

**Madame Delphine TISSERAND****Terre solide et enveloppes superficielles**

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Développements d'outils et de techniques analytiques appliqués à l'étude des environnements aquatiques et des cycles biogéochimiques de l'arsenic et du mercure.*

Travaux dirigés par Monsieur Sylvain RIGAUD

Soutenance prévue le **mardi 10 novembre 2026** à 14h00

Lieu : Nîmes université, site Hoche 3 1 place du président Doumergue 30000 Nîmes

Salle : B2

**Composition du jury proposé**

|                             |                            |                              |                    |
|-----------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|
| M. Sylvain RIGAUD           | Maître de conférences      | Nîmes Université             | Directeur de thèse |
| Mme Véronique LENOBLE       | Maîtresse de conférences   | Université de Toulon         | Examinatrice       |
| M. Viet TRAN-KHAC           | Ingénieur de recherche     | Université Savoie-Mont Blanc | Examineur          |
| M. Gabriel BILLON           | Professeur des universités | Université de Lille          | Rapporteur         |
| Mme Corinne CASIOT-MAROUANI | Directrice de recherche    | HSM Montpellier              | Rapporteuse        |

**Mots-clés :** analytical tool, arsenic, mercure, cycle biogéochimique**Résumé :**

Dans les environnements aquatiques continentaux, les cycles biogéochimiques de l'arsenic (As) et du mercure (Hg) sont dépendants de leurs interactions avec les ligands (in)-organiques et les phases particulières. La compréhension de ces cycles nécessite des méthodologies adaptées aux conditions (physico)-chimiques du milieu. Appliquée à différents compartiments environnementaux, cette thèse par VAE présente le développement d'outils et de techniques analytiques dans le but (i) d'améliorer la caractérisation des concentrations et de la spéciation de As et de Hg et (ii) d'accéder précisément aux concentrations de ligands (in)-organiques ou de phases particulières. Dans eaux des Alpes, l'As naturel a été cartographié et montre une hétérogénéité spatiale et des concentrations variables. La mise en œuvre d'un nouveau couplage analytique HPLC-HG-AFS a permis le suivi haute fréquence d'une source thermique sodique et a montré une variabilité temporelle de l'As dissous. L'utilisation des isotopes du soufre des sulfates dissous ( $\delta^{34}\text{SSO}_4$ ) a été évaluée. La mobilisation de l'As semble liée à la dissolution de minéraux sulfurés tels que la pyrite. Dans les eaux naturelles, la quantification de carbone organique dissous (DOC) à de faibles concentrations ( $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) peut-être biaisée par les contaminations en DOC lors du prélèvement, du conditionnement et du stockage des échantillons. En l'absence d'un protocole de référence complet, ce travail a défini un protocole où l'apport en DOC est minimisé. Différents types de flacons, de décontamination, de filtration et d'acidification des échantillons et de température de stockage ont été évalués. Les conditions optimales reposent sur l'utilisation de flacons en verre décontaminés au moins 1h à haute température, de membranes PTFE hydrophiles à  $0.45\mu\text{m}$  rincées, d'une acidification à l'acide chlorhydrique et de préparer des blancs à l'identique. Le stockage combinant acidification, bouchons à septa percés et congélation est à proscrire. Dans les sédiments anoxiques, les sulfures volatils acides (AVS) sont extraits par ajout d'acide en libérant les éléments traces associés (les SEM) dont As et Hg. Aucun système d'extraction des AVS-SEM basés sur une 'purge et piégeage'

