

# Étude de la spéciation dans l'eau de mer de l'aluminium et du zinc libérés par la dissolution d'une anode galvanique

Alexandre Levallois<sup>1</sup>, Laureen Nivelais<sup>2</sup>, Olivier Basuya<sup>2</sup>, Katherine Costil<sup>1</sup>, Antoine Serpentini<sup>1</sup>, et Christelle Caplat<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Biologie des organismes et écosystèmes aquatiques (BORÉA), Université Caen Normandie (UNICAEN), Sorbonne Université, MNHN, UPMC Univ Paris 06, UA, CNRS 8067, IRD, Esplanade de la Paix, 14032 Caen, France

<sup>2</sup> Synergie mer et littoral (SMEL), Zac de Blainville, 50560 Blainville-sur-Mer, France

Reçu le 15 décembre 2022 / Accepté le 10 mars 2023

**Résumé.** Parmi les sources anthropiques libérant des métaux dans l'environnement marin, le système de protection cathodique par anodique galvanique (GACP) est largement utilisé pour protéger contre la corrosion les structures métalliques immergées. Les anodes sont des alliages métalliques dont le composant principal est l'aluminium ou le zinc. Très peu d'études ont été réalisées pour étudier les effets biologiques potentiels des anodes. Dans le cadre d'une étude plus complète de mesures des effets biologiques associés à la dissolution d'une anode galvanique à base d'aluminium, cette étude propose de fournir des informations sur la spéciation de l'aluminium et du zinc qui sont les principaux constituants de l'anode utilisée en milieu marin. À partir d'un montage électrochimique accélérant la dissolution d'une anode et de la production d'eaux de mer enrichies par les métaux libérés, des échantillons d'eau ont été collectés dans le but d'analyser les formes dissoutes, labiles et particulières des métaux. Les résultats montrent des différences de spéciation et de comportement entre l'aluminium et le zinc qui sont cependant soumis à des interactions fortes. Ils soulignent la formation d'agrégats colloïdaux enrichissant la fraction particulaire des deux métaux et la présence en plus ou moins grande quantité de leur fraction labile dans la fraction dissoute.

**Mots clés :** anode galvanique / aluminium / zinc / spéciation / DGT / eau de mer

**Abstract. Speciation study in seawater of aluminium and zinc released by the dissolution of a galvanic anode.** Among the anthropogenic sources releasing metallic species into the marine environment, the galvanic anode cathodic protection system (GACP) is widely used to protect immersed metallic structures from corrosion. Galvanic anodes are an alloy of metals of which the main component is aluminum or zinc. Very few studies have been conducted to investigate the potential biological effects of anodes. As part of a more comprehensive study of measurements of biological effects associated with dissolution of a galvanic anode, this study proposes to provide information on the speciation of aluminium and zinc, which are the main constituents of the anode used in the marine environment. From an electrochemical assembly accelerating the dissolution of an aluminum-based anode and the production of seawater enriched by the released metals, water samples were collected to analyse the dissolved, labile and particulate forms of the metals. The results show differences in speciation and behaviour between aluminium and zinc, which are subject to strong interactions. They highlight the formation of colloidal aggregates enriching the particulate fraction of the two metals and the presence of more or less their labile fraction in the dissolved fraction.

**Keywords:** galvanic anode / aluminium / zinc / speciation / DGT / seawater

## 1 Introduction

Parmi les anthropo-constructions pouvant influencer la biodiversité, le fonctionnement et la résilience des milieux aquatiques, les structures en acier immergées en mer

suscitent un intérêt particulier. L'environnement marin étant un milieu très corrosif, l'installation de ces structures implique la mise en place de systèmes de protection cathodique (PC) afin de lutter contre la corrosion. La PC est une technique de contrôle de la corrosion qui transforme une surface métallique en la cathode d'une cellule électrochimique [1]. Son application permet la diminution du potentiel de corrosion du métal à protéger jusqu'à un

\* e-mail : [christelle.caplat@unicaen.fr](mailto:christelle.caplat@unicaen.fr)

niveau où la vitesse de corrosion de ce métal est plus faible. Il existe deux types de PC: la Protection cathodique par courant imposé (PCCI) qui implique l'application d'un courant externe via un générateur de courant continu branché entre l'ouvrage à protéger et une anode auxiliaire utilisant un matériau conducteur d'électricité [1]. Cette anode est en acier, ou en matériau semi-inerte comme le graphite ou la magnétite ou bien encore en matériau inerte comme le titane. L'autre système de PC est la Protection cathodique par anode galvanique (PCAG) impliquant des anodes en alliage métallique dont le potentiel électrochimique est inférieur à celui du métal constituant l'ouvrage à protéger (le plus souvent l'acier).

Les anodes en alliages métalliques sont constituées majoritairement d'un métal qui peut être l'aluminium, le zinc ou le magnésium. Une fois activée, l'anode galvanique est oxydée et les éléments libérés (principalement des métaux) forment en sa surface un dépôt d'oxydes gélatineux qui laissent également diffuser dans l'eau de mer une partie des métaux qui la constituent. L'utilisation d'anodes galvaniques à base d'aluminium existe depuis le début des années 1960 [2,3]. L'aluminium est plus généralement utilisé en milieu marin et notamment dans les ports pour protéger les structures en raison de ses propriétés comme sa faible densité, son équivalent électrochimique, sa disponibilité et son coût raisonnable [3]. Selon l'alliage spécifique, le fournisseur et la norme appliquée, les anodes à base d'aluminium contiennent  $\pm 95\%$  d'aluminium, du zinc (2,5 à 5,75 %) et des traces d'autres éléments ( $<0,1\%$ ) comme l'indium (0,015 à 0,04 %). L'indium est indispensable à l'activation de l'anode, en ce sens qu'il s'oppose à la formation d'un film passif d'oxydes, film protecteur qui empêcherait la dissolution de l'aluminium dont est principalement constituée l'anode. Les autres éléments traces constituants l'anode sont le cadmium, le manganèse, le fer, le silicium, le plomb ou encore le cuivre qui sont des impuretés provenant de la fabrication [4]. La durée de vie des anodes galvaniques dépend du nombre d'anodes, du dimensionnement et des conditions locales dans les conditions d'utilisation normalisées (DNV-RP-B401).

Le système de PCAG est appliqué à de nombreuses structures immergées et son utilisation ne peut qu'augmenter au regard de la politique énergétique actuelle et future qui mise sur le développement des énergies marines renouvelables (EMR). L'Union européenne (UE) s'est fixé l'objectif de monter à 20 % la production d'énergie d'origine renouvelable d'ici 2020 (directive 2009/28/CE). Et d'ici la fin de l'année 2030, il est prévu que la capacité des éoliennes en Europe atteigne 76 GW [5]. Actuellement, 98 % des parcs éoliens marins en Europe sont installés en mer du Nord et les systèmes de PCAG associés entraîneraient la libération d'environ 1900 tonnes d'aluminium et 90 tonnes de Zn après la durée de vie estimée des anodes posées [6]. Il est très difficile d'évaluer l'impact de la dissolution des anodes galvaniques sur les concentrations des métaux dans le milieu naturel. C'est particulièrement le cas pour les métaux présents à l'état de traces (ETM) dans les anodes (Cu, Fe, In, Mn et Si), et dont l'origine peut être multiple.

Dans les milieux aquatiques, les ETM se répartissent entre différentes phases (particulaire, colloïdale et dissoute) et les interactions entre ces phases déterminent leur

spéciation ainsi que leur devenir [7]. Les colloïdes sont désignés comme des nanoparticules (taille entre 1 nm et  $qq\text{ }\mu\text{m}$ ) qui se retrouvent principalement présentes dans la fraction dissoute (inférieure à  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ) et dans une plus faible proportion, dans la fraction particulaire (supérieure à  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ). La fraction dissoute totale est ainsi constituée d'éléments dissous (complexés libérables et ions libres), d'éléments labiles (désorbés de la surface des colloïdes) et d'éléments sous forme colloïdale. La forme colloïdale de certains éléments peut atteindre 70 % de leur fraction dissoute, comme dans le cas du fer [7]. La fraction particulaire totale est quant à elle représentée par des particules (éléments précipités et non libérables attachés à la fraction résiduelle) et des colloïdes (ou agrégats de colloïdes) dont la taille est supérieure à  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ . Les colloïdes ont la particularité de rester en suspension et de s'agrégger en « amas floconneux » (peu cohésifs) quand les paramètres physicochimiques du milieu changent. Cette agrégation peut produire un échange lent de métaux entre les fractions dissoute et particulaire [8]. Ces échanges sont décrits par des phénomènes de sorption/désorption des ETM aux interfaces des colloïdes/particules, ainsi que dans les interactions particules-particules (ou colloïdes-colloïdes) pouvant conduire à des processus de coagulation/sédimentation [9]. Les métaux associés à ces colloïdes doivent être considérés comme différents de ceux qui présentent une fraction entièrement dissoute car ils entraînent une évaluation écotoxicologique différente [7].

