



HAL
open science

Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau

Frédérique Léauté

► **To cite this version:**

Frédérique Léauté. Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'étang de Thau. Océan, Atmosphère. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00449516

HAL Id: tel-00449516

<https://theses.hal.science/tel-00449516>

Submitted on 22 Jan 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Présentée par

Frédérique LEAUTE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Mention : BIOGEOCHIMIE MARINE

Ecole doctorale : Sciences de l'environnement d'Ile de France

**BIOGEOCHIMIE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HAP, PCB
ET PESTICIDES ORGANOCHLORES DANS LES SEDIMENTS DE
L'ETANG DE THAU**

Soutenu le 13 juin 2008 devant la Commission d'Examen

Président :	MOUCHEL Jean-Marie	Professeur Université Pierre et Marie Curie
Rapporteurs :	OUDOT Jean SCHMIDT Sabine	Professeur Muséum National d'Histoire Naturelle Dr CNRS Université Bordeaux I
Examineurs :	MIÈGE Cécile TIXIER Céline	Dr CEMAGREF Lyon Dr IFREMER Nantes
Directeurs :	SALIOT Alain TRONCZYŃSKI Jacek	Professeur Université Pierre et Marie Curie Dr IFREMER Nantes

Avant Propos

Ce travail de recherche a été mené à l'IFREMER centre de Nantes au département de biogéochimie et écotoxicologie dans le laboratoire de biogéochimie des contaminants organiques. Il a été réalisé dans le cadre de l'école doctorale des sciences de l'environnement d'Ile de France de l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Cette thèse a été conduite sous la direction du Professeur Alain Saliot de l'université Pierre et Marie Curie et de Jacek Tonczynski de l'IFREMER centre de Nantes. La thèse a été financée par l'IFREMER et l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

Tout au long de cette thèse, les travaux ont été quotidiennement encadrés par Jacek Tronczynski que je remercie vivement pour son investissement permanent et lui exprime ici ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance.

Je remercie également Céline Tixier qui a très régulièrement encadré cette thèse et qui a toujours été disponible pour me conseiller et répondre à mes interrogations. Je la remercie particulièrement pour son soutien et ses encouragements.

Un grand merci à Alain Saliot pour le grand intérêt et le soutien que vous avez toujours manifesté vis à vis de ce travail. Je vous réitère mes remerciements pour votre confiance et ceci malgré l'éloignement géographique.

Mes remerciements s'adressent également à Catherine Munsch chef du laboratoire de biogéochimie des contaminants organiques et à l'ensemble des techniciennes, à Nadège Guiot qui m'a formée à l'analyse des contaminants organiques, à Karine Moisan, Nathalie Olivier, Audrey Furaut et Aurélie Charrier qui ont pris en charge l'analyse de certains échantillons et ont participé aux campagnes de prélèvements et enfin à Isabelle Truquet qui a conduit les analyses CHNS. Je les remercie pour le savoir qu'elles m'ont transmis, leur disponibilité, leur soutien et pour leur accueil chaleureux.

Cette thèse a bénéficié de collaborations extérieures. Deux campagnes de prélèvements ont été réalisées en collaboration avec les équipes de plongeurs du centre océanographie de Marseille et de l'IFREMER de Sète (LER/LR). L'étude des radioéléments dans les carottes sédimentaires a été conduite par Sabine Schmidt de l'Université Bordeaux 1 et la réalisation des cartes par modélisation a été menée par Grégory Messian de l'IFREMER de Sète (LER/LR). Je remercie toutes ces personnes pour leur contribution précieuse et leur professionnalisme.

Je remercie le Professeur Jean-Marie Mouchel qui m'a fait l'honneur de présider le jury et pour ses compliments apportés sur les travaux réalisés.

Je remercie le Professeur Jean Oudot et Sabine Schmidt d'avoir accepté d'être les rapporteurs de la thèse et pour le vive intérêt qu'ils ont exprimé à la lecture du manuscrit et pour les corrections apportées.

Je remercie enfin Cécile Miège et Céline Tixier qui ont également accepté d'être membres de ce jury en tant qu'examineur.

Je remercie également pour le soutien financier l'IFREMER et l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (RMC).

Je remercie Christine Le Paul pour son aide dans la mise en forme du mémoire et sa patience...

J'inclue dans ces remerciements le Professeur Pierre Anschutz de l'Université Bordeaux 1, avec qui j'ai effectué plusieurs stages, pour m'avoir initiée et transmis la passion de la recherche et de la géochimie marine.

Pour finir j'aimerais remercier mes parents pour leur soutien moral et financier tout au long de mes études. Ainsi que Christine, Bertrand, Michel, Françoise, Marie-Thérèse, Anne, Pierre, Julien et Antoine ainsi qu'à mes amis (ils se reconnaîtront). Merci pour l'affection et la confiance que vous m'avez toujours manifesté. Merci à l'équipe métaux et son coffee table de 10 h animé par ses conversations variées voir parfois métaphysiques. Merci aussi aux stagiaires Gaëlle, Céline (la petite et la moyenne). J'adresse également une pensée à Xavier, ta gentillesse et ta bonne humeur me restent en mémoire.