n'est adapté pour le terrain alors que les AVS sont très sensibles à l'oxydation. Ce travail a consisté à concevoir et à optimiser un système transposable sur le terrain. Il est le premier incassable, miniaturisé, avec une acidification en anoxie, un contrôle continu de l'étanchéité, un piégeage complet, une quantification à des teneurs environnementales de 0.1 à 300  $\mu\text{mol g}^{-1}$  et avec un temps d'extraction réduit à 1h. La conception du système et les paramètres d'extraction ont été optimisés. La limite de quantification est de 0.12  $\mu\text{mol}$  absolue de S(-II), la gamme linéaire s'étend jusqu'à 2  $\mu\text{mol}$  sans effet mémoire, avec une erreur maximale sur la précision < 11%. L'exactitude a été mesurée à 108%. Dans les eaux du lac Pavin, un lac méromictique, le cycle du Hg a été étudié. La mise en œuvre de prélèvements et de traitement d'échantillons sur le terrain puis de différentes techniques analytiques, acquises ou nouvelles, sur le terrain ou au laboratoire, a permis d'obtenir un jeu de données géochimiques inédit sur toute la colonne d'eau et à haute résolution à l'oxycline. En s'appuyant sur ces données analytiques, l'adaptation d'une approche calculatoire combinant les codes WHAM et PHREEQC a permis de déterminer en détail (1) la spéciation précise (in)-organique de Hg en considérant le DOC et le redox et (2) les minéraux présents. L'ensemble de ce travail a permis d'établir précisément le cycle biogéochimique de Hg dans le lac où la matière organique, les oxydes de fer et les minéraux sulfurés gouvernent les transformations de Hg. L'ensemble de ces travaux ont apporté des avancées techniques et scientifiques pour mieux comprendre les cycles biogéochimiques de As et Hg dans différentes matrices environnementales.

### Summary:

In continental aquatic environments, the biogeochemical cycles of arsenic (As) and mercury (Hg) depend on their interactions with (in)organic ligands and particulate phases. Understanding these cycles requires methodologies adapted to the (physico)chemical conditions of the environment. Applied to various environmental compartments, this thesis presents the development of analytical tools and techniques with the aim of (i) improving the characterisation of the concentrations and speciation of As and Hg and (ii) accurately determining the concentrations of (in)organic ligands or particulate phases. In Alpine waters, naturally occurring arsenic has been mapped and shows spatial heterogeneity and variable concentrations. The implementation of a new HPLC-HG-AFS analytical coupling enabled high-frequency monitoring of a sodium-rich thermal spring and revealed temporal variability in dissolved arsenic. The use of sulphur isotopes in dissolved sulphates ( $\delta^{34}\text{SSO}_4$ ) was evaluated. The mobilisation of arsenic appears to be linked to the dissolution of sulphide minerals such as pyrite. In natural waters, the quantification of dissolved organic carbon (DOC) at low concentrations ( $\leq 1 \text{ mg L}^{-1}$ ) may be biased by DOC contamination during sample collection, preparation and storage. In the absence of a comprehensive reference protocol, this study aimed to develop a protocol in which DOC input is minimised. Various types of vials, decontamination methods, sample filtration and acidification techniques, and storage temperatures were evaluated. The optimal conditions involve the use of glass vials decontaminated for at least 1 hour at high temperature, rinsed 0.45  $\mu\text{m}$  hydrophilic PTFE membranes, acidification with hydrochloric acid, and the preparation of identical blanks. Storage methods combining acidification, perforated septum stoppers and freezing should be avoided. In anoxic sediments, acidic volatile sulphides (AVS) are extracted by adding acid, thereby releasing the associated trace elements (SEMs), including As and Hg. No 'purge and trap' system for AVS-SEM extraction is suitable for field use, whilst AVS are highly sensitive to oxidation. This work involved designing and optimising a system suitable for field use. It is the first unbreakable, miniaturised system featuring acidification under anoxic conditions, continuous leak testing, complete trapping, quantification at environmental concentrations ranging from 0.1 to 300  $\mu\text{mol g}^{-1}$ , and an extraction time reduced to 1 hour. The system design and extraction parameters have been optimised. The limit of quantification is 0.12  $\mu\text{mol}$  absolute of S(-II); the linear range extends up to 2  $\mu\text{mol}$  without memory effect, with a maximum precision error of < 11%. Accuracy was measured at 108%. In the waters of Lake Pavin, a meromictic lake, the Hg cycle was studied. The implementation of sampling and sample preparation in the field, followed by various analytical techniques, both acquired and novel, carried out in the field or in the laboratory, has yielded a unique set of geochemical data covering the entire water column and providing high resolution at the oxycline. Drawing on these analytical data, the adaptation of a computational approach combining the WHAM and PHREEQC codes made it possible to determine in detail (1) the precise (in)organic speciation of Hg, taking into account DOC and redox conditions, and (2) the minerals present. This work as a whole has made it possible to precisely establish the biogeochemical cycle of Hg in the lake, where organic matter, iron oxides and sulphide minerals govern the transformations of Hg. Taken together, this research has led to technical and scientific advances that have improved our understanding of the biogeochemical cycles of arsenic and mercury in various environmental

matrices.