L'aluminium est un constituant principal de la croûte terrestre (8 %) pour lequel la part résiduelle (naturelle) dans la fraction particulaire est très importante. L'apport de particules et de poussières atmosphériques (de diamètre inférieur à  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) constitue la source majeure en aluminium dans les eaux de surface des océans [10–13]. En milieux aquatiques, la spéciation chimique de l'aluminium regroupe des formes insolubles, comme les silico-aluminates (argiles) et l'hydroxyde  $\text{Al(OH)}_3$ , et des formes ioniques solubles tels que des hydroxydes  $\text{Al(OH)}_4^-$ ,  $\text{Al(OH)}_2^+$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ , la forme libre  $\text{Al}^{3+}$  et des complexes minéraux (avec  $\text{F}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et organiques [14]. L'aluminium est relativement insoluble à un pH circumneutre (entre 6 et 8). Sa solubilité augmente à des pH plus acides ou plus basiques, en présence de ligands complexant issus de la matière organique dissoute et pour de faibles températures [15]. La limite de solubilité de l'aluminium se situe entre  $650\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  et  $800\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  pour une eau à  $28^\circ\text{C}$  [16]. En milieu marin ( $\text{pH} = 8,2$ ) la spéciation de l'aluminium est dominée par l'anion aluminate  $\text{Al(OH)}_4^-$  et dans une moindre mesure par sa forme insoluble l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al(OH)}_3$ . C'est un élément qui présente un comportement non conservatif du type colloïdal qui influence sa spéciation physique dans les milieux aquatiques lors de modifications importantes des conditions physicochimiques du milieu (salinité, pH, teneurs en matière organique). L'augmentation de sa forme colloïdale (en agrégats d'hydroxydes) va également jouer sur la spéciation d'autres cations (éléments métalliques) en changeant leur distribution dans les milieux aquatiques par le biais de phénomènes de sorption/désorption [17]. Selon la littérature, l'aluminium n'est pas un élément essentiel aux fonctions biologiques à la différence des

oligoéléments tels que le zinc, le fer ou le cuivre. Cependant, malgré l'absence apparente de rôle biologique de l'aluminium, chez l'homme il est connu pour se substituer aux métaux essentiels au cours de processus biochimiques critiques [18]. Il n'existe à l'heure actuelle aucun seuil défini pour l'aluminium dans les eaux de mer. À l'issu d'essais de toxicité menés sur 11 espèces marines de différents niveaux trophiques, Golding et al. [19] ont proposé une concentration sans effet (*Predicted No Effect Concentration* [PNEC]) de  $24 \mu\text{g L}^{-1}$  de l'aluminium total.

Le zinc est le 27<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre où il est principalement trouvé sous forme de sulfure de zinc (ZnS), également appelé sphalerite. Une grande partie du zinc qui pénètre dans les océans du monde provient des dépôts aériens particulaires (entre 11 000 et 60 000 tonnes chaque année) [20]. Dans le milieu marin, en l'absence de matière organique dissoute, le zinc est majoritairement sous la forme  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  qui le rend particulièrement biodisponible pour les organismes qui vivent dans ce milieu [21]. Pour un pH plus faible (inférieur à 7,5), il est d'avantage présent sous sa forme libre  $\text{Zn}^{2+}$ . La majeure partie du zinc des eaux de surface des rivières est transportée jusque dans les estuaires et dans les zones côtières où elle se lie aux particules inorganiques et organiques. À la différence de l'aluminium, le zinc est un élément essentiel pour les êtres vivants. Il participe à plusieurs fonctions : facteurs de transcription, immunorégulation, croissance, cytoprotection, rôles antioxydants, anti-apoptotiques et anti-inflammatoires [22]. Dans la majorité des cas, l'ion  $\text{Zn}^{2+}$  est un cofacteur indispensable au bon fonctionnement des métalloenzymes. Il peut jouer un rôle catalytique (e.g. anhydrases carboniques, carboxypeptidases, phosphatases alcalines), co-catalytique (e.g. phospholipase C, nucléase P1, leucyl aminopeptidase) ou structurel (e.g. aspartate carbamoyltransferase, doigts de zinc). Chaque organisme possède une gamme de concentration optimale pour les éléments essentiels comme le zinc, dans laquelle il peut réguler ses concentrations internes afin de satisfaire les exigences de son métabolisme. Le dépassement des limites peut entraîner des effets défavorables pour l'organisme concerné.

De façon générale, la spéciation aqueuse des éléments traces métalliques (ETM) conditionne leur biodisponibilité pour les organismes vivants et donc leur bioaccumulation. Elle est directement affectée par la composition ionique du milieu qui peut avoir une influence considérable sur la solubilité de l'élément et donc sa répartition entre les phases dissoute et particulaire [23]. Dans leurs formes solubles, les ions métalliques sont répartis entre les ions libres et les ions complexés à des ligands organiques ou inorganiques. Les ions libres sont couramment considérés comme la fraction bioaccumulable par les organismes, appelée la fraction biodisponible [24]. Plus récemment, l'évaluation du risque chimique menée en milieu aquatique recommande de quantifier la fraction labile des substances chimiques qui regroupe les formes les plus biodisponibles de la fraction dissoute (ions hydratés, complexes minéraux et complexes organiques « petits »). Cette fraction labile est quantifiable à partir d'échantillonneurs intégratifs tels que les DGT (*Diffusive Gradients in Thin films*) dans le cas des métaux.

Dans ce contexte de l'application de nouveaux outils de surveillance que sont les échantillonneurs passifs, nous avons réalisé une étude portant sur la spéciation de l'aluminium et du zinc libérés dans des eaux de mer exposées à la dissolution d'une anode galvanique à base d'aluminium. Cette étude vient compléter les résultats (non présentés) obtenus en laboratoire sur des organismes marins exposés aux mêmes eaux de mer, dans le cadre d'une thèse portant sur la mesure des effets biologiques.

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Montage électrochimique avec l'anode galvanique

Le montage électrochimique permettant d'accélérer la dissolution d'une anode galvanique se compose de 3 électrodes connectées électriquement à un galvanostat (Amel instruments) fonctionnant en mode courant imposé : une anode à base d'aluminium d'environ 800 g pour une surface de  $450 \text{ cm}^2$  (Al Bera15, Bac Corrosion<sup>®</sup> Control), une électrode de référence au calomel saturé (ECS, REF421 « Radiometer analytical ») permettant le contrôle du potentiel de corrosion de l'anode et une contre-électrode (CE) constituée d'un alliage platine-titanium. Les électrodes sont placées dans un bac de 140 L rempli avec de l'eau de mer naturelle préalablement passée sur filtre à sable et dont le brassage est assuré par un diffuseur d'air (Fig. 1). L'anode galvanique à base d'aluminium (Al Bera15, Bac Corrosion<sup>®</sup> Control) est principalement composée d'aluminium et de zinc ainsi que d'autres éléments traces (Tab. 1). Une intensité de 200 mA imposée entre l'anode et la CE sur une durée de 22 heures, grâce à un programmeur, permet alors de produire une libération des éléments constituants l'anode et d'obtenir une concentration de l'ordre de  $9 \text{ mg L}^{-1}$  en aluminium et de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  en zinc pour cette solution-mère qui servira aux dilutions suivantes [25-28].

