM-PCI sont de 1,18 et par AL SM-PCI les valeurs sont en moyenne de 1,21 avec comme valeur maximale 1,23 et comme minimale 1,20. De plus, les valeurs des ratios isotopiques du $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sont beaucoup moins reproductibles que pour les valeurs des ratios du $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ déterminés par SM-PCI. Donc, le ^{207}Pb subit plus de déviation que le ^{206}Pb et le ^{208}Pb .

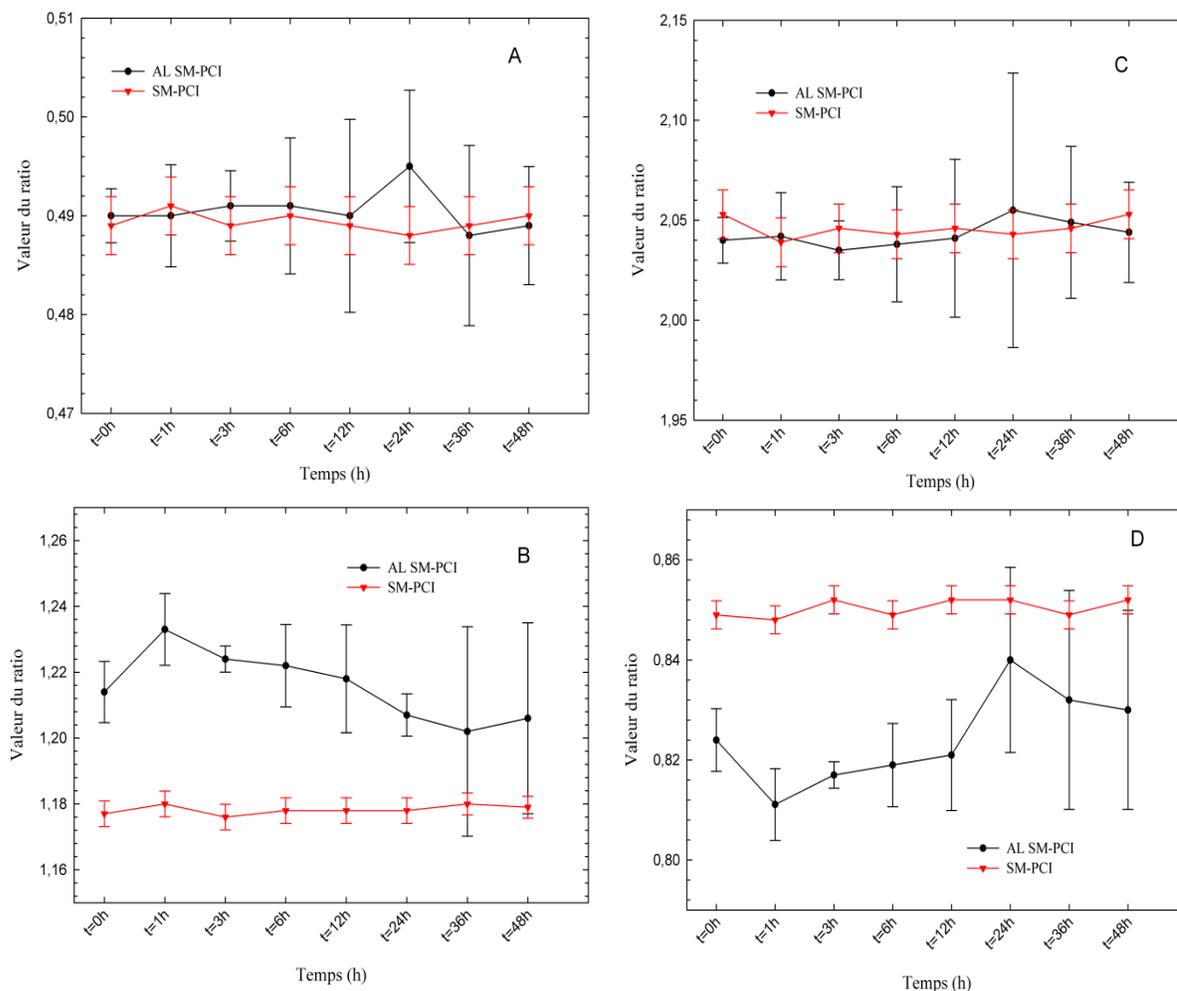


Figure 29: Représentation graphique des ratios du (A) $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$, du (B) $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, du (C) $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et du (D) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ déterminés par (▼) une analyse par SM-PCI et par (●) la méthode élaborée dans l'eau surnageante d'un environnement sédimentaire marin.

La déviation entre les deux méthodes peut être provoquée par la modification de la composition élémentaire de l'aérosol par les phénomènes de fractionnement et par les interférences isobariques et les interférences liées à la formation d'éléments polyatomiques