A la mémoire de mon amie Tina Hutchings (formely Hayes)

Table des matières

Introduction

Le site et les contaminants étudiés

Introduction	25
1. Présentation du site d'étude : l'étang de Thau	27
1.1. Description générale du site.....	27
1.2. Activités anthropiques autour de l'étang de Thau.....	28
1.3. Hydrodynamique de l'étang	34
1.4. Bilan Biogéochimique des sédiments	36
2. Contaminants organiques.....	39
2.1. Présentation générale des contaminants organiques hydrophobes.....	39
2.2. Les polychlorobiphényles (PCB).....	39
2.3. Les pesticides organochlorés : cas particulier du DDT	43
2.4. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	44

Chapitre I – Bilan de la contamination des sédiments de surface par les contaminants organiques dans l'étang de Thau

Introduction	51
1. Niveaux de la contamination des sédiments de surface.....	53
1.1. Contamination des sédiments de l'étang de Thau.....	53
1.2. Comparaison de la contamination dans les sédiments et les MES	58
2. Distribution spatiale des contaminants organiques dans les sédiments de l'étang de Thau	61
2.1. Caractéristiques sédimentaires.....	61
2.2. Examen de la distribution spatiale des contaminants organiques	66
2.3. Estimation du dépôt annuel et des stocks de contaminants	72
Conclusion	77

Chapitre II – Historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau

Introduction	81
1. Aperçu de l'évolution de l'occupation des sols du bassin versant depuis 1800	83
2. Caractérisation de la colonne sédimentaire.....	85
2.1. Granulométrie, densité et porosité	85
2.2. Caractérisation de la matière organique sédimentaire (C, H, N, S, carbone suie).....	88
3. Géochronologie des dépôts marins	97
3.1. Principe de l'approche de la dynamique sédimentaire par les radioéléments.....	98
3.2. Étude de la dynamique sédimentaire dans l'étang	104
4. Profils sédimentaires en contaminants	115
4.1. Historique de la contamination en PCB	115
4.2. Historique de la contamination en DDT	128
4.3. Historique de la contamination en HAP	135
4.4. Sources et empreintes des HAP	145

Conclusion.....	163
-----------------	-----

Chapitre III – Disponibilité des contaminants organiques HAP et PCB – Influence de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire

Introduction.....	167
1. Processus de sorption des COH dans l'environnement	169
1.1. Sorption des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments.....	169
1.2. Carbone suie et processus de sorption	174
1.3. Modélisation du coefficient de partage (Kd).....	178
2. Stratégie de l'étude et méthodologie	181
2.1. Détermination expérimentale du Kd basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs.....	182
2.2. Méthodologie.....	183
3. Résultats et discussion	189
3.1. Description du sédiment.....	189
3.2. Échanges entre la membrane LDPE et le système sédiment-eau	190
3.3. Détermination des coefficients de partage sédiment-eau (Kd).....	193
Conclusion.....	207

Conclusion

Références

Annexe : Matériel et méthode

Liste des figures

Le site et les contaminants étudiés

FIGURE 1 : ETANG DE THAU ET UNE PARTIE DE SON BASSIN VERSANT	28
FIGURE 2 : COMMUNIQUEE PAR FAUVEL (1986): ZONES D'ELEVAGE ET DE GISEMENT COQUILLIER DANS L'ETANG DE THAU EN NOIR LES GISEMENTS « IMPORTANTS » EN GRIS LES GISEMENTS DE « MOINDRE IMPORTANCE ».	29
FIGURE 3 D'APRES FAUVEL (1986): EVOLUTION DANS LE TEMPS DE LA SURFACE (□ ET ○) EN HA ET DU NOMBRE DE CONCESSIONS (▲ ET ■) ACCORDEES A L'OSTREICULTURE.	30
FIGURE 4 : D'APRES LA JEUNESSE (2001): LOCALISATION DES STATIONS D'EPURATION SUR LE BASSIN VERSANT DE L'ETANG DE THAU.	32
FIGURE 5 : STRUCTURE TYPE D'UNE MOLECULE DE PCB	39
FIGURE 6 : ESTIMATION DE LA PRODUCTION MONDIALE DES PCB DANS LE MONDE (BREIVICK ET AL., 2002).....	41
FIGURE 7 : EXEMPLE TYPE DE MOLECULE HAP, LE NAPHTALENE, LE PHENANTHRENE, BENZO[G,H,I]PERYLENE ET UN HAP ALKYLE LE 1,7 DIMETHYLPHENANTHRENE	45
FIGURE 8 : EXEMPLE D'UN HETEROCYCLE SOUFRE : LE DIBENZOTHIOPHENE.	45

Chapitre I – Bilan de la contamination des sédiments de surface par les contaminants organiques dans l'étang de Thau