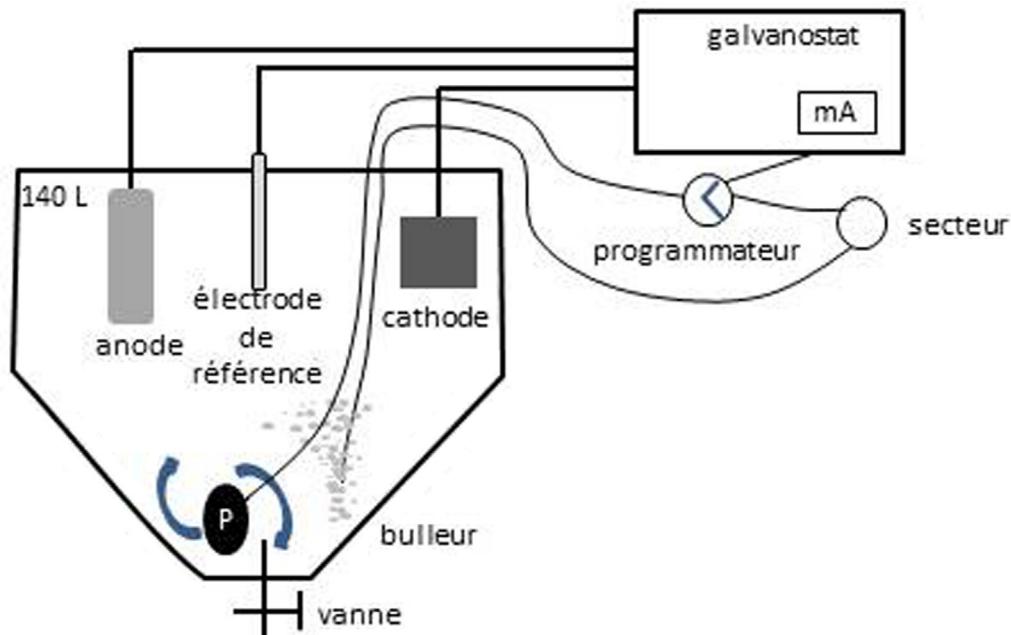
### 2.2 Dispositif expérimental complet

La solution-mère produite par le montage électrochimique est laissée à décanter pendant 24 heures afin d'éliminer la majorité des particules formées à partir de la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Seule la fraction colloïdale (nanoparticules) est encore présente dans la suspension. Une fois décantée, cette eau est diluée avec de l'eau de mer naturelle pour produire 4 conditions de concentrations en plus d'un témoin. Les concentrations finales obtenues sont basées sur la concentration totale en aluminium. L'ensemble du montage expérimental comprenant également une réserve en eau de mer naturelle, est placé dans une salle thermostatée à 16 °C et régulée en lumière suivant un cycle jour-nuit de 18 h-6 h (Fig. 2). Ces conditions abiotiques sont celles retenues pour les essais d'exposition effectués en parallèle sur des organismes marins sélectionnés.

### 2.3 Échantillonneurs passifs du type DGT

#### 2.3.1 Mise en place

Les d'échantillonneurs passifs du type DGT ont été achetés auprès de la société DGT<sup>®</sup> Research ([www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com)) et maintenus à 4 °C en attendant leur utilisation.



**Fig. 1.** Schéma du montage électrochimique mis en place en eau de mer naturelle. Il comporte une anode galvanique, une électrode de référence (ECS) et une contre-électrode en titane platiné, reliées à un galvanostat fonctionnant en mode courant imposé.

Deux modèles de DGT pour les applications en eau de mer ont été utilisés afin de doser séparément Al et Zn dans les différentes conditions de concentration étudiées. Le premier modèle est désigné par la référence LSNX-NP<sup>®</sup> qui est recommandée pour le dosage de la fraction labile de l'aluminium, sous ses formes cationiques et associées aux oxyanions. Il dispose d'une résine constituée d'un mélange de Chelex (iminodiacetate) et de TiO<sub>2</sub> (Metsorb). Le second modèle a été déployé pour cibler la fraction labile du Zn. Il est vendu sous la référence LSNM-NP<sup>®</sup> (résine Chelex) qui est la plus couramment utilisée pour doser les métaux cationiques.

Les DGT disposés en 3 répliques (de même modèle) ont été placés dans des cavités creusées à l'aide d'un emporte-pièce sur des supports en matériau inerte. Les supports ont ensuite été transportés dans des boîtes en plastique avec couvercle hermétique, placées elles-mêmes dans des sachets propres et étanches et dans une glacière. Une fois dans la salle thermostatée, les répliques ont été immergés en même temps et pour une durée de 8 jours (28/06/2021 au 06/07/2021), à mi-profondeur des différents bacs de 20 L contenant les eaux diluées de la solution-mère issue de la dissolution de l'anode (témoin, C1, C2, C3 et C4) (Fig. 3). Deux DGT par modèle ont servi de blanc (« blanc air ») pour mesurer les contaminations métalliques dans l'air. Pour cela, ils ont été exposés à l'air pendant le même temps (pas plus de 2 minutes) que ceux devant être immergés dans les bacs. Ils ont ensuite été replacés à 4 °C dans leur sachet de conditionnement en attendant le traitement de tous les échantillons.

La température de l'eau ( $16,4 \pm 0,1$  °C), la salinité ( $34,0 \pm 0,1$ ) et le pH ( $8,00 \pm 0,02$ ) de l'eau ont été quotidiennement contrôlés pendant toute la période d'immersion. L'eau des bacs a été renouvelée 3 fois dans

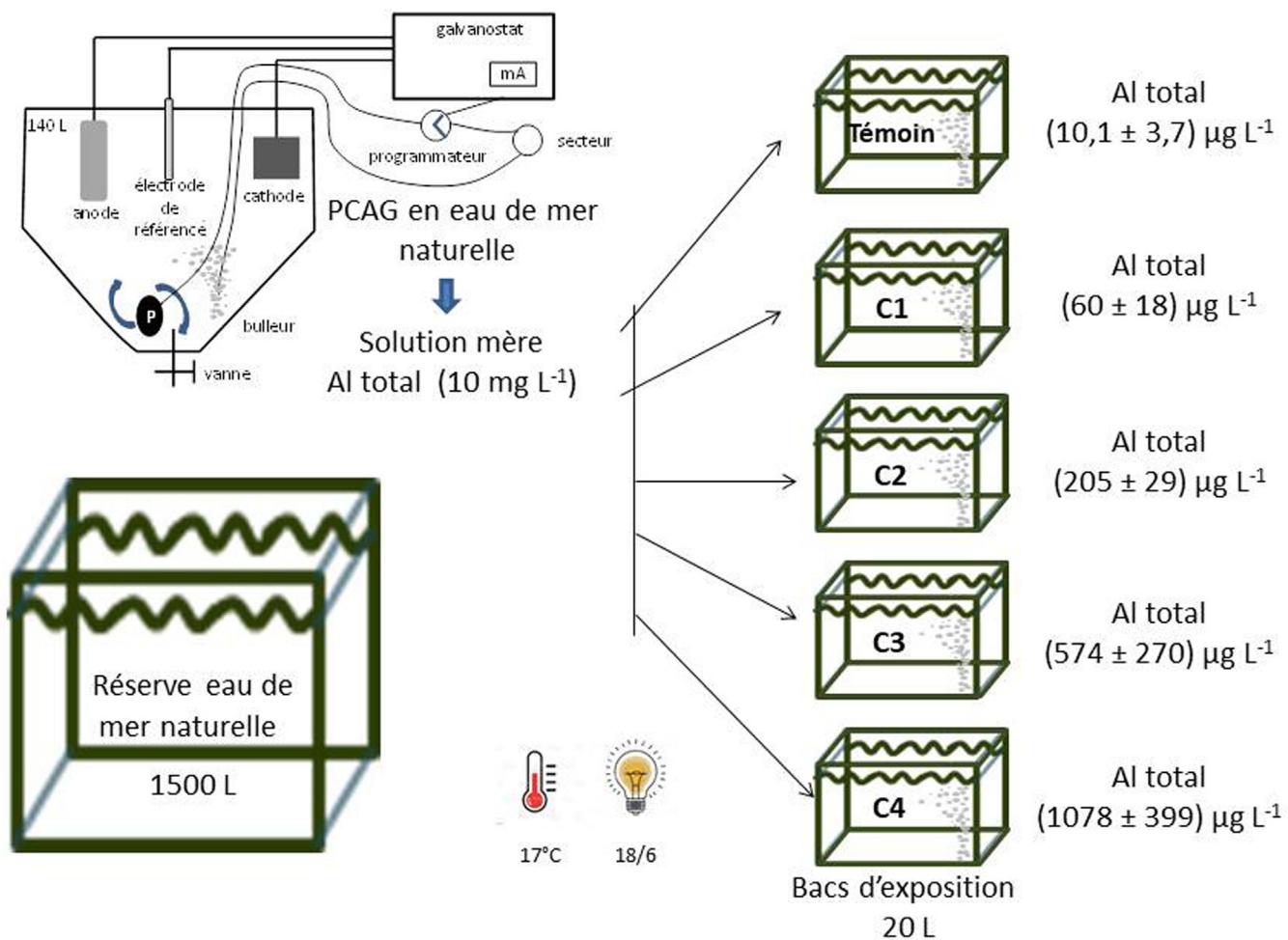
**Tableau 1.** Composition de l'anode galvanique à base d'aluminium utilisée (Bera15, Bac Corrosion<sup>®</sup> Control).