ou d'éléments doublement chargés (paragraphe 2.2.2.) (Barker, 1999). Les interférences isobariques et les interférences liées à la formation d'éléments polyatomiques ou d'éléments doublement chargés s'opèrent pendant l'ionisation de l'aérosol par le système du PCI. Dans le cas du ^{206}Pb , ^{207}Pb et du ^{208}Pb , il n'y a aucun élément comportant une masse atomique similaire à celle des isotopes du Pb, par conséquent, il n'y a pas d'interférences isobariques possible. Les interférences dues à la formation d'éléments polyatomiques comprennent la formation de MO^+ , de MAr^+ et de M^{++} . L'Os, l'Ir et le Pt (osmium, iridium, platine) sont les éléments pouvant influencer respectivement le ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb en formant des MO^+ . Mais l'Os, l'Ir et le Pt sont présents en quantité infinitésimale dans les échantillons analysés. De plus, le SM-PCI utilisé forme en moyenne 1,5 % d'oxyde sur l'abondance totale de l'élément mise en jeu, ce qui signifie que seulement 1,5 % de l'abondance total va interférer le signal des différents isotopes du Pb. Donc, les oxydes formés n'ont pas un impact assez important pour influencer le signal de l'élément quantifié. Par contre, les isotopes du Pb peuvent à leur tour former des oxydes et par conséquent diminuer l'intensité du signal, mais seulement 1,5 % de l'abondance de l'isotope. Les isotopes majoritaires de l'erbium (^{166}Er , ^{167}Er et ^{168}Er) peuvent influencer l'intensité du signal des isotopes du Pb en formant des MAr^+ . Néanmoins, même si les isotopes correspondants sont les isotopes majoritaires, il est peu probable que les échantillons analysés contiennent de l'erbium. Les M^{++} susceptibles d'influencer les isotopes du Pb devraient avoir une masse atomique de 412, 414 et 416 (m/z). Par conséquent, les interférences par des éléments doublements chargés sont impossibles. Par contre, les isotopes du Pb peuvent devenir des doublements chargés et donc le ratio m/z les

définirait comme du Rb (rubidium) pour le ^{206}Pb et du Ru (ruthénium) et Pd (palladium) pour le ^{208}Pb . Mais, la quantité de M^{++} est en moyenne de 1,5 % de l'abondance de l'élément. Comme pour les MO^{++} , l'écart observé entre les deux méthodes ne peut être issu de l'interférence provoquée par les doublements chargés. Si la déviation observée sur les ratios isotopiques comprenant le ^{207}Pb était due à la formation d'oxyde ou d'éléments polyatomiques, l'ensemble des isotopes du Pb devrait être influencé. Mais, il est clair que seulement le ^{207}Pb présente une forte déviation.

Par contre, la modification de la composition élémentaire de l'aérosol formé lors de l'ablation laser par les phénomènes de fractionnement peut être une cause de la déviation du signal du ^{207}Pb . Dans les paragraphes 2.2.3.1. et 4.3.2., les processus de fractionnement modifiant la composition élémentaire de l'aérosol sont détaillés. Ces processus de fractionnement modifient aléatoirement la composition de l'aérosol formé (Russo et al., 2002), ce qui pourrait expliquer la sous-estimation du ^{207}Pb .

4.4. CONCLUSIONS

La méthode développée est capable de déterminer les conditions d'oxydoréduction d'un environnement sédimentaire marin au travers de la détermination des espèces chimiques dissoutes liées à ces conditions. Par contre, la méthode ne détermine que le Fe (III), le Mn (III) et l'I (-I). L'utilisation d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode a permis de mettre en évidence la présence de Mn (III) dans l'environnement d'étude. Par contre, pour l'application de la méthode développée sur l'étude du comportement des métaux traces dans l'interface eau-sédiment et oxiqne-suboxiqne-anoxiqne, la méthode a

rencontré quelques problèmes. En effet, les profils de Cd dans la colonne d'eau montrent de grosses variations très probablement dues à la modification de la composition élémentaire de l'aérosol lors de son ablation et de son transport (phénomènes de fractionnements). Néanmoins, les valeurs moyennées sur toute la colonne d'eau (zone A) en fonction des différents temps après la contamination semblent donner des résultats comparables avec l'analyse en solution. En conclusion, même si la calibration de la méthode n'a pas été développée et optimisée, la méthode peut déterminer le sens des flux d'une contamination métallique. De plus, la méthode développée a montré de bons résultats sur la détermination des profondeurs où les valeurs de concentrations en Cd deviennent nulles. La méthode développée est donc capable de déterminer précisément les limites d'une zone de gradient et de déterminer le sens et l'évolution dans le temps d'un flux. De plus, les profils de Cd correspondent bien aux comportements théoriques (profil des espèces chimiques liées aux conditions d'oxydoréduction déterminées par la méthode approuvée). Dans la figure 25, la zone A détecte du Cd électrodéposable ce qui correspond au CdCl^+ présent dans un environnement marin oxygéné, la zone B dite zone de gradient correspond bien à la zone oxygène du sédiment où le Cd migre vers les couches dépourvues d'oxygène et la zone C où aucune concentration en Cd électrodéposable n'est détectée ce qui correspond aux couches dépourvues d'oxygène, là où le Cd est sous forme particulaire. Il est important de noter que la méthode ne s'applique pas seulement au Cd, mais aussi à tous les métaux dont le potentiel de réduction est supérieur à $-1,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$. Par contre, l'application de la méthode développée sur l'étude des ratios isotopiques du Pb n'a pas montré de résultats probants, la résolution du SM utilisé ne nous permet pas de tirer de conclusion sur

l'efficacité de la méthode sur l'étude des ratios du Pb. Pour conclure, il est important de noter que les phénomènes de fractionnement jouent un rôle important sur la composition élémentaire de l'aérosol formé par ablation, et que pour l'optimisation de la méthode élaborée, il serait judicieux de mieux les comprendre.

Chapitre 5.

CONCLUSION

Dans ce mémoire, un nouvel outil et une nouvelle méthode ont été développés. La méthode élaborée a été développée pour déterminer les métaux traces et les espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction dans l'interface eau-sédiment et oxiqye-suboxiqye-anoxiqye d'un environnement sédimentaire marin. La méthode développée est une technique *in situ* comportant des temps d'analyse courts (élaboration d'un profil en une demi-journée), des conditions expérimentales simples et une excellente résolution (de l'ordre du micromètre). Autour de cet objectif général, plusieurs objectifs spécifiques ont été étudiés donnant lieu à plusieurs conclusions. Le premier objectif spécifique portait sur le développement d'un revêtement de Bi. Il a été démontré que la présence d'un revêtement de Bi sur la surface de l'électrode élaborée est indispensable pour le bon fonctionnement de la méthode. Ce revêtement augmente la sensibilité de la méthode, permet une meilleure formation de l'aérosol lors de l'ablation et diminue l'impact de la couche de diffusion sur le transport de masse. Deux techniques électrochimiques ont été optimisées pour la formation du film de Bi : une électrodéposition par chronoampérométrie et une électrodéposition à potentiel pulsée. Les deux techniques ont montré des résultats similaires et reproductibles. Lors de l'étude du comportement électrochimique de l'électrode de travail élaborée, il a été démontré qu'elle se comportait comme une microélectrode. Donc, l'électrode élaborée peut être insérée dans la méthode développée (aucune limitation du transport de masse). Le second objectif portait sur l'application de la