FIGURE 1.1 – CARTE DE L'ETANG DE THAU ET POSITIONNEMENT DES STATIONS DE PRELEVEMENT DES SEDIMENTS DE SURFACE (T1 A T14, C4 ET C5). LES PRELEVEMENTS DANS LA COLONNE D'EAU ONT ETE FAITS EN T14, T12, T10, C4, T5 ET T2.	50
FIGURE 1.2 – COMPARAISON DES NIVEAUX DE CONTAMINATION EN HAP (ΣHAP_6) DES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU AVEC CEUX DES SEDIMENTS DES COTES FRANÇAISES. $\Sigma\text{HAP}_6 = \text{FL} + \text{BAPY} + \text{BePY} + \text{BkFL} + \text{BPER} + \text{BbjFL} + \text{IPY}$	56
FIGURE 1.3 – COMPARAISON DES NIVEAUX DE CONTAMINATION EN PCB (CB153) DES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU AVEC LES SEDIMENTS DES COTES FRANÇAISES.	57
FIGURE 1.4 – COMPARAISON DES NIVEAUX DE CONTAMINATION EN DDT (ΣDDT) DES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU AVEC CEUX DES SEDIMENTS DES COTES FRANÇAISES. $\Sigma\text{DDT} = \text{p,p}'\text{-DDT} + \text{p,p}'\text{-DDE} + \text{p,p}'\text{-DDD}$	57
FIGURE 1.5 – CONCENTRATIONS EN HAP, PCB ET DDT DANS LES MES ET LES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU POUR CINQ STATIONS, T12 T14, T11, C4 ET T2.	59
FIGURE 1.6 – DISTRIBUTION SPATIALE SELON LE TRANSECT LONGITUDINAL DE L'ETANG (SUD-OUEST NORD-EST) DES TROIS CLASSES GRANULOMETRIQUES (< 63 μM , 63-250 μM ET > 250 μM) DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	61
FIGURE 1.7 – REPARTITION GRANULOMETRIQUE DES SEDIMENTS DE SURFACE : ARGILES ET SILTS, SABLES FINS ET SABLES GROSSIERS (TRAVAUX DU LER/LR IFREMER, RESEAU DE SUIVI LAGUNAIRE EN LANGUEDOC-ROUSSILLON, 2003).	63
FIGURE 1.8 – REPARTITION SPATIALE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE ET VALEUR DU RAPPORT ATOMIQUE C/N CORRESPONDANT.	65
FIGURE 1.9 – TENEUR EN CARBONE SUIE (CS) EN FONCTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE TOTAL (CO).	66
FIGURE 1.10 – DISTRIBUTION SPATIALE D'OUEST EN EST DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HAP, PCB ET DDT DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	67
FIGURE 1.11 – CONCENTRATIONS EN HAP, DDT ET PCB EN FONCTION DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	69
FIGURE 1.12 – REPRESENTATION PAR LE MODELE DE KRIGEAGE DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DE LA CONTAMINATION EN HAP, PCB ET DDT DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	71
FIGURE 1.13 – FLUX EN CONTAMINANTS HAP, PCB ET DDT.	75
FIGURE 1.14 – BILAN DES STOCKS ET DU FLUX DES HAP (ΣHAP_{15}) ESTIMES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	76
FIGURE 1.15 – BILAN DES STOCKS ET DU FLUX DES PCB (ΣPCB_{26}) ESTIMES DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	76