Élément	Pourcentage
Al	93,2–97,1 %
Zn	2–6,5 %
In	0,01–0,03 %
Fe	0,13 % max
Si	0,1 % max
Mn	0,01 % max
Cu	0,006 % max

la semaine (mercredi, vendredi et lundi) et les échantillonneurs ont été maintenus immergés dans leur boîte glacière dédiée et remplie de la même eau, à chaque renouvellement. Lors de la phase de récupération, les échantillonneurs ont été secoués pour enlever le maximum d'eau. La surface de la membrane a été rincée à l'eau ultrapure et les échantillons replacés dans leur sac individuel de conditionnement. Les 3 répliques par condition ont été regroupés dans leur boîte en plastique avec couvercle hermétique, placés dans des sachets propres et étanches, puis transportés dans une glacière jusqu'au laboratoire où les échantillons ont été traités le jour même.

### 2.3.2 Traitement en laboratoire des DGT

Tout le matériel (verrerie, boîtes glacières et supports solides pour maintenir immergés les DGT) a été au préalable nettoyé à l'acide (HNO<sub>3</sub> 10 %).



**Fig. 2.** Schéma du dispositif expérimental mis en place dans une salle régulée en température et en lumière. La solution-mère est préparée dans un bac de 140 L dans lequel est disposé le montage électrochimique. La dilution de la solution-mère permet de produire des eaux contenant différentes concentrations en Al et en Zn et autres éléments libérés par la dissolution de l'anode galvanique.

Au laboratoire, les DGT sont démontés sous hotte à flux laminaire et les résines ayant concentré la fraction labile des métaux sont isolées dans des microtubes. Un volume de 1 mL d'acide nitrique 1 M (69 % VWR – AnalaR NORMAPUR®) est alors ajouté et les flacons placés à 4 °C pendant 24 heures. Pour les DGT du modèle LSNM (ciblé pour Zn), les résines sont éliminées après 24 heures et les éluats acides sont analysés dans la journée par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (Varian, AA240F muni d'une correction au deutérium). Pour les DGT du modèle LSNX (ciblé pour Al), les éluats acides sont réservés à 4 °C et les résines sont rincées 10 fois à l'eau ultrapure avant de les replacer dans 1 mL de NaOH 1 M (99 % Supelco®) pour 24 heures. Le lendemain, les éluats acides et basiques sont regroupés et analysés dans la journée par spectrométrie d'absorption atomique en mode électrothermique (Varian, AA240Z).

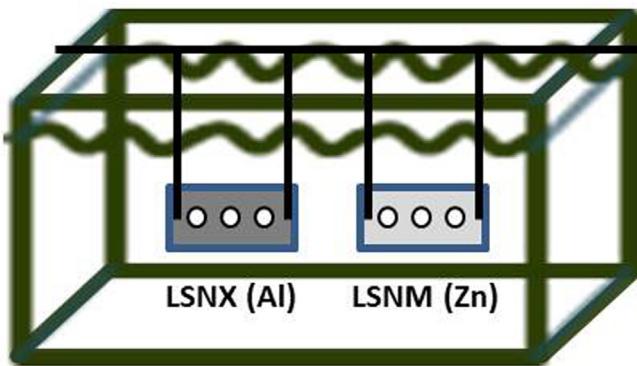
#### 2.4 Eaux de mer

Des prélèvements d'eau de mer ont été effectués quotidiennement dans chacun des bacs de 20L associés aux 4 conditions (témoin, C1, C2, C3 et C4) pour suivre les

concentrations en aluminium et en zinc. Un volume de 50 mL d'échantillons a été prélevé et acidifié à 0,5 % (HNO<sub>3</sub> 69 % VWR – AnalaR NORMAPUR®) pour mesurer les concentrations totales des métaux comprenant notamment ceux adsorbés à la surface des particules colloïdales. Un second volume de 50 mL d'échantillons a été prélevé mais non acidifié afin de mesurer les concentrations totales des métaux non libérés des fractions adsorbées aux particules colloïdales. Un dernier volume de 50 mL a été prélevé, filtré sur membrane en nylon 0,45 µm (filtre seringue Millex-HN, Millipore) avant d'être acidifié à 0,5 % (HNO<sub>3</sub> 69 % VWR – AnalaR NORMAPUR®) dans le but de mesurer les concentrations totales dissoutes en métaux (comprenant la fraction labile). Tous les échantillons ont été placés à 4 °C en attendant leurs analyses par spectrométrie d'absorption atomique.

#### 2.5 Mesures des concentrations en éléments traces métalliques

L'aluminium est analysé par spectrométrie d'absorption atomique en mode électrothermique (AA240Z – Varian) équipé d'un atomiseur à tube en graphite (FTA 120,



**Fig. 3.** Modèle de schéma pour décrire la mise en place des DGT (LSNX-NP® pour fraction labile en Al) et LSNM-NP® (pour fraction labile en Zn) dans un bac de 20 L contenant une condition de concentration d'eau de mer exposées à l'anode galvanique.

Varian) et d'un passeur automatique d'échantillons (PSD 120, Varian). Un modificateur de matrice (2 g L<sup>-1</sup> de Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) est ajouté aux solutions étalons et échantillons d'eaux. Les mesures sont données par la moyenne de 5 réplicas d'analyse (coefficients de variation inférieurs à 5%). Le zinc est analysé par spectrométrie d'absorption atomique à l'aide d'une flamme air-acétylène (F-AAS) générée par un appareil Varian AA240F équipé d'une lampe au deutérium afin de corriger les absorptions non spécifiques. Les mesures sont données par la moyenne de 3 réplicas d'analyse (coefficients de variation inférieurs à 1%). Une gamme d'étalonnage en eau de mer a été préparée à partir d'étalons standard en aluminium ou zinc à (1,000 ± 0,005) g L<sup>-1</sup> (Analytika Ltd.), de l'eau ultrapure (18,2 MΩ.cm) et du NaCl (99,99 % PA) afin de reproduire une teneur en sel proche de celle de l'eau de mer (32 g L<sup>-1</sup>). Une autre gamme d'étalonnage a été préparée sans NaCl pour le dosage des solutions d'éluats extraits des résines de DGT. Les limites de détection associées aux appareils sont définies comme 10 fois l'écart-type (ET) de la série d'analyses des blancs ( $n=10$ ). Le blanc en eau de mer a été préparé à partir d'eau ultrapure et de NaCl pour reproduire une solution à 32 g L<sup>-1</sup>. Les limites de détection sont alors de 7 µg L<sup>-1</sup> pour Zn et de 15 µg L<sup>-1</sup> pour Al. Pour les éluats, elles sont respectivement de 2 µg L<sup>-1</sup> et de 5 µg L<sup>-1</sup> pour des blancs acidifiés à 1 M.

## 2.6 Conversion des concentrations en éléments traces métalliques des résines DGT

La concentration moyenne labile C (µg L<sup>-1</sup>) en métal dans l'eau est donnée par l'équation suivante :

$$C = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t},$$

avec  $M$  la masse de cation métallique déposée sur la résine. Cette masse est calculée à partir de la concentration  $C_e$  du métal dans l'éluat déterminée par spectrométrie d'absorption atomique, du volume de la couche liante  $V_{bl}$  (0,2 mL) et du volume d'éluat  $V_e$  (1 mL), selon la formule ci-dessous :

$$M = \frac{C_e \cdot (V_{bl} + V_e)}{f_e},$$

- $\Delta g$  : l'épaisseur du gel (0,094 cm) ;
- $D$  : le coefficient de diffusion du métal dans le gel (3,68.10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) ;
- $A$  : la surface du gel exposé (3,14 cm<sup>2</sup>) ;
- $t$  : le temps d'exposition (en secondes) ;
- $f_e$  : (0,85 pour le DGT du type LNSM-NP® et 0,9 pour le DGT du type LSNX-NP®).