méthode développée dans un environnement sédimentaire marin contrôlé. La méthode développée a montré de bons résultats sur la détermination des espèces chimiques dissoutes liées aux conditions d'oxydoréduction ainsi que sur la détermination des profils des espèces dissoutes du cadmium. Néanmoins, la méthode développée demande une optimisation supplémentaire pour la détermination des profils de cadmium et de différents métaux traces dissouts dans un environnement sédimentaire marin. Le signal du Cd en CPS présente une hétérogénéité importante dans la colonne d'eau. Mais, lorsque les valeurs du signal du Cd en CPS sont moyennées et normalisées, la méthode détermine une décroissance exponentielle dans le temps similaire à une décroissance déterminée par l'analyse du Cd de l'eau surnageante par SM-PCI. Donc, les valeurs moyennées du Cd en CPS peuvent être une solution permettant de s'affranchir de l'hétérogénéité du signal probablement causé par les phénomènes de fractionnement de l'aérosol lors de l'ablation et du transport vers le plasma du PCI. Mais, il est important de noter que la méthode développée détermine la fraction électrodéposable des métaux qui n'est pas nécessairement égale à la fraction biodisponible, et l'analyse de l'eau surnageante par SM-PCI détermine le Cd total. Donc, même si la méthode développée montre des variations très probablement dues aux différents processus de fractionnement sur l'aérosol pendant sa formation par ablation ou lors de son transport vers le plasma du PCI, la méthode est capable de détecter une pollution à un niveau de 10^{-8} M et de déterminer le sens des flux dans l'interface eau-sédiment et oxiqne-suboxiqne-anoxiqne. Par contre, pour l'application de la méthode sur l'étude des ratios isotopiques du Pb, la méthode n'a pas montré de résultats satisfaisants. Ces résultats non concluants sont liés à la faible résolution du système SM utilisé.

En conclusion, la méthode élaborée permet de déterminer les conditions d'oxydoréduction au travers des espèces chimiques liées à ces conditions, mais aussi de détecter la présence d'une contamination en métaux traces d'un environnement sédimentaire marin. Il faut cependant tenir compte des phénomènes de fractionnement lors de l'ablation de l'échantillon par AL. Donc, il est essentiel de comprendre et de quantifier l'impact de ces phénomènes de fractionnement. De plus, l'utilisation d'un standard certifié pourrait permettre de s'affranchir des phénomènes de fractionnement. Un second point qui serait judicieux d'aborder dans une étude future serait la calibration de la méthode élaborée. La calibration de la méthode développée permettrait une évaluation semi-quantitative du degré de pollution et des flux dans le milieu d'étude. Une troisième étude envisageable serait de confirmer l'analyse de la forme d'oxydation du Mn (III) par la méthode développée. En effet, le dosage de cette forme d'oxydation serait un point fort de la méthode développée. De plus, pour permettre à la méthode d'élargir sa fenêtre électrochimique, il serait intéressant d'essayer l'électrodéposition par chronoampérométrie sans le système de trois électrodes, mais seulement en imposant un potentiel fixe continu. Cette configuration permettrait de s'affranchir du mur de réduction de l'eau et donc de pouvoir imposer un courant continu plus important et réduire des espèces dissoutes qui n'étaient pas comprises dans la méthode développée dans ce mémoire. Pour l'application de la méthode développée sur l'étude des ratios isotopiques, il serait intéressant d'utiliser un spectromètre de masse à haute résolution. Ainsi, si la méthode élaborée était calibrée et optimisée pour l'étude des ratios isotopiques, en une analyse, la méthode développée déterminerait les conditions d'oxydoréduction, les profils d'une grande gamme de métaux

traces ainsi que les flux associés, et déterminerait l'origine géographique d'une pollution dans un environnement sédimentaire marin. Dans ce cas, il est envisageable d'utiliser la méthode développée avec un générateur portatif dans la zone intertidale ainsi que sur un système automatisé submersible pour la zone tidale.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Allan, R. J. (1990). "Saguenay Fjord. A third factor in the toxic chemical contamination of the St. Lawrence River estuary." *Water pollution research journal of Canada* 25(1): 1-14.
- Allen, H. E. (1995). *Metal contaminated aquatic sediments*. Mich. Chelsea, Ann Arbor. . Michigan, United States of America: 292.
- Arroyo, L., Trejos, T., Gardinali, P. R. et Almirall, J. R. (2009). "Optimization and validation of a Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry method for the routine analysis of soils and sediments." *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 64(1): 16-25.
- Banks, C. E., Kruusma, J., Moore, R. R., Tomčík, P., Peters, J., Davis, J., Komorsky-Lovrić, S. et Compton, R. G. (2005). "Manganese detection in marine sediments: Anodic vs. cathodic stripping voltammetry." *Talanta* 65(2 SPEC. ISS.): 423-429.
- Bard, A. J. et Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons: 856.
- Bard, A. J., Inzelt, G. et Scholz, F. (2008). *Electrochemical Dictionary*. Springer. Budapest, Institut of chemistry.
- Barker, J. (1999). *Mass Spectrometry*. In: *Analytical chemistry by open learning*. John Wiley & Sons. Chischester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto: 509.
- Barnes Iv, J. H., Schilling, G. D., Hieftje, G. M., Sperline, R. P., Denton, M. B., Barinaga, C. J. et Koppenaal, D. W. (2004). "Use of a novel array detector for the direct analysis of solid samples by laser ablation inductively coupled plasma sector-field mass spectrometry." *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 15(6): 769-776.