Chapitre II – Historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau

FIGURE 2.1 – SITUATION GEOGRAPHIQUE DES STATIONS DE PRELEVEMENT DES CAROTTES SEDIMENTAIRES DANS L'ETANG DE THAU.	80
FIGURE 2.2 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA TENEUR EN PARTICULES FINES (< 63 µM) DANS LES SEDIMENTS DES TROIS CAROTTES T11, T12 ET C4 (2004).	86
FIGURE 2.3 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA POROSITE DES SEDIMENTS DANS LES CINQ CAROTTES T11, T12 (2004 ET 2005) ET C4 (2004).	87
FIGURE 2.4 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU CARBONE ORGANIQUE (CO) DES SEDIMENTS DANS LES CINQ CAROTTES T11, T12 (2004 ET 2005) ET C4 (2004).	89
FIGURE 2.5 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE L'AZOTE (N) (●) ET DE L'HYDROGENE (H) (□) DANS LES SEDIMENTS DES CINQ CAROTTES T11, T12 (2004 ET 2005) ET C4 (2004).	91
FIGURE 2.6 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA CONCENTRATION EN CARBONE SUIE (CS) DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES T11 ET T12 (2005).	92
FIGURE 2.7 – PROFILS DU RAPPORT ATOMIQUE DU CARBONE ORGANIQUE SUR L'AZOTE DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES T11 ET T12 (2005).	93
FIGURE 2.8 – COMPARAISON DU POURCENTAGE D'AZOTE (N) EN FONCTION DU CARBONE ORGANIQUE (CO) DANS LES CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 ET T12 (2005).	94
FIGURE 2.9 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU SOUFRE (S) DANS LES SEDIMENTS DES CINQ CAROTTES T11, T12 (2004 ET 2005) ET C4 (2004).	95
FIGURE 2.10 (D'APRES SCHMIDT COLLOQUE PNEC, 2007) – SCHEMA ILLUSTRANT LES SOURCES DES RADIOELEMENTS PRESENTS DANS LE COMPARTIMENT SEDIMENTAIRE. LA PRODUCTION IN SITU EST ASSIMILEE A LA FRACTION SUPPORTEE, ET LES APPORTS ATMOSPHERIQUES SONT ASSIMILES A LA FRACTION EN EXCES.	98
FIGURE 2.11 – PROFILS DU PLOMB-210 EN EXCES (²¹⁰ Pb _{xs}) DANS LES SEDIMENTS DES SIX CAROTTES T11, T12 ET C4 (2004 ET 2005) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (EN CM).	104
FIGURE 2.12 – PROFILS DU PLOMB-210 EN EXCES (²¹⁰ Pb _{xs}) DANS LES SEDIMENTS DES SIX CAROTTES T11, T12 ET C4 (2004 ET 2005) EN FONCTION DE LA MASSE CUMULEE DE SEDIMENT (EN G.CM ⁻²).	105
FIGURE 2.13 – PROFIL DE L'ACTIVITE DU CESIUM-137 (¹³⁷ Cs) DANS LES SIX CAROTTES SEDIMENTAIRES T11, T12 ET C4 (2004 ET 2005) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (EN CM).	109
FIGURE 2.14 – PROFIL DE L'ACTIVITE DU CESIUM-137 (¹³⁷ Cs) DANS UNE CAROTTE SEDIMENTAIRE DU LAC BLEHAM TARN AU ROYAUME-UNI EN FONCTION DE LA PROFONDEUR (EN CM) (MICHEL, 1999).	110
FIGURE 2.15 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA CONCENTRATION EN PCB (ΣPCB ₇) DANS LES QUATRE CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2004 ET 2005), T12 ET C4 (2004).	116
FIGURE 2.16 – PROFIL DE LA CONCENTRATION EN PCB (ΣPCB ₇) DANS LA CAROTTE SEDIMENTAIRE T1120 05 DATEE (MODELE CFCS).	118
FIGURE 2.17 – ESTIMATION DE LA VITESSE D'AUGMENTATION DES CONCENTRATIONS EN PCB (ΣPCB ₂₃) DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES SEDIMENTAIRES DE LA STATION T11 (2004 ET 2005). T _{1/2} CORRESPOND AU TEMPS (EN ANNEES) NECESSAIRE POUR DOUBLER LA CONCENTRATION EN PCB SEDIMENTAIRES.	121
FIGURE 2.18 – ESTIMATION DE LA VITESSE DE DIMINUTION DES CONCENTRATIONS EN PCB (ΣPCB ₂₃) DANS LES SEDIMENTS DE TROIS CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2004 ET 2005) ET T12 (2004).	122
FIGURE 2.19 – CONCENTRATION (% PAR RAPPORT A LA SOMME DES INDIVIDUELS) DES HOMOLOGUES TRI- A OCTACHLORES POUR TROIS NIVEAUX DE LA CAROTTE T11 2005, LA SURFACE, LE PIC DE CONCENTRATION ET LE FOND.	125
FIGURE 2.20 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE CINQ CONGENERES PCB (CB28, CB49, CB101, CB153 ET CB180) EN POURCENTAGE PAR RAPPORT A LA SOMME DE CONCENTRATION DE CES CINQ CB DANS LA CAROTTE T11 2005.	126
FIGURE 2.21 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE LA CONCENTRATION EN P,P'-DDE (EXPRIME EN µG.KG ⁻¹ P.S.) DANS LES QUATRE CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2004 ET 2005), T12 ET C4 (2004).	129
FIGURE 2.22 – PROFILS DE LA CONCENTRATION EN P,P'-DDE (EXPRIMEE EN µG.KG ⁻¹ P.S.) DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES SEDIMENTAIRES DATEES DE LA STATION T11 (MODELE CFCS).	130
FIGURE 2.23 – ESTIMATION DE LA VITESSE D'AUGMENTATION DES CONCENTRATIONS EN DDT (P,P'-DDE) DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES SEDIMENTAIRES DE LA STATION T11 (2004 ET 2005).	132
FIGURE 2.24 – ESTIMATION DE LA VITESSE DE DIMINUTION DES CONCENTRATIONS EN DDT (P,P'-DDE) DANS LES SEDIMENTS DE TROIS CAROTTES SEDIMENTAIRES, T11 (2004 ET 2005) ET T12 (2004).	132
FIGURE 2.25 – PROFIL EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU RAPPORT P,P'-DDE / (P,P'-DDE + P,P'-DDT) DANS LES SEDIMENTS DE DEUX CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2005) ET T12 (2004).	135
FIGURE 2.26 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES HAP (ΣHAP ₁₃) DANS LES QUATRE CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2004 ET 2005), T12 ET C4 (2004) ET PROFIL DE LA CONCENTRATION EN HAP ALKYLES (ΣC-HAP) DANS LA CAROTTE SEDIMENTAIRE T11 2005.	136
FIGURE 2.27 – PROFIL DE LA CONCENTRATION EN HAP (ΣHAP ₁₃) DANS LA CAROTTE SEDIMENTAIRE T11 2005 DATEE (MODELE CFCS).	139