Les formules de calcul et les paramètres de calibration des échantillonneurs utilisés sont consultables sur le site internet du fournisseur (DGT® research, [www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com)).

## 3 Résultats et discussion

Notre étude vise à mieux connaître la distribution (spéciation) de l'aluminium et du zinc dans l'eau de mer après leur libération à partir de la dissolution d'une anode galvanique à base d'aluminium utilisée dans les systèmes de protection cathodique (PCAG). Pour reproduire les formes chimiques en métaux qui sont libérées par l'anode, un montage électrochimique a été mis en place en laboratoire pour accélérer la dissolution d'une anode (Fig. 1). La solution enrichie par les métaux a ensuite été diluée avec de l'eau de mer naturelle pour préparer quatre autres solutions C1, C2, C3 et C4. À partir de ces solutions diluées, des échantillons ont été collectés pour mesurer les concentrations totales et dissoutes en aluminium et en zinc. Les concentrations particulières ont été déduites de ces concentrations. Dans les bassins contenant l'eau de mer naturelle (témoin) et les 4 solutions diluées, des échantillonneurs passifs du type DGT ont été immergés pendant 8 jours afin de mesurer la concentration labile des métaux.

### 3.1 Concentrations totales en aluminium et en zinc

Les résultats des concentrations totales en aluminium et en zinc mesurées dans l'eau de mer naturelle (témoin) et les solutions diluées C1, C2, C3 et C4 sont données dans le tableau 2. Ils sont issus de l'analyse des échantillons d'eau de mer acidifiés non filtrés et indiquent que l'anode libère une concentration totale en aluminium qui est en moyenne (13 ± 4) fois plus importante que celle du zinc. Ce rapport correspond aux proportions en masse de chaque métal constituant l'anode (65 %/5 %) transmises par le fournisseur.

Les concentrations en aluminium rencontrées dans l'eau de mer sont principalement liées à des apports naturels sous forme de retombées particulières qui ont transitées par l'atmosphère [29]. Les eaux non exposées aux activités de l'homme présentent des teneurs qui dépassent rarement 10 µg L<sup>-1</sup> [30]. Mais des concentrations plus élevées sont souvent retrouvées dans les eaux côtières, exutoires de nombreux rejets anthropiques. Les zones portuaires sont notamment associées aux eaux les plus enrichies en aluminium total et peuvent atteindre 224 µg L<sup>-1</sup> (Tab. 3).

**Tableau 2.** Concentrations totales en aluminium et en zinc (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dans l'eau de mer naturelle (témoin) et les eaux de mer diluées (C1, C2, C3 et C4) préparées à partir de la solution-mère dans laquelle a été générée la dissolution de l'anode galvanique.

Concentrations totales (en $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Témoin	C1	C2	C3	C4
Al	$10,2 \pm 2,2$	$60 \pm 21$	$205 \pm 28$	$574 \pm 267$	$1078 \pm 403$
Zn	$6,1 \pm 3,8$	$6,9 \pm 3,3$	$15,0 \pm 3,7$	$33,3 \pm 8,8$	$81 \pm 29$

**Tableau 3.** Concentrations totales en aluminium (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) relevées dans les eaux côtières sur des sites pollués.

Concentration en aluminium (en $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Sites	Références
106	Côte égyptienne	[28]
132	Port chilien d'Antofagasta	[29]
151	Port de Sydney	[30]
224	Valeur moyenne port de Yamba (Australie)	[30]
1170	Valeur maximale port de Yamba (Australie)	[30]

Le zinc est présent à de très faibles concentrations (moins de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) dans les eaux surface et les eaux profondes des océans [34,35]. Comme pour l'aluminium et la plupart des ETM, les plus fortes concentrations sont retrouvées dans les eaux côtières et notamment estuariennes, et sont souvent supérieures à  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  [36–40]. Le [tableau 4](#) regroupe des exemples de concentrations relevées dans quelques eaux marines côtières montrant l'étendu de la gamme de concentrations pouvant y être relevées. Les ports et les marinas à faible renouvellement d'eau sont des facteurs importants de l'enrichissement en zinc des eaux. Les apports en zinc sont nombreux et variés et sont notamment liés aux rejets des stations d'épuration [41].

Les concentrations en aluminium et en zinc relevées dans notre étude à partir de la dissolution de l'anode ([Tab. 2](#)) se placent dans la gamme des teneurs rencontrées dans les eaux côtières marines. Ces eaux enrichies ont été produites dans le cadre d'une série d'expérimentations menées en laboratoire pour exposer des organismes marins (mollusques bivalves, gastéropodes et céphalopodes, échinodermes, microalgues) à différentes gammes de concentrations en métaux. Ces expositions entrent notamment dans le cadre d'une thèse qui a pour objectif d'estimer les effets biologiques (croissance, reproduction, biomarqueurs, bioaccumulation dans les tissus) des métaux libérés par une anode à base d'aluminium.

Les réponses des organismes attendues étant étroitement liées à la spéciation de ces métaux, cette étude complémentaire a permis d'explorer la distribution des 2 principaux métaux constitutifs de l'anode (aluminium et zinc) dans les différentes fractions de l'eau que sont la fraction particulaire, la fraction dissoute et la fraction labile.

### 3.2 Distribution des métaux entre les fractions particulières et dissoutes

La distribution des concentrations en aluminium et en zinc entre la fraction particulaire et la fraction dissoute est donnée par les représentations graphiques de la [figure 4](#).

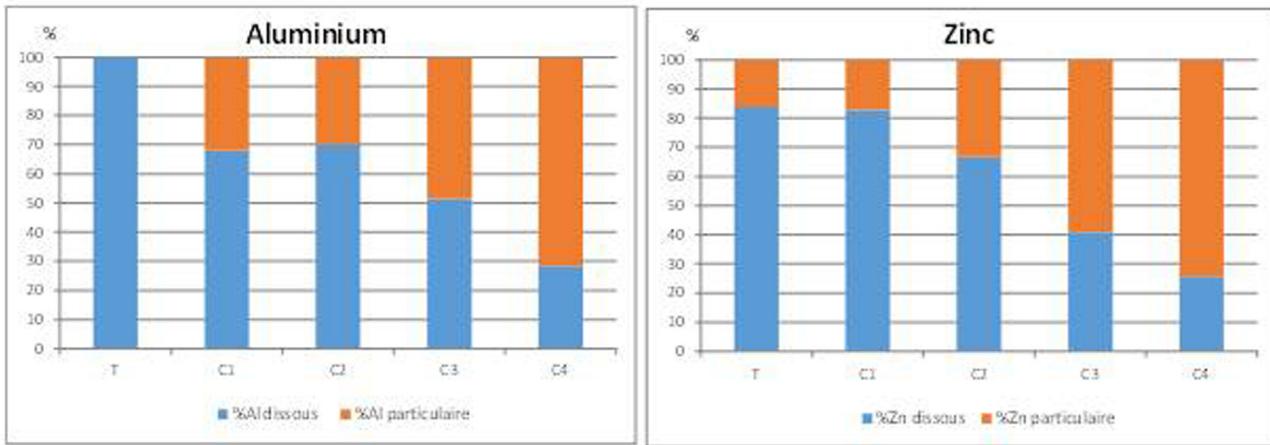
Elle est issue de l'analyse des échantillons d'eau de mer acidifiés non filtrés (conduisant à la mesure de la concentration totale des métaux) et des échantillons d'eau de mer filtrés avant leur acidification (conduisant à la mesure de la concentration dissoute).

L'aluminium est entièrement présent sous la forme dissoute dans l'eau de mer naturelle (témoin), suggérant que la majorité des particules (de taille supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$ ) a été éliminée par la décantation imposée à cette eau après son pompage dans le milieu naturel. La fraction particulaire de l'aluminium augmente dans les eaux préparées à partir de la solution d'eau de mer enrichie en métaux par la dissolution de l'anode. Elle atteint environ 30 % dans les eaux des conditions C1 ( $[\text{Al}] = 60 \pm 18 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et C2 ( $[\text{Al}] = 205 \pm 28 \mu\text{g L}^{-1}$ ), 50 % dans la condition C3 et jusqu'à 72 % dans l'eau de la condition C4 ( $[\text{Al}] = 1078 \pm 399 \mu\text{g L}^{-1}$ ). La concentration particulaire en aluminium devient donc prédominante pour une concentration totale supérieure à  $574 \pm 270 \mu\text{g L}^{-1}$  (condition C3). Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux menés sur l'aluminium en milieu marin. Dans leur étude, Golding et al. (2015) ont montré que pour une concentration totale inférieure à  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  l'aluminium est principalement sous sa forme dissoute, que cette forme coexiste avec la forme particulaire au-dessus de cette concentration et que c'est la forme particulaire qui prédomine au-delà de  $1000 \mu\text{g Al L}^{-1}$ .