- Baudrimont, M., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Boudou, A. et Blanc, G. (2005). "Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (*Crassostrea gigas*, *Cerastoderma edule* and *Ruditapes philippinarum*) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France)." *Science of the Total Environment* 337(1-3): 265-280.
- Besser, J. M., Brumbaugh, W. G., Ivey, C. D., Ingersoll, C. G. et Moran, P. W. (2008). "Biological and chemical characterization of metal bioavailability in sediments from Lake Roosevelt, Columbia River, Washington, USA." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 54(4): 557-570.
- Billon, G., Ouddane, B. et Boughriet, A. (2001a). "Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France, and identification of some factors controlling their generation." *Talanta* 53(5): 971-981.
- Billon, G., Ouddane, B., Laureyns, J. et Boughriet, A. (2001b). "Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments." *Physical Chemistry Chemical Physics* 3(17): 3586-3592.
- Bingham, F. T., Sposito, G. et Strong, J. E. (1984). "The effect of chloride on the availability of cadmium." *Journal of Environmental Quality* 13(1): 71-74.
- Blust, R., Kockelbergh, E. et Baillieul, M. (1992). "Effect of salinity on the uptake of cadmium by the brine shrimp *Artemia franciscana*." *Marine Ecology Progress Series* 84(3): 245-254.
- Bonfil, Y., Brand, M. et Kirowa-Eisner, E. (1999). "Determination of concentrations of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode." *Analytica Chimica Acta* 387(1): 85-95.
- Brendel, P. J. et Luther II, G. W. (1995). "Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(II) in porewaters of marine and freshwater sediments." *Environmental Science and Technology* 29(3): 751-761.

- Bruland, K. W., Coale, K. H. et Mart, L. (1985). "Analysis of seawater for dissolved cadmium, copper and lead: An intercomparison of voltammetric and atomic absorption methods." *Marine Chemistry* 17(4): 285-300.
- Bufflap, S. E. et Allen, H. E. (1995). "Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review." *Water Research* 29(1): 165-177.
- Buffle, J. et Horvai, G. (2000). In situ monitoring of aquatic systems, Chemical analysis and speciation. Iupac Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Wiley. 6.
- Caetano, M., Madureira, M. J. et Vale, C. (2003). "Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: Short-term laboratory study." *Water, Air, and Soil Pollution* 143(1-4): 23-40.
- Caetano, M., Madureira, M. J. et Vale, C. (2007). "Exchange of Cu and Cd across the sediment-water interface in intertidal mud flats from Ria Formosa (Portugal)." *Hydrobiologia* 587(1): 147-155.
- Canirio, J., Poissant, L., O'Driscoll, N., Vale, C., Pilote, M. et Lean, D. (2009). "Sediment processes and mercury transport in a frozen freshwater fluvial lake (Lake St. Louis, QC, Canada)." *Environmental Pollution* 157(4): 1294-1300.
- Capodaglio, G., Coale, K. H. et Bruland, K. W. (1990). "Lead speciation in surface waters of the eastern North Pacific." *Marine Chemistry* 29(C): 221-233.
- Chuan, M. C., Shu, G. Y. et Liu, J. C. (1996). "Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH." *Water, Air, and Soil Pollution* 90(3-4): 543-556.
- Clark, R. B. (2002). *Marine Pollution. Metals*. Oxford University Press. oxford, Oxford university press Inc. 1: 236 (298-125).
- Colbert, D., Coale, K. H., Berelson, W. M. et Johnson, K. S. (2001). "Cadmium flux in Los Angeles/Long Beach harbours and at sites along the California continental margin." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 53(2): 169-180.

- Croudace, I. W. (1995). "Heavy metal and hydrocarbon pollution in recent sediments from Southampton water, Southern England: A geochemical and isotopic study." *Environmental Science and Technology* 29(5): 1288-1296.
- Daniele, S., Baldo, M. A. et Bragato, C. (2008). "Recent developments in stripping analysis on microelectrodes." *Current Analytical Chemistry* 4(3): 215-228.
- De Baar, H. J. W., Saager, P. M., Nolting, R. F. et Van der Meer, J. (1994). "Cadmium versus phosphate in the world ocean." *Marine Chemistry* 46(3): 261-281.
- De Hoffmann, E. et Stroobant, V. (2005). Spectrométrie de masse. In: Sciences sup, DUNOD. Paris: 425.
- Deflandre, B., Mucci, A., Gagné, J. P., Guignard, C. et Sundby, B. j. (2002). "Early diagenetic processes in coastal marine sediments disturbed by a catastrophic sedimentation event." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(14): 2547-2558.
- Devos, W., Moor, C. et Lienemann, P. (1999). "Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14(4): 621-626.
- Devos, W., Senn-Luder, M., Moor, C. et Salter, C. (2000). "Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 366(8): 873-880.
- Diefenbacher P. (2009). Stable isotope signatures of heavy metals as tracers for anthropogenic pollution in the environment. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Zürich, Institut of Biogeochemistry and Pollutant Dynamics.
- Dollhopf, M. E., Nealson, K. H., Simon, D. M. et Luther II, G. W. (2000). "Kinetics of Fe^(III) and Mn^(IV) reduction by the Black Sea strain of *Shewanella putrefaciens* using in situ solid state voltammetric Au/Hg electrodes." *Marine Chemistry* 70(1-3): 171-180.

