

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41909

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Gorny Josselin

Ecole doctorale : SMRE (Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement)

Laboratoire : LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman)

Discipline : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Gabriel BILLON

- Rapporteurs : Laurent CHARLET, Jörg SHAEFER

- Examineurs : Nicolas PROIX, Pierre TOULHOAT, Catherine NOIRIEL, David DUMOULIN, Ludovic LESVEN

SOUTENANCE : 02/12/2015, 10h, au CERLA

TITRE DE LA THESE :

Régulation des réactions d'oxydo-réduction d'espèces chimiques (arsenic et chrome) dans les sédiments fluviaux de la Marque. De l'expérimentation à la modélisation.

RESUME :

L'acquisition de connaissances sur le devenir des éléments traces sensibles aux variations redox dans les sols et les sédiments est une composante clé pour améliorer la gestion du stockage des déchets radioactifs par l'Andra (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs), ainsi que celle des sédiments pollués dans la région Nord-Pas de Calais (NPdC). Pour contribuer à répondre à cette problématique, des sédiments fluviaux ont été choisis comme proxy, notamment en raison de l'existence de gradients redox importants. Des méthodes de spéciation ont été développées : (i) techniques chromatographiques couplées à un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) pour séparer et quantifier les espèces arsénées [As(III), As(V), $DMMA^V$ and $MMAA^V$] et chromées [Cr(III) and Cr(VI)] ; et (ii) déploiement combiné de sondes DGT (Diffusive Gradient in Thin film) contenant des gels chélatants spécifiques à certaines espèces arsénées [As(III) et As total]. Ces méthodes ont ensuite été appliquées au cours d'un suivi saisonnier sur la Marque, rivière péri-urbanisée, où les sédiments sont faiblement contaminés en As et en Cr. Les résultats obtenus montrent que le chrome est uniquement présent sous forme réduite Cr(III), rendant difficile l'évaluation des paramètres forçant les inter-conversions redox entre Cr(III) et Cr(VI). L'arsenic est présent uniquement sous formes inorganiques dans les eaux interstitielles : As(III), As(V) et espèces thioarsénées (non caractérisées). L'évolution saisonnière de la spéciation en phase dissoute de l'arsenic dépend essentiellement de la production en S(-II) dissous par les bactéries sulfato-réductrices. Ces avancées montrent l'attention particulière à porter sur le niveau de production en S(-II) dissous dans les environnements de sub-surface puisque la réduction de d'As(V) en As(III) accroît la mobilité et la toxicité de l'arsenic.

Mots clés : arsenic, chrome, spéciation, sédiment fluviaux, diagenèse précoce, potentiel redox, calculs d'équilibre, HPIC-ICP-MS, DGT