Sur la même figure ([Fig. 4](#)), les résultats des concentrations en zinc montrent une fraction particulaire de l'ordre de 20 % dans l'eau de mer naturelle (témoin) et dans la condition C1 ( $[\text{Zn}] = 6,9 \pm 3,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ). La même fraction augmente pour atteindre 74 % de la concentration totale en zinc dans la condition C4 ( $[\text{Zn}] = 81 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Les deux métaux (zinc et aluminium) affichent donc des taux de fraction particulaire similaires pour la condition C4. Dans l'eau de mer, le zinc est libéré sous différentes formes chimiques dont les proportions varient avec les conditions physico-chimiques du milieu (température, salinité, pH,

**Tableau 4.** Concentrations totales en zinc (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) relevées dans les eaux côtières sur des sites pollués dans les eaux côtières sur des sites pollués.

Concentration en zinc (en $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Sites	Références
38	Eaux de surface de l'estuaire urbanisé de Sydney	[30]
56,55	Baie de Jinzhou en Chine	[39]
1800	La baie de Sepetiba au Brésil	[40]
6980	Ulsan en Corée du Sud	[41]



**Fig. 4.** Distribution des concentrations en aluminium et zinc dans la fraction particulaire et dissoute des eaux de mer exposées à la dissolution de l'anode galvanique.

taux de matière organique, potentiel redox). La forme soluble  $\text{Zn}^{2+}$  serait dominante (64 %), suivie d'environ 10 à 14 % de formes complexées aux ions chlorures et carbonates et 5 à 6 % sous formes d'hydroxydes ou liés aux ions sulfate [45]. Les résultats de notre étude montrent que la part en zinc dissous est bien dominante pour des faibles concentrations totales (en dessous  $[\text{Zn}]_{\text{C}2} = 15,0 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mais, comme pour l'aluminium, c'est la fraction particulaire qui domine quand la concentration totale de l'élément dans l'eau est plus élevée ( $[\text{Zn}]_{\text{C}3} = 33,3 \pm 8,8 \mu\text{g L}^{-1}$  et  $[\text{Zn}]_{\text{C}4} = 81 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

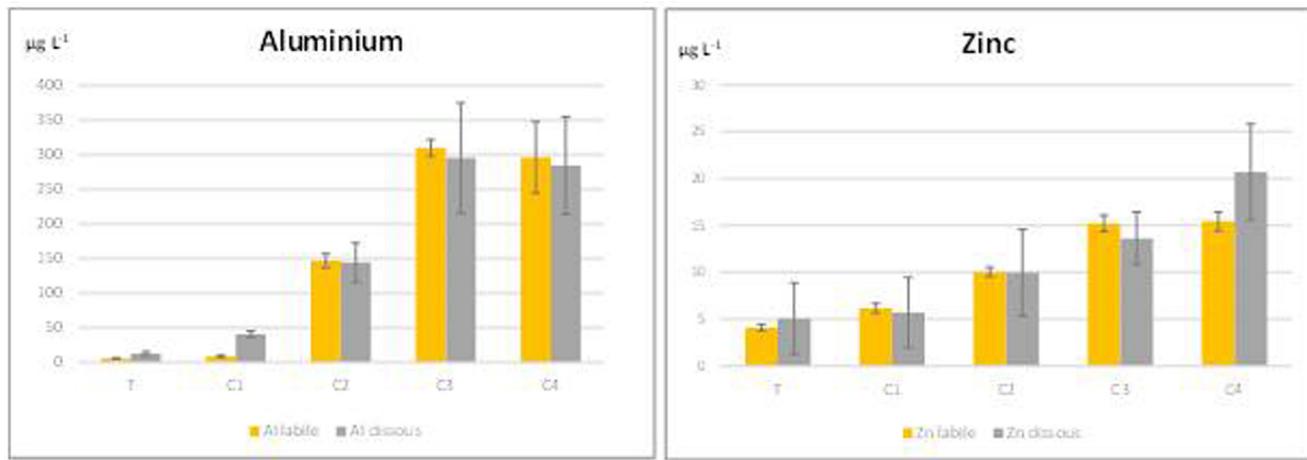
Dans leur étude, Deborde et al. [46] ont démontré que la dissolution de la même anode entraînait un enrichissement de l'eau en aluminium particulaire qui diminuait sous l'effet des conditions de renouvellement et d'agitation, alors qu'elle avait pour conséquence d'enrichir la fraction dissoute en zinc dans les premières heures de l'activation de l'anode. Dans notre étude, l'aluminium et le zinc sont essentiellement sous forme dissoute dans les eaux faiblement enrichies par les métaux libérés par l'anode (conditions témoin et C1) et leur fraction particulaire devient majoritaire aux plus fortes concentrations C3 et C4. Le comportement non conservatif de type colloïdal de l'aluminium peut expliquer ces changements de spéciation. Pour une concentration supérieure ou égale à  $574 \pm 267 \mu\text{g Al L}^{-1}$ , les interactions colloïdes/particules peuvent favoriser la formation d'agrégrats particulaires [9] qui dans notre cas, seraient riches en aluminium et entraîneraient une (co)précipitation du zinc, expliquant ainsi l'augmentation de la fraction particulaire de ce dernier aux plus fortes teneurs en aluminium. Cette

hypothèse peut être appuyée par les résultats des travaux menés dans le programme Taline (2011–2017, <https://www.accoast.fr/programme-taline>) qui ont permis de caractériser le dépôt d'oxydes formé à la surface de l'anode lors de son activation. Ce dépôt a été identifié comme un hydroxychlorosulfate hydraté (HCSH) riche en aluminium amorphe ou nanocrystallin, ayant incorporé du zinc et de l'indium, éléments également constitutifs de l'anode.

### 3.3 Distribution des métaux dans la fraction dissoute

La figure 5 reporte les concentrations dissoutes en aluminium et en zinc issues de l'analyse des échantillons d'eau de mer filtrés et acidifiés, ainsi que les concentrations labiles mesurées à l'aide des échantillonneurs DGT immergés pendant 8 jours.

Il est reconnu aujourd'hui que la part de la fraction dissoute la plus biodisponible des ETM est la fraction labile. Cette fraction correspond aux formes chimiques les plus simples (ions hydratés, complexes minéraux et complexes organiques les plus petits en taille de molécules) pouvant entraîner des effets biologiques chez les organismes bioaccumulateurs. Dans le cadre de la mise en place de directives européennes associées à l'évaluation des risques chimiques, la directive technique REACH (enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques) décrite par l'ECHA [47] recommande de rechercher la fraction labile des ETM afin de déterminer des seuils de toxicité (PNEC) robustes. Ces recommandations impliquent l'utilisation d'échantillonneurs passifs, outils actuel-



**Fig. 5.** Concentrations en aluminium et zinc (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) dans la fraction labile et la fraction dissoute dans les eaux de mer exposées à la dissolution de l'anode galvanique.

lement proposés pour accéder à la part de la fraction labile des substances présentes dans la fraction dissoute totale des eaux. Les DGT (*Diffusive Gradient in Thin films*) spécifiques aux ETMs ont donc été déployés dans nos eaux enrichies par la dissolution de l'anode galvanique afin d'étudier la proportion de la fraction labile des métaux libérés en fonction de leurs concentrations totales étudiées.

La fraction labile de l'aluminium atteint 20 % de la fraction dissoute pour la plus faible condition C1 ( $[\text{Al}] = 60 \pm 18 \mu\text{g L}^{-1}$ ) mais cette part augmente jusqu'à représenter toute la fraction dissoute à partir de la condition C2 ( $[\text{Al}] = 205 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ ). La fraction labile du zinc représente la totalité de la fraction dissoute dans les conditions témoin, C1, C2, C3. Elle atteint 75 % de la fraction dissoute pour la condition C4 (la plus élevée en concentrations métalliques). Les travaux de Deborde et al. (2015) ont également montré que l'augmentation du processus de dissolution de l'anode galvanique entraînait une augmentation de la fraction labile de l'aluminium. Cependant, les auteurs n'ont pas constaté de variation de la concentration labile du zinc.