- Druschel, G. K., Emerson, D., Sutka, R., Suchecki, P. et Luther II, G. W. (2008). "Low-oxygen and chemical kinetic constraints on the geochemical niche of neutrophilic iron^(II) oxidizing microorganisms." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(14): 3358-3370.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E. et Tack, F. M. G. (2009). "Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review." *Science of the Total Environment* 407(13): 3972-3985.
- Du, X., Gong, W., Zhang, Y., Wang, M., Wang, S. et Anzai, J. I. (2007). "Preparation of bismuth film-modified gold electrodes for the determination of trace level of heavy metals in vegetables." *Sensor Letters* 5(3-4): 572-577.
- Durrant, S. F. et Ward, N. I. (2005). "Recent biological and environmental applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20(9): 821-829.
- Elderfield, H. et Rickaby, R. E. M. (2000). "Oceanic Cd/P ratio and nutrient utilization in the glacial Southern Ocean." *Nature* 405(6784): 305-310.
- Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T. et Zeman, J. (2006). "Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Pribram, Czech Republic." *Environmental Pollution* 142(3): 409-417.
- Fones, G. R., Davison, W., Holby, O., Jorgensen, B. B. et Thamdrup, B. (2001). "High-resolution metal gradients measured by in situ DGT/DET deployment in black sea sediments using an autonomous benthic lander." *Limnology and Oceanography* 46(4): 982-988.
- Furusawa, K., Takahashi, K., Kumagai, H., Midorikawa, K. et Obara, M. (1999). "Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser." *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 69(7).
- Gagné, F., Blaise, C., Pellerin, J. et Gauthier-Clerc, S. (2002). "Alteration of the biochemical properties of female gonads and vitellins in the clam *Mya arenaria* at contaminated sites in the Saguenay Fjord." *Marine Environmental Research* 53(3): 295-310.

- Gallon, C., Tessier, A., Gobeil, C. et Beaudin, L. (2005). "Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(13): 3199-3210.
- Galus, Z. (1994). *Fundamentals of electrochemical analysis*. Ellis Horwood. Chichester, England, Polish scientific publishers PWN. second edition: 26-28;568-592.
- Glazer, B. T., Luther II, G. W., Konovalov, S. K., Friederich, G. E., Trouwborst, R. E. et Romanov, A. S. (2006). "Spatial and temporal variability of the Black Sea suboxic zone." *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 53(17-19): 1756-1768.
- Gobeil, C., Macdonald, R. W., Smith, J. N. et Beaudin, L. (2001). "Atlantic water flow pathways revealed by lead contamination in Arctic basin sediments." *Science* 293(5533): 1301-1304.
- Gobeil, C., Rondeau, B. et Beaudin, L. (2005). "Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence river." *Environmental Science and Technology* 39(2): 456-464.
- Guillong, M. et Günther, D. (2002). "Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17(8): 831-837.
- Günther, D. (2002). "Laser-ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372(1): 31-32.
- Guo, T., DeLaune, R. D. et Patrick Jr, W. H. (1997). "The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment." *Environmental International* 23(3): 305-316.
- Hamelink, J. L., Landrum, P. F., Bergman, H. L. et Benson, W. H. (1994). *Bioavailability Physical, Chemical, and Biological Interactions*. La Point T. W., Walton B. T. et Ward C. H. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, Lewis publishers. 1: 239.

- Harper, M. P., Davison, W. et Tych, W. (2000). "DIFS - A modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils." *Environmental Modelling and Software* 15(1): 55-66.
- Harper, M. P., Davison, W., Zhang, H. et Tych, W. (1998). "Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(16): 2757-2770.
- Herzog, G. et Arrigan, D. W. M. (2005). "Determination of trace metals by underpotential deposition-stripping voltammetry at solid electrodes." *Trends in Analytical Chemistry* 24(3 SPEC. ISS.): 208-217.
- Hocevar, S. B., Ogorevc, B., Wang, J. et Pihlar, B. (2002). "A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry." *Electroanalysis* 14(24): 1707-1712.
- Hola, M., Konecna, V., Mikuska, P., Kaiser, J. et Kanicky, V. (2010). "Influence of physical properties and chemical composition of sample on formation of aerosol particles generated by nanosecond laser ablation at 213 nm." *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 65(1): 51-60.
- Horn, I. et Günther, D. (2003). "The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: Implications for LA-ICP-MS." *Applied Surface Science* 207(1-4): 144-157.
- Hutton, E. A., Hocevar, S. B. et Ogorevc, B. (2005). "Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis." *Analytica Chimica Acta* 537(1-2): 285-292.
- Hutton, E. A., Hočevar, S. B., Ogorevc, B. et Smyth, M. R. (2003). "Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol." *Electrochemistry Communications* 5(9): 765-769.
- Hwang, G. H., Han, W. K., Hong, S. J., Park, J. S. et Kang, S. G. (2009). "Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode." *Talanta* 77(4): 1432-1436.

- Ikehata, K., Notsu, K. et Hirata, T. (2008). "In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23(7): 1003-1008.
- Jackson, S. E. et Günther, D. (2003). "The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18(3): 205-212.
- Jeffries, T. E., Pearce, N. J. G., Perkins, W. T. et Raith, A. (1996). "Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - Implications for mineral microanalysis." *Analytical Communications* 33(1): 35-39.
- Jorgensen, B. B., Revsbech, N. P. et Cohen, Y. (1983). "Photosynthesis and structure of benthic microbial mats: microelectrode and SEM studies of four cyanobacterial communities." *Limnology & Oceanography* 28(6): 1075-1093.
- Kawakami, S. K., Seidel, J. L., Elbaz-Poulichet, F. et Achterberg, E. P. (2008). "Trace-metal biogeochemistry in the Mediterranean Thau Lagoon, a shellfish farming area." *Journal of Coastal Research* 24(4 SUPPL.): 194-202.
- Knight, K., Chenery, S., Zochowski, S. W., Thompson, M. et Flint, C. D. (1996). "Time-resolved signals from particles injected into the inductively coupled plasma." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11(1): 53-56.
- Komarek, M., Ettler, V., Chrastny, V. et Mihaljevic, M. (2008). "Lead isotopes in environmental sciences: A review." *Environment International* 34(4): 562-577.
- Konovalov, S., Samodurov, A., Oguz, T. et Ivanov, L. (2004). "Parameterization of iron and manganese cycling in the Black Sea suboxic and anoxic environment." *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 51(12): 2027-2045.
- Krolicka, A. et Bobrowski, A. (2004). "Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry - Electrochemical and microscopic study." *Electrochemistry Communications* 6(2): 99-104.