FIGURE 2.28 – CONCENTRATION EN HAP (ΣHAP_{13}) DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 05 DATEE ET PRODUCTION CHARBONNIERE FRANÇAISE (D'APRES MONIEZ, 1959) DE 1830 A 1960.	140
FIGURE 2.29 – ESTIMATION DE LA VITESSE D'AUGMENTATION DES CONCENTRATIONS EN HAP (ΣHAP_{13}) DANS LES SEDIMENTS DES 2 CAROTTES SEDIMENTAIRES DE LA STATION T11 (2004 ET 2005).	141
FIGURE 2.30 – ESTIMATION DE LA VITESSE DE DIMINUTION DES CONCENTRATIONS EN HAP (ΣHAP_{13}) DANS LES SEDIMENTS DES DEUX CAROTTES SEDIMENTAIRES DE LA STATION T11 (2004 ET 2005).	141
FIGURE 2.31 – EMPREINTES DES DMP DANS LES SEDIMENTS PRE INDUSTRIELS DE L'ETANG DE THAU (T11 2005) COMPAREES AUX EMPREINTES DE REFERENCE (COMBUSTION DE BOIS) (BENNER ET AL., 1995).	147
FIGURE 2.32 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DES INDICES GEOCHIMIQUES C1-PA/(C1-PA+PA) ET C2-PA/(C2-PA+PA) DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 2005.	148
FIGURE 2.33 – PROFILS DES INDICES GEOCHIMIQUES CHR/(CHR+BAAN ET IPY/(IPY+BPER EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 2005.	150
FIGURE 2.34 – INDICES CROISES POUR LES RATIOS FL/(FL+PY), BAAN/(BAAN+CHR) ET IPY/(IPY+BPER) DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 2005.	151
FIGURE 2.35 – PROFILS EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU DBT ET DE LA SOMME DES HOMOLOGUES DI-ALKYLES DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 05	152
FIGURE 2.36 – PROFILS DU RAPPORT C2-DBT/(DBT+ Σ C2-DBT) DANS LES SEDIMENTS DES TROIS CAROTTES SEDIMENTAIRES T11 (2004 ET 2005) ET T12 (2004).	153
FIGURE 2.37 – PROFILS DU FLUORENE, DU PHENANTHRENE, DU FLUORANTHENE, DU BENZO[A]PYRENE, DE L'INDENO[1,2,3,-CD]PYRENE ET DE LA SOMME DES HAP DE MASSE M/Z =302 DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 2005 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.	155
FIGURE 2.38 – PROFILS DU PERYLENE ET DU RETENE DANS LES SEDIMENTS DE LA CAROTTE T11 2005 EN FONCTION DE LA PROFONDEUR.	157
FIGURE 2.39 : PROFILS DE LA CONCENTRATION EN HAP (ΣHAP_{17}) ET DE LEURS HOMOLOGUES ALKYLES ET Σ C-HAP) ET LA VARIATION PAR RAPPORT A L'ABONDANCE RELATIVE MOYENNE DES HAP INDIVIDUELLES (%) CORRESPONDANT A CINQ PERIODES.	160

Chapitre III – Disponibilité des contaminants organiques HAP et PCB – Influence de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire

FIGURE 3.1 – VARIATION DE LA CONSTANCE D EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (BOOIJ ET AL., 2003).	186
FIGURE 3.2 – CONCENTRATIONS A LA FIN DE L'EXPOSITION EN HAP (NG.G ⁻¹ DE MEMBRANE) DETERMINEES DANS UNE DES TROIS MEMBRANES EXPOSEES AU SEDIMENT DE L'HORIZON 2 DE LA CAROTTE T12.	193
FIGURE 3.3 – CONCENTRATIONS A LA FIN DE L'EXPOSITION EN PCB (NG.G ⁻¹ DE MEMBRANE) DETERMINEES DANS UNE DES TROIS MEMBRANES EXPOSEES AU SEDIMENT DE L'HORIZON 2 DE LA CAROTTE T12.	193
FIGURE 3.4 – VARIATION DU LOG K _D EN FONCTION DU LOG K _{ow} POUR LES HAP PARENTS (HAP) ET LEURS HOMOLOGUES ALKYLES (C-HAP) ET POUR LES PCB, REPRESENTEE POUR LE PREMIER HORIZON DE LA CAROTTE T12 (H1).	197
FIGURE 3.5 – LOG K _D EN FONCTION DU DEGRE DE CHLORATION DE LA MOLECULE DE PCB, REPRESENTEE POUR UN HORIZON DE LA CAROTTE T12 (H1). LES CHIFFRES INDICUES EN ETIQUETTE DE DONNEES CORRESPONDENT AU NOMBRE D'ATOMES DE CHLORE EN POSITION ORTHO SUR LA MOLECULE.	199
FIGURE 3.6 – VARIATION DU LOG K _D DES HAP (PARENTS) EN FONCTION DU LOG K _{ow} , REPRESENTEE POUR DEUX NIVEAUX DE LA CAROTTE T12 (H1 ET H6).	200
FIGURE 3.7 – VARIATION DU COEFFICIENT DE PARTAGE SEDIMENT-EAU DETERMINE POUR TROIS HAP ET TROIS PCB DANS LES SIX HORIZONS DE LA CAROTTE T12.	201
FIGURE 3.8 – VARIATION DU LOG K _D EN FONCTION DU LOG K _{ow} POUR UN HORIZON DE LA CAROTTE T12 (H1) : LES POINTS CORRESPONDENT AUX VALEURS EXPERIMENTALES (K _{D,exp}) ET LA DROITE CORRESPOND AUX VALEURS DE K _D CALCULEES SELON LE MODELE DE KARICKHOFF ET AL. (1979) (F _{co} K _{co}).	204
FIGURE 3.9 – VARIATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU LOG K _D EXPERIMENTAL ET MODELISE DANS LA CAROTTE T12.	206

Liste des tableaux

Le site et les contaminants étudiés

Chapitre I – Bilan de la contamination des sédiments de surface par les contaminants organiques dans l'étang de Thau