#### 4 Distribution des métaux dans la fraction totale

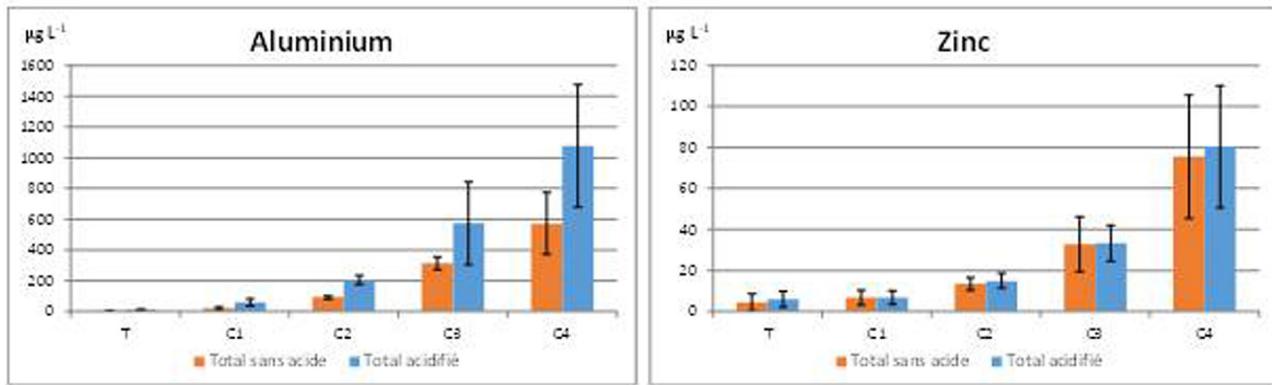
Pour pousser plus loin la recherche des différentes fractions chimiques de l'aluminium et du zinc, nous avons également voulu comparer les concentrations totales issues de l'analyse des échantillons d'eau non filtrés et acidifiés, aux concentrations totales mesurées dans les échantillons non filtrés et non acidifiés. Les résultats des dosages sont donnés sur la [figure 6](#).

Les résultats ne montrent pas de différence entre les concentrations en zinc dans toutes les eaux traitées avec ou sans acidification. Il n'en est pas de même pour l'aluminium dont les concentrations mesurées dans les eaux non acidifiées apparaissent moins fortes que dans les eaux acidifiées. L'acidification de l'eau permet de mesurer la concentration totale des métaux solubilisés, et de prendre en compte la fraction labile des métaux se désorbatant de la

surface des particules colloïdales, ainsi que les métaux libérés par la minéralisation (par l'acide) des agrégats de colloïdes. Si l'acidification des eaux entraîne une augmentation de la concentration en aluminium dans toutes les conditions, elle est sans conséquences sur les concentrations mesurées en zinc. En reliant ces résultats à la [figure 5](#) qui donne la proportion de la fraction labile dans la fraction dissoute, on peut émettre les hypothèses suivantes : l'aluminium coexiste sous les formes labile et colloïdale dans les eaux faiblement concentrées (inférieures à  $205 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et au-delà de cette concentration, la fraction colloïdale disparaît de la fraction dissoute qui n'est plus constituée que de la forme labile. Pour une concentration supérieure à  $574 \pm 267 \mu\text{g L}^{-1}$ , les colloïdes se transforment en agrégats peu cohésifs et de taille supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$ , ce qui entraînent leur passage dans la fraction particulaire. Riches en aluminium, leur minéralisation (désagrégation) par l'acide conduit à libérer une plus grande quantité d'aluminium total. L'acidification des eaux n'induit pas le même phénomène sur les concentrations en zinc, excepté pour les eaux de la condition C4 qui présentent une concentration en zinc plus importante. Cette différence de concentration suggère une libération plus importante de zinc qui aurait co-précipité lors de la formation des agrégats de colloïdes riches en aluminium, et qui serait libéré dans l'eau par leur minéralisation à l'acide. Les variations des conditions physicochimiques des eaux enrichies par les plus fortes concentrations en aluminium et en zinc issues de la dissolution de l'anode peuvent donc entraîner une augmentation de la part biodisponible de ces métaux. On notera que ces plus fortes concentrations ne sont pas représentatives de celles rencontrées couramment dans le milieu naturel et restent associées à des milieux très contaminés ([Tab. 3 et 4](#)).

#### 5 Conclusion

Les résultats présentés dans cette étude sont associés à des travaux menés dans le cadre d'une thèse dont l'objectif est de mesurer les effets sur des organismes marins des métaux



**Fig. 6.** Concentrations totales en aluminium et zinc (en  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) avec ou sans acidification des eaux de mer exposées à la dissolution de l'anode galvanique.

libérés par une anode galvanique à base d'aluminium. Ils permettent d'apporter des informations sur la spéciation de l'aluminium et du zinc qui sont les principaux constituants de l'anode et donc de mieux comprendre l'accumulation de ces métaux dans les organismes et les effets qui seront mesurés au niveau de la croissance, de la reproduction ou du système immunitaire des individus exposés. Si les deux métaux présentent des répartitions similaires entre la fraction particulaire et la fraction dissoute dans les eaux de mer exposées à différentes concentrations produites par la dissolution de l'anode, leur spéciation diffère au sein de chacune de ces fractions en fonction de leur concentration totale mesurée dans le milieu. Aux plus faibles concentrations (inférieures à  $205 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ ), la fraction dissoute de l'aluminium est dominante et constituée de formes labile et colloïdale. Pour des concentrations plus fortes (supérieures à  $574 \pm 267 \mu\text{g L}^{-1}$ ), la quantité d'aluminium colloïdal augmente, entraînant la formation d'agrégats de taille supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$  et une prédominance de la fraction particulaire en aluminium. En dessous d'une concentration totale de  $81 \pm 29 \mu\text{g L}^{-1}$ , le zinc est principalement rencontré sous la forme labile dans la fraction dissoute. À cette concentration, il est principalement sous la forme particulaire et semble avoir co-précipité avec les agrégats d'aluminium colloïdal. La dissolution de l'anode entraîne donc une spéciation par conséquent une biodisponibilité de ces 2 métaux qui sont dépendantes. Les interactions les plus fortes sont relevées pour des concentrations totales qui sont élevées et aujourd'hui très peu représentatives des concentrations couramment rencontrées dans les eaux côtières. Les résultats de cette étude seront reliés aux évaluations écotoxicologiques qui sont menées actuellement sur des organismes exposés aux mêmes niveaux de concentration.

*Remerciements.* Les auteurs remercient la société Bac<sup>®</sup> corrosion qui a fourni les anodes galvaniques ainsi que la région Normandie et l'Agence de l'eau Seine Normandie (AESN) pour leur soutien financier.

## References

1. M. Roche, L'essentiel sur la protection cathodique 14, CEFRACOR, 2015
2. A. Barbucci, G. Cerisola, G. Bruzzone, et al., Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds, *Electrochim. Acta* **42**, 2369–2380 (1997), [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00420-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00420-3)
3. A.H. Roy, Aluminium alloy anode and method of using same in cathodic protection, United States Patent Office 3393, 1968, pp. 138
4. S. Smith, A. Goolsby, A consumer's perspective of aluminum anode quality test design, 1996
5. Windeurope, Wind energy in Europe in 2019. Trends and statistics, 2020, <https://windeurope.org/about-wind/statistics/european/wind-energy-in-europe-in-2019/>
6. T. Kirchgeorg, I. Weinberg, M. Hörnig, et al., Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment, *Mar. Pollut. Bull.* **136**, 257–268 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.058>
7. C. Gagnon, P. Turcotte, Rôle des colloïdes dans la spéciation physique des métaux dans un panache majeur de dispersion d'eaux usées municipales, *Rev. Sci. Eau* **20**, 275–285 (2007)
8. K.J. Farley, F.M.M. Morel, Role of coagulation in sedimentation kinetics, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 187–195 (1986)
9. V. Moulin, Radioprotection **30**, 233–246 (1995)
10. D.J. Hydes, Distribution of aluminium in waters of the North East Atlantic 25 N to 35 N, *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 967–973 (1983)
11. D.J. Hydes, G.J. de Lange, H.J.W. de Baar, Dissolved aluminium in the Mediterranean, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2107–2114 (1988) [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90190-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90190-1)
12. J. Kramer, P. Laan, G. Sarthou, et al., Distribution of dissolved aluminium in the high atmospheric input region of the subtropical waters of the North Atlantic Ocean, *Mar. Chem.* **88**, 85–101 (2004) <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.03.009>