- Labonne, M., Ben Othman, D. et Luck, J. M. (2001). "Pb isotopes in mussels as tracers of metal sources and water movements in a lagoon (Thau Basin, S. France)." *Chemical Geology* 181(1-4): 181-191.
- Lane, T. W. et Morel, F. M. M. (2000). "A biological function for cadmium in marine diatoms." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97(9): 4627-4631.
- Lee, B. G., Lee, J. S., Luoma, S. N., Choi, H. J. et Koh, C. H. (2000). "Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments." *Environmental Science and Technology* 34(21): 4517-4523.
- Li, W. J. et Hsueh, K. L. (2007). "Study of electrodeposition of bismuth telluride by voltammetric methods and in-situ electrochemical quartz crystal microbalance method." *Thin Solid Films* 515(20-21): 7847-7854.
- Luther II, G. W., Brendel, P. J., Lewis, B. L., Sundby, B., Lefrancois, L., Silverberg, N. et Nuzzio, D. B. (1998). "Simultaneous measurement of O₂, Mn, Fe, I⁻, and S^(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode." *Limnology and Oceanography* 43(2): 325-333.
- Luther II, G. W., Glazer, B. T., Hohmann, L., Popp, J. I., Taillefert, M., Rozan, T. F., Brendel, P. J., Theberge, S. M. et Nuzzio, D. B. (2001). "Sulfur speciation monitored in situ with solid state gold amalgam voltammetric microelectrodes: Polysulfides as a special case in sediments, microbial mats and hydrothermal vent waters." *Journal of Environmental Monitoring* 3(1): 61-66.
- Luther II, G. W., Glazer, B. T., Ma, S., Trouwborst, R. E., Moore, T. S., Metzger, E., Kraiyya, C., Waite, T. J., Druschel, G., Sundby, B., Taillefert, M., Nuzzio, D. B., Shank, T. M., Lewis, B. L. et Brendel, P. J. (2008). "Use of voltammetric solid-state (micro)electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA)." *Marine Chemistry* 108(3-4): 221-235.
- Luther II, G. W., Reimers, C. E., Nuzzio, D. B. et Lovalvo, D. (1999). "In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a ROV to

determine dissolved O₂, Mn, Fe, S⁽⁻²⁾, and pH in porewaters." *Environmental Science and Technology* 33(23): 4352-4356.

- Ma, S., Luther II, G. W., Keller, J., Madison, A. S., Metzger, E., Emerson, D. et Megonigal, J. P. (2008). "Solid-state Au/Hg microelectrode for the investigation of Fe and Mn cycling in a freshwater wetland: Implications for methane production." *Electroanalysis* 20(3): 233-239.
- Ma, S., Luther II, G. W., Scarborough, R. W. et Mensinger, M. G. (2007). "Voltammetry: An in situ tool to monitor the health of ecosystems." *Electroanalysis* 19(19-20): 2051-2058.
- Madison, A. S., Tebo, B. M. et Luther Iii, G. W. (2011). "Simultaneous determination of soluble manganese(III), manganese(II) and total manganese in natural (pore)waters." *Talanta* 84(2): 374-381.
- Mank, A. J. G. et Mason, P. R. D. (1999). "A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14(8): 1143-1153.
- Mao, S. S., Mao, X., Greif, R. et Russo, R. E. (2000a). "Initiation of an early-stage plasma during picosecond laser ablation of solids." *Applied Physics Letters* 77(16): 2464-2466.
- Mao, S. S., Mao, X., Greif, R. et Russo, R. E. (2000b). "Simulation of a picosecond laser ablation plasma." *Applied Physics Letters* 76(23): 3370-3372.
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F., Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J. L. et Jézéquel, D. (2007a). "Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72(3): 497-510.
- Metzger, E., Simonucci, C., Viollier, E., Sarazin, G., Prévot, F. et Jézéquel, D. (2007b). "Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72(3): 406-419.

- Mikkelsen, Ø. et Schrøder, K. H. (2003). "Amalgam electrodes for electroanalysis." *Electroanalysis* 15(8): 679-687.
- Montaser, A. et Golightly, D. W. (1987). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Inc. Vch Publishers. New York, Weinheim,: 660.
- Montenegro, M. I., Queiros, M. A. et Daschbach, J. L. (1990). *Microelectrodes: Theory and Applications*. Nato Asi Series. Alvo, Portugal, Kluwer Academic. 197: 3-49.
- Moreau, A. L., Locat, J., Hill, P., Long, B. et Ouellet, Y. (2006). "Resuspension potential of surficial sediments in Saguenay Fjord (Québec, Canada)." *Marine Geology* 225(1-4): 85-101.
- Morel, F. M. M. et Price, N. M. (2003). "The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans." *Science* 300(5621): 944-947.
- Morse, J. W. et Luther II, G. W. (1999). "Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(19-20): 3373-3378.
- Mucci, A., Richard, L. F., Lucotte, M. et Guignard, C. (2000). "The differential geochemical behavior of arsenic and phosphorus in the water column and sediments of the Saguenay Fjord Estuary, Canada." *Aquatic Geochemistry* 6(3): 293-324.
- Mullaugh, K. M., Luther II, G. W., Ma, S., Moore, T. S., Yücel, M., Becker, E. L., Podowski, E. L., Fisher, C. R., Trouwborst, R. E. et Pierson, B. K. (2008). "Voltammetric (micro)electrodes for the in situ study of Fe²⁺ oxidation kinetics in hot springs and S₂O₃²⁻ production at hydrothermal vents." *Electroanalysis* 20(3): 280-290.
- Munksgaard, N. C., Batterham, G. J. et Parry, D. L. (1998). "Lead isotope ratios determined by ICP-MS: Investigation of anthropogenic lead in seawater and sediment from the Gulf of Carpentaria, Australia." *Marine Pollution Bulletin* 36(7): 527-534.
- Narewski, U., Werner, G., Schulz, H. et Vogt, C. (2000). "Application of laser ablation inductively coupled mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the determination of