TABLEAU 1.1 – CONCENTRATIONS EN HAP DETERMINEES DANS LES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU.	53
TABLEAU 1.2 – CONCENTRATIONS EN CONTAMINANTS ORGANOCHLORES DETERMINE DANS LES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU.	54
TABLEAU 1.3 – PARAMETRES AUXILIAIRES DETERMINEES DANS LES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU.	63
TABLEAU 1.4 – COMPOSITION ELEMENTAIRE DE LA MATIERE ORGANIQUE DETERMINEE DANS LES SEDIMENTS DE SURFACE DE L'ETANG DE THAU.	64
TABLEAU 1.5 – ESTIMATIONS DES STOCKS EN HAP DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	73
TABLEAU 1.6 – ESTIMATIONS DES STOCKS DE PCB DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	74
TABLEAU 1.7 – ESTIMATIONS DES STOCKS DE Σ DDT (p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD) DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU.	74

Chapitre II – Historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau

TABLEAU 2.1 – VITESSE DE SEDIMENTATION, TAUX DE SEDIMENTATION ET FOCUSING FACTOR CALCULES POUR LES CINQ CAROTTES SEDIMENTAIRES.	106
TABLEAU 2.2 – TAUX DE BIOTURBATION DANS LES TROIS STATIONS T11, T12 ET C4 (2004 ET 2005).	108
TABLEAU 2.3 – EXEMPLES DE LA DATATION CALCULEE AVEC LES MODELES CFCS, CIC ET CRS POUR LES CAROTTES T11 2005 ET 2004 ; LES DATES ANTERIEURES A 1880 SONT DONNEES A TITRE INDICATIF.	112
TABLEAU 2.4 – INVENTAIRE ET FLUX EN PCB DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU, ET LES FLUX SEDIMENTAIRES, DANS LA COLONNE D'EAU ET ATMOSPHERIQUE EN MEDITERRANEE NORD-OUEST. LES DONNEES REPRESENTENT DIFFERENTES SOMMES DE PCB ET LES FLUX DANS LA COLONNE D'EAU SONT ESTIMES SUR LA BASE DES FLUX JOURNALIERS. LES INVENTAIRES ET LES FLUX DE L'ETANG DE THAU SONT PRESENTES CORRIGES PAR LE FOCUSING FACTEUR.	124
TABLEAU 2.5 : INVENTAIRES ET FLUX SEDIMENTAIRES EN PCB DANS LES GRANDS LACS D'AMERIQUE DU NORD, LES LACS D'EUROPE ET LES LACS ARCTIQUES.	125
TABLEAU 2.6 – INVENTAIRE ET FLUX EN DDT DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU, ET FLUX SEDIMENTAIRES, DANS LA COLONNE D'EAU ET ATMOSPHERIQUE EN MEDITERRANEE NORD-OUEST. LES DONNEES REPRESENTENT LA SOMME DE p,p'-DDT ET DE SES METABOLITES p,p'-DDE ET p,p'-DDD. LES FLUX DANS LA COLONNE D'EAU SONT ESTIMES SUR LA BASE DES FLUX JOURNALIERS. LES INVENTAIRES ET LES FLUX DE L'ETANG DE THAU SONT PRESENTES CORRIGES PAR LE FOCUSING FACTEUR.	133
TABLEAU 2.7 – INVENTAIRES ET FLUX SEDIMENTAIRES EN DDT DANS LES GRANDS LACS D'AMERIQUE DE NORD, LES LACS D'EUROPE ET LES LACS ARCTIQUES.	134
TABLEAU 2.8 – INVENTAIRES ET FLUX EN HAP DANS LES SEDIMENTS DE L'ETANG DE THAU, ET FLUX SEDIMENTAIRES, DANS LA COLONNE D'EAU ET ATMOSPHERIQUES EN MEDITERRANEE NORD-OUEST. LES DONNEES REPRESENTENT DIFFERENTES SOMMES DES HAP ET LES FLUX DANS LA COLONNE D'EAU SONT ESTIMES SUR LA BASE DES FLUX JOURNALIERS. LES INVENTAIRES ET LES FLUX DE L'ETANG DE THAU SONT PRESENTES CORRIGES PAR LE FOCUSING FACTEUR.	144
TABLEAU 2.9 – INVENTAIRES ET FLUX SEDIMENTAIRES HAP DANS DES LACS DE HAUTE MONTAGNE ET DANS LES GRANDS LACS NORD-AMERICAINS.	145

Chapitre III – Disponibilité des contaminants organiques HAP et PCB – Influence de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire

TABLEAU 3.1 – CONCENTRATION INITIALE EN CRP DANS LES MEMBRANES (N = 3).	184
TABLEAU 3.2 – CARACTERISTIQUES SEDIMENTAIRES ET NIVEAUX DE CONTAMINATION DES DIFFERENTS HORIZONS DES CAROTTES T12 ET T11 (2005).	189
TABLEAU 3.3 – DIFFUSION DES CRP (EN %) POUR LES TROIS LONGUEURS DE MEMBRANE, POUR L'HORIZON 2 DE LA CAROTTE T12.	191