13. H.B. Maring, R.A. Duce, The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 1, Aluminum, *Earth Planet. Sci. Lett.* **84**, 381–392 (1987) [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(87\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(87)90003-3)
14. R.W. Gensemer, R.C. Playle, The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **29**, 315–450 (1999) <https://doi.org/10.1080/1064338991259245>
15. C.T. Driscoll, W.D. Schaefer, The chemistry of aluminum in the environment, *Environ. Geochem. Health* **12**, 28–49 (1990) <https://doi.org/10.1007/BF01734046>
16. M.A. Trenfield, J.W. van Dam, A.J. Harford, et al., Aluminum, gallium, and molybdenum toxicity to the tropical marine microalga *Isochrysis galbana*: metal toxicity to the tropical marine alga *I. galbana*, *Environ. Toxicol. Chem.* **34**, 1833–1840 (2015) <https://doi.org/10.1002/etc.2996>
17. J.F. McCarthy, C. Degueldre, Sampling and characterisation of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport, in: J. Buffe, H.P. van Leuwen, eds., *Environmental particles* Boca Raton, Lewis Publishers, V 2, 1993, pp. 247–315
18. C. Exley, E.R. House, Aluminium in the human brain, *Monatsh. Chem.* **142**, 357–363 (2011) <https://doi.org/10.1007/s00706-010-0417-y>
19. L.A. Golding, B.M. Angel, G.E. Batley, et al., Derivation of a water quality guideline for aluminium in marine waters: derivation of a marine water quality guideline for aluminium, *Environ. Toxicol. Chem.* **34**, 141–151 (2015)
20. T. Jickells, Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects, *Mar. Chem.* **48**, 199–214 (1995) [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)92784-P](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)92784-P)
21. C. Hogstrand, C.M. Wood, A.P. Farrell, et al., Homeostasis and toxicology of essential metals, *Fish Physiol. Zinc* 136–201 (2012)
22. M.J. Salgueiro, M. Zubillaga, A. Lysionek, et al., Zinc as an essential micronutrient: a review, *Nutr. Res.* **20**, 737–755 (2000) [https://doi.org/10.1016/S0271-5317\(00\)00163-9](https://doi.org/10.1016/S0271-5317(00)00163-9)
23. European Communities, Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC367 on risk assessment for new notified substances and Commission Regulation (EC) No 1488/94 on risk assessment for existing substances and Commission Directive (EC) 98/8 on biocides, 2nd ed., Luxembourg, European Commission, 2003, 369 p.
24. P.S. Rainbow, D.J.H. Phillips, Cosmopolitan biomonitoring of trace metals, *Mar. Pollut. Bull.* **26**, 593–601 (1993) [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90497-8](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90497-8)
25. C. Caplat, E. Mottin, L. Jean-Marc, et al., Impact of a sacrificial anode as assessed by zinc accumulation in different organs of the oyster *Crassostrea gigas*: results from long- and short-term laboratory tests, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **62**, 638–649 (2012) <https://doi.org/10.1007/s00244-011-9737-0>
26. C. Caplat, R. Oral, M.-L. Mahaut, et al., Comparative toxicities of aluminum and zinc from sacrificial anodes or from sulfate salt in sea urchin embryos and sperm, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **73**, 1138–1143 (2010) <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.06.024>
27. A. Mao, M.-L. Mahaut, S. Pineau, et al., Assessment of sacrificial anode impact by aluminum accumulation in mussel *Mytilus edulis*: a large-scale laboratory test, *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 2707–2713 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.017>
28. E. Mottin, C. Caplat, T. Latire, et al., Effect of zinc sacrificial anode degradation on the defence system of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*: chronic and acute exposures, *Mar. Pollut. Bull.* **64**, 1911–1920 (2012) <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.06.017>
29. J. Tria, E.C.V. Butler, P.R. Haddad, et al., Determination of aluminium in natural water samples, *Anal. Chim. Acta* **588**, 153–165 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.048>
30. B.M. Angel, S.C. Apte, G.E. Batley, et al., Geochemical controls on aluminium concentrations in coastal waters, *Environ. Chem.* **13**, 111 (2015)
31. S.A. Abdel Ghani, Trace metals in seawater, sediments and some fish species from Marsa Matrouh Beaches in north-western Mediterranean coast, Egypt, *Egypt. J. Aquat. Res.* **41**, 145–154 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2015.02.006>
32. J. Valdés, D. Román, L. Rivera, et al., Metal contents in coastal waters of San Jorge Bay, Antofagasta, northern Chile: a base line for establishing seawater quality guidelines, *Environ. Monit. Assess.* **183**, 231–242 (2011) <https://doi.org/10.1007/s10661-011-1917-x>
33. S. Jahan, V. Strezov, Water quality assessment of Australian ports using water quality evaluation indices, *PLoS ONE* **12**, e0189284 (2017).
34. K.W. Bruland, K.J. Orians, J.P. Cowen, Reactive trace metals in the stratified central North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3171–3182 (1994) [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90044-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90044-2)
35. C. Pohl, G. Kattner, M. Schulz-Baldes, Cadmium, copper, lead and zinc on transects through Arctic and Eastern Atlantic surface and deep waters, *J. Mar. Syst.* **4**, 17–29 (1993) [https://doi.org/10.1016/0924-7963\(93\)90017-G](https://doi.org/10.1016/0924-7963(93)90017-G)
36. P. Bird, S.D.W. Comber, M.J. Gardner, et al., Zinc inputs to coastal waters from sacrificial anodes, *Sci. Total Environ.* **181**, 257–264 (1996) [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)05025-6](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)05025-6)
37. R.J. Law, M.J. Walcock, C.R. Allchin, et al., Contaminants in seawater around England and Wales: results from monitoring surveys, 1990–1992, *Mar. Pollut. Bull.* **28**, 668–675 (1994) [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)90302-6](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)90302-6)
38. J.W. Morse, B.J. Presley, R.J. Taylor, et al., Trace metal chemistry of Galveston Bay: water, sediments and biota, *Mar. Environ. Res.* **36**, 1–37 (1993) [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(93\)90087-G](https://doi.org/10.1016/0141-1136(93)90087-G)
39. D. Sheahan, S. Brooks, A. Raffo, et al., A review of the contaminant status of SEA 8 covering the Western Approaches, Celtic Sea and English Channel, 2007
40. J.H. Trefry, R.P. Trocine, K.L. Naito, et al., Assessing the potential for enhanced bio accumulation of heavy metals from produced water discharges to the Gulf of Mexico, in: *Produced water 2*, Springer, 1996, pp. 339–354
41. INERIS, Zinc et ses principaux dérivés, 2015
42. L. Wan, N. Wang, Q. Li, et al., Distribution of dissolved metals in seawater of Jinzhou Bay, China, *Environ. Toxicol. Chem.* **27**, 43 (2008) <https://doi.org/10.1002/etc.2996>

43. C. Barcellos, Geodinâmica de cádmio e zinco na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, Brazil, University Federal Fluminense, 1995
44. C.-B. Jeong, H.-M. Kang, M.-C. Lee, et al., Effects of polluted seawater on oxidative stress, mortality, and reproductive parameters in the marine rotifer *Brachionus koreanus* and the marine copepod *Tigriopus japonicus*, *Aquat. Toxicol.* **208**, 39–46 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2018.12.019>
45. Jr, J.K. Stanley, R.H. Byrne, Inorganic complexation of zinc (II) in seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 753–760 (1990)
46. J. Deborde, P. Refait, P. Bustamante, et al., Impact of galvanic anode dissolution on metal trace element concentrations in marine waters, *Water Air Soil Pollut.* **226**, 1–14 (2015)
47. European Chemicals Agency, Guidance on information requirements and chemical safety, 2016

**Citation de l'article :** Alexandre Levallois, Laureen Nivelais, Olivier Basuyaux, Katherine Costil, Antoine Serpentini, Christelle Caplat, Étude de la spéciation dans l'eau de mer de l'aluminium et du zinc libérés par la dissolution d'une anode galvanique, *Matériaux & Techniques* **110**, 605 (2022)