major, minor, and trace elements in bark samples." *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 366(2): 167-170.

Nguyen, H. et Fransaer, J. (2008). "Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films from an alkaline electrolyte: Influence of pulse parameters on morphology and composition." *Electrochimica acta*: 1-7.

Nicolau, R., Louis, Y., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S. et Piñeta, I. (2008). "Study of interactions of concentrated marine dissolved organic matter with copper and zinc by pseudopolarography." *Analytica Chimica Acta* 618(1): 35-42.

Noh, M. F. M. et Tohill, I. E. (2006). "Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386(7-8): 2095-2106.

O'Connor, T. P. et Paul, J. F. (2000). "Misfit Between Sediment Toxicity and Chemistry." *Marine Pollution Bulletin* 40(1): 59-64.

Omanović, D. (2006). "Pseudopolarography of trace metals. Part III. Determination of stability constants of labile metal complexes." *Croatica Chemica Acta* 79(1): 67-76.

Pakhomova, S. V., Rozanov, A. G. et Yakushev, E. V. (2009). "Dissolved and particulate forms of iron and manganese in the redox zone of the Black Sea." *Oceanology* 49(6): 773-787.

Parchaikin, A. V. et Radaev, E. F. (2004). "Determination of the speciation of cadmium, lead, and copper in seawater and the complexing ability of seawater components with respect to Cd, Pb, and Cu." *Journal of Analytical Chemistry* 59(5): 415-418.

Petersen, W., Willer, E. et Willamowski, C. (1997). "Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water." *Water, Air, and Soil Pollution* 99(1-4): 515-522.

Pongratz, R. et Heumann, K. G. (1996). "Determination of monomethylcadmium in the environment by differential pulse anodic stripping voltammetry." *Analytica Chimica Acta* 68: 1262-1266.

- Putten, E. V., Dehairs, F., Keppens, E. et Baeyens, W. (2000). "High resolution distribution of trace elements in the calcite shell layer of modern *mytilus edulis*: environmental and biological controls." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(6): 997-1011.
- Pytkowicz, R. M. (1983). *Equilibria, nonequilibria, and natural waters*. John Wiley Et Sons. New York., A Wiley-Interscience Publication.
- Rabouille, C., Amouroux, D., Anschutz, P., Jouanneau, J. M., Gilbert, F., Cossa, D. et Prevot, F. (2007). "Biogeochemical and contaminant cycling in sediments from a human-impacted coastal lagoon - Introduction and summary." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72(3): 387-392.
- Revsbech, N. P., Jorgensen, B. B., Blackburn, T. H. et Cohen, Y. (1983). "Microelectrode studies of the photosynthesis and O₂, H₂S, and pH profiles of a microbial mat." *Limnology & Oceanography* 28(6): 1062-1074.
- Revsbech, N. P., Sorensen, J., Blackburn, T. H. et Lomholt, J. P. (1980). "Distribution of oxygen in marine sediments measured with microelectrodes." *Limnology and Oceanography* 25(3): 403-411.
- Richard, M., Archambault, P., Thouzeau, G. et Desrosiers, G. (2007). "Summer influence of 1 and 2 yr old mussel cultures on benthic fluxes in Grande-Entrée lagoon, Québec-de-la-Madeleine (Québec, Canada)." *Marine Ecology Progress Series* 338: 131-143.
- Richoux, V., Diliberto, S. et Boulanger, C. (2010). "Pulsed Electroplating: a Derivate Form of Electrodeposition for Improvement of (Bi_{1-x}Sb_x)₂Te₃ Thin Films." *Journal of Electronic Materials*: 1-6.
- Richoux, V., Diliberto, S., Boulanger, C. et Lecuire, J. M. (2007). "Pulsed electrodeposition of bismuth telluride films: Influence of pulse parameters over nucleation and morphology." *Electrochimica Acta* 52(9): 3053-3060.
- Ridgway, I. M. et Price, N. B. (1987). "Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in coastal sediments: Loch Etive, Scotland." *Marine Chemistry* 21(3): 229-248.

- Rigollet, V., Sfriso, A., Marcomini, A. et De Casabianca, M. L. (2004). "Seasonal evolution of heavy metal concentrations in the surface sediments of two Mediterranean *Zostera marina* L. beds at Thau lagoon (France) and Venice lagoon (Italy)." *Bioresource Technology* 95(2): 159-167.
- Russo, R. E., Mao, X. et Borisov, O. V. (1998). "Laser ablation sampling." *Trends in Analytical Chemistry* 17(8-9): 461-469.
- Russo, R. E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J. et Mao, S. S. (2002). "Laser ablation in analytical chemistry - A review." *Talanta* 57(3): 425-451.
- Saulnier, I. et Mucci, A. (2000). "Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada." *Applied Geochemistry* 15(2): 191-210.
- Scally, S., Davison, W. et Zhang, H. (2003). "In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT." *Environmental Science and Technology* 37(7): 1379-1384.
- Schulz, H. D. et Zabel, M. (2006). *Marine Geochemistry*. Springer. Bremen (Germany): 574.
- Semerok, A., Chaléard, C., Detalle, V., Lacour, J. L., Mauchien, P., Meynadier, P., Nouvellon, C., Sallé, B., Palianov, P., Perdrix, M. et Petite, G. (1999). "Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses." *Applied Surface Science* 138-139(1-4): 311-314.
- Shuttleworth, S. M., Davison, W. et Hamilton-Taylor, J. (1999). "Two-dimensional and fine structure in the concentrations of iron and manganese in sediment pore-waters." *Environmental Science and Technology* 33(23): 4169-4175.
- Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. (2000). *Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Dunod. Paris.
- Simpson, W. R. (1981). "A critical review of cadmium in the marine environment." *Progress in Oceanography* 10(1): 1-70.