TABLEAU 3.4 – FACTEUR DE DISTRIBUTION DES CRP DE TROIS MEMBRANES POUR L'HORIZON 2 DE LA CAROTTE T12.	192
TABLEAU 3.5 – VARIATIONS DU COEFFICIENT DE PARTAGE SEDIMENT-EAU DES HAP DETERMINE POUR LES SIX HORIZONS DE LA CAROTTE SEDIMENTAIRE T12.	194
TABLEAU 3.6 – VARIATIONS DU COEFFICIENT DE PARTAGE SEDIMENT-EAU DES PCB DETERMINE EN T12 POUR CHAQUE HORIZON.	195
TABLEAU 3.7 – LOG K _D MOYEN DES HAP PARENTS EN T12 ET T11 DANS LES SEDIMENTS RECENTS ET DANS LES SEDIMENTS PREINDUSTRIELS.	202

Introduction

Les sociétés humaines ont connu un développement considérable depuis la seconde moitié du XIX^e siècle caractérisé, particulièrement dans l'hémisphère nord, par une croissance très importante des activités urbaines, industrielles ou encore agricoles. L'accroissement parfois immodéré de ces activités est à l'origine de pollutions anthropiques de natures très diverses (physique, chimique, microbiologique...) qui ont entraîné la dégradation de l'environnement. Certaines contaminations de nature chimique ont désormais un caractère global par leur étendue géographique ainsi que par la contamination généralisée de la géosphère et de la biosphère, incluant les mammifères marins et l'homme. C'est le cas de nombreux composés organiques dont certains sont dorénavant imbriqués dans les cycles biogéochimiques naturels pour les décennies à venir, tels que les PCB (polychlorobiphényles) ou les PCDD/F (polychloro-*p*-dibenzodioxines et furanes) issus des rejets des activités urbaines et industrielles, ainsi que certains pesticides organochlorés (par exemple HCH, DDT...) utilisés dans l'agriculture et d'autres applications de biocides (Iwata *et al.*, 1995 ; Erickson, 1997 ; Bernes, 1998 ; Tronczyński *et al.*, 1999).

Ces substances reconnues persistantes et toxiques ont tendance à s'accumuler dans les zones côtières et estuariennes qui forment des milieux récepteurs importants. Dans ces zones, leur devenir biogéochimique est contrôlé par les apports telluriques, la dilution hydrodynamique, la sédimentation et les échanges aux interfaces, ainsi que le cycle du carbone et la production primaire (Tronczyński *et al.*, 1999). Parmi les domaines côtiers, en France, la région méditerranéenne se caractérise par la présence d'un grand nombre d'étangs littoraux auxquels est associée une image de patrimoine écologique à préserver. Parallèlement ces écosystèmes lagunaires constituent des pôles économiques essentiels avec la valorisation des exploitations traditionnelles (pêche et conchyliculture) auxquels s'ajoutent les développements d'activités liées à l'urbanisation et au tourisme, ainsi que des aménagements sur le bassin versant et dans les lagunes elles-mêmes (aménagement d'exploitations conchylicoles, creusement de graus, modifications des berges...). Les pressions anthropiques qui s'exercent sur ces étangs peuvent ainsi être très fortes allant jusqu'à la perturbation du fonctionnement des lagunes et de leurs écosystèmes dont les conséquences sont souvent mal connues. Les systèmes lagunaires sont des domaines côtiers particuliers quasiment fermés où les apports et les échanges hydriques sont limités ou contrôlés. Du fait d'une grande superficie mais faible masse d'eau, ces milieux se caractérisent aussi par une faible inertie et une forte variabilité des systèmes. Dans ces domaines quasi-fermés, les interfaces environnementales (eau-air, eau-sédiment) régissent de manière prépondérante les cycles des contaminants et *in fine* l'évolution de leurs stocks. Une meilleure connaissance des bilans sédimentaires de la contamination chimique et des processus d'échange eau-sédiment s'avère essentielle pour mieux cerner cette pression anthropique et évaluer son évolution ainsi que les atteintes durables qu'elle représente pour des écosystèmes lagunaires.

Au cours de cette thèse nous mettons en œuvre une étude du comportement biogéochimique de trois familles de contaminants organiques persistants modèles¹ (HAP, PCB et pesticides organochlorés) dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne : l'étang de Thau. L'hypothèse de travail consiste à considérer que dans ce milieu lagunaire le compartiment sédimentaire agit en tant qu'un puits où l'enfouissement des contaminants est important et en tant qu'une source qui contribue, *via* son interface, aux échanges des contaminants organiques entre la colonne d'eau et les sédiments. Les sédiments constituent également des archives environnementales, où la chronique de la contamination récente peut être conservée. Cette thèse est positionnée dans le programme DYSCO (Dynamique et santé des écosystèmes côtiers estuariens) au sein du projet DECC (Devenir et effets des contaminants chimiques sur les populations) et dans le chantier « Lagunes Méditerranéennes » du programme PNEC (Programme national en environnement côtier). Le présent projet de recherche a bénéficié du soutien de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

Les travaux de la thèse s'inscrivent ainsi dans l'optique générale visant à une meilleure compréhension du comportement biogéochimique des contaminants organiques dans le compartiment sédimentaire. Le mémoire de thèse est organisé en une partie introductive présentant le site d'étude et les trois familles de contaminants organiques étudiés, puis en trois chapitres exposant les travaux et les résultats de recherche suivant les trois objectifs de la thèse.