- Sinclair, D. J., Kinsley, L. P. J. et McCulloch, M. T. (1998). "High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62(11): 1889-1901.
- Stankovic, S., Cickaric, D. et Markovic, J. (2007). "Determination of Pb and Cd in water by potentiometric stripping analysis (PSA)." *Desalination* 213(1-3): 282-287.
- Stulik, K., Amatore, C., Holub, K., Marecek, V. et Kutner, W. (2000). "Microelectrodes. Definitions, characterization, and applications (Technical report)." *Pure and Applied Chemistry* 72(8): 1483-1492.
- Sundby, B. (2006). "Transient state diagenesis in continental margin muds." *Marine Chemistry* 102(1-2): 2-12.
- Taillefert, M., Luther Iii, G. W. et Nuzzio, D. B. (2000). "The application of electrochemical tools for in situ measurements in aquatic systems." *Electroanalysis* 12(6): 401-412.
- Tessier, A. et Campbell, P. G. C. (1987). "Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability." *Hydrobiologia* 149(1): 43-52.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. et Bisson, M. (1979). "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals." *Analytical Chemistry* 51(7): 844-851.
- Tibi, M. et Heumann, K. G. (2003). "Isotope dilution mass spectrometry as a calibration method for the analysis of trace elements in powder samples by LA-ICP-MS." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18(9): 1076-1081.
- Tommasini, S., Davies, G. R. et Elliott, T. (2000). "Lead isotope composition of tree rings as bio-geochemical tracers of heavy metal pollution: A reconnaissance study from Firenze, Italy." *Applied Geochemistry* 15(7): 891-900.
- Trejos, T., Montero, S. et Almirall, J. R. (2003). "Analysis and comparison of glass fragments by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) and ICP-MS." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376(8): 1255-1264.

- Trémillion, B. et Durand, G. (2009). "Electrochimie, Préliminaires à l'étude de l'électrolyse."
- Trouwborst, R. E., Clement, B. G., Tebo, B. M., Glazer, B. T. et Luther Iii, G. W. (2006). "Soluble Mn(III) in suboxic zones." *Science* 313(5795): 1955-1957.
- Tusseau-Vuillemin, M. H., Gilbin, R. et Taillefert, M. (2003). "A dynamic numerical model to characterize labile metal complexes collected with diffusion gradient in thin films devices." *Environmental Science and Technology* 37(8): 1645-1652.
- Waite, T. J., Kraiya, C., Trouwborst, R. E., Ma, S. et Luther II, G. W. (2006a). "An investigation into the suitability of bismuth as an alternative to gold-amalgam as a working electrode for the in situ determination of chemical redox species in the natural environment." *Electroanalysis* 18(12): 1167-1172.
- Waite, T. J., Kraiya, C., Trouwborst, R. E., Ma, S. et Luther Iii, G. W. (2006b). "An investigation into the suitability of bismuth as an alternative to gold-amalgam as a working electrode for the in situ determination of chemical redox species in the natural environment." *Electroanalysis* 18(12): 1167-1172.
- Wang, J. (1994). *Analytical electrochemistry*. Wiley - Vch.
- Wang, J. (2005). "Stripping analysis at bismuth electrodes: A review." *Electroanalysis* 17(15-16): 1341-1346.
- Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., Farias, P. A. M. et Ogorevc, B. (2000). "Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry." *Analytical Chemistry* 72(14): 3218-3222.
- Watmough, S. A., Hutchinson, T. C. et Evans, R. D. (1998). "The quantitative analysis of sugar maple tree rings by laser ablation in conjunction with ICP-MS." *Journal of Environmental Quality* 27(5): 1087-1094.
- Wegler, K., McLaughlin, M. J. et Graham, R. D. (2004). "Effect of Chloride in Soil Solution on the Plant Availability of Biosolid-Borne Cadmium." *Journal of Environmental Quality* 33(2): 496-504.

- Weiss, D. J., Rehkemper, M., Schoenberg, R., McLaughlin, M., Kirby, J., Campbell, P. G. C., Arnold, T., Chapman, J., Peel, K. et Gioia, S. (2008). "Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment." *Environmental Science and Technology* 42(3): 655-664.
- Wells, M. L., Kozelka, P. B. et Bruland, K. W. (1998). "The complexation of 'dissolved' Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narragansett Bay, RI." *Marine Chemistry* 62(3-4): 203-217.
- Wightman, R. M. (1981). "Microvoltammetric electrodes." *Analytical Chemistry* 53(9).
- Yakushev, E., Pakhomova, S., Sørensen, K. et Skei, J. (2009). "Importance of the different manganese species in the formation of water column redox zones: Observations and modeling." *Marine Chemistry* 117(1-4): 59-70.
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S. et Tych, W. (1995). "In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59(20): 4181-4192.
- Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hayes, P. J. et Davies, I. M. (2002). "Localised remobilization of metals in a marine sediment." *Science of the Total Environment* 296(1-3): 175-187.
- Zirino, A. et Yamamoto, S. (1972). "A pH dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in seawater." *Limnology & Oceanography* 17(5): 661-671.