Le site et les contaminants étudiés

Il s'agit d'une présentation de l'étang de Thau avec une description de l'évolution des activités humaines depuis le 19^{ème} siècle autour de la lagune. Ensuite, est présenté un bref aperçu du fonctionnement hydrodynamique et des caractéristiques biogéochimiques des sédiments de l'étang de Thau. La description des sédiments s'appuie en particulier sur des données récentes acquises lors du programme Microbent (Biogeochemical processes at water-sediment interface in eutrophic environment ; Rabouille *et al.*, 2007). La présentation des 3 familles de contaminants organiques étudiés, les HAP, les PCB et les pesticides organochlorés, se limite à la description succincte et générale concernant leurs origines, leurs propriétés physico-chimiques et leur mode de transport avant leur dépôt dans le compartiment sédimentaire. Dans tous les cas, il ne s'agit pas ici de la présentation d'une synthèse bibliographique sur la chimie environnementale des trois familles de contaminants organiques, étant donnée une littérature scientifique abondante à ce sujet.

¹ Le terme « contaminants modèles » couvre les composés chimiques représentatifs des différentes classes de contaminants organiques majeurs dans l'environnement marin et ayant diverses propriétés physico-chimiques et toxicologiques. Ex. : congénères de PCB (polychlorobiphényles) et HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Chapitre I – Bilan de la contamination des sédiments de surface par les contaminants organiques dans l'étang de Thau.

Bilan et inventaire de la contamination des sédiments contemporains : des sédiments de surface ont ainsi été prélevés selon une stratégie d'échantillonnage visant à obtenir une bonne couverture spatiale, représentative de l'étang. Les niveaux de contamination et la distribution des contaminants ont ainsi été déterminés. Ces données sur la contamination chimique ont été accompagnées par la mesure de paramètres auxiliaires appropriés (analyse carbone organique hydrogène azote et soufre (CHNS), granulométrie, poids sec, densité...). La distribution spatiale détaillée des contaminants organiques dans les sédiments contemporains de l'étang de Thau est examinée. L'ensemble de ces données a permis d'établir, en collaboration avec le LER/LR Ifremer station de Sète, une première cartographie par krigeage des trois familles de contaminants, ainsi qu'une estimation des stocks des contaminants accumulés dans les sédiments dans les fractions dites « échangeable » et enfouie.

Chapitre II – Historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau.

L'historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau a été abordé par une étude stratigraphique des contaminants organiques sur des carottes sédimentaires prélevées sur 3 sites. Comme pour le 1^{er} objectif, aux données sur la contamination chimique s'ajoutent des mesures des paramètres auxiliaires appropriés. Par ailleurs des données sur la dynamique sédimentaire (radioéléments : plomb-210, césium-137) ont été nécessaires pour permettre une meilleure compréhension des profils de contaminants organiques dans les carottes sédimentaires. Ces travaux ont été menés en collaboration avec S. Schmidt de l'université de Bordeaux (UMR 5805 EPOC-OASU). Pour chaque famille de contaminants organiques, les données acquises le long des carottes sédimentaires nous ont permis de réaliser une description relativement bien fournie de l'histoire de la contamination dans les sédiments de l'étang de Thau. La dynamique de la contamination a été appréciée *via* l'étude des flux sédimentaires des contaminants et l'évolution de leurs tendances temporelles. Ces résultats ont une portée plus générale, pouvant être considérés comme représentatifs de changements plus globaux de la contamination chimique de l'environnement marin.

Chapitre III – Disponibilité des contaminants organiques HAP et PCB - Influence de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire.

La disponibilité des contaminants organiques (HAP et PCB) sédimentaires est considérée ici comme leur capacité à être desorbée. Au cours de notre étude, la disponibilité est approchée expérimentalement par le coefficient de partage sédiment-eau déterminé, à partir de différentes suspensions de sédiment dans de l'eau salée. Des échantillonneurs passifs (membrane en polyéthylène basse densité) ont été utilisés pour déterminer les concentrations dans l'eau à l'équilibre. L'étude a été ainsi réalisée sur différents niveaux d'une carotte sédimentaire prélevée dans la zone la plus anthropisée

de l'étang. Les sources de contamination, la nature et l'âge de la matière organique diffèrent d'un horizon à l'autre. Cette démarche relativement innovante reste toutefois incertaine, car de nombreux paramètres et leur synergie jouant sur les processus de sorption des composés organiques sont difficiles à maîtriser. Cette dernière partie de la thèse est donc à considérer comme préliminaire, constituant une ouverture du sujet portant sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour déterminer la disponibilité des contaminants organiques hydrophobes et les interactions entre les contaminants organiques et la matière organique sédimentaire.

Le site et les contaminants étudiés

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie correspond à une présentation du site d'étude, l'étang de Thau, en mettant l'accent sur les activités anthropiques spécifiques autour de l'étang. Cette partie comprend également un aperçu sur le fonctionnement hydrodynamique et les caractéristiques biogéochimiques des sédiments de l'étang. Dans la seconde partie, les trois familles de contaminants organiques étudiés, les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides organochlorés (OCP) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont brièvement présentées. Cette partie se limite à une description succincte et générale concernant leurs origines, leurs propriétés physico-chimiques et leur mode de transport avant leur dépôt dans le compartiment sédimentaire. Nous verrons que les HAP forment une famille complexe en raison du grand nombre de composés qui la constitue et des différentes origines de formation. Pour cette famille il sera aussi présenté une synthèse des connaissances permettant d'identifier des sources de ces composés dans l'environnement marin.

1. Présentation du site d'étude : l'étang de Thau

1.1. Description générale du site

1.1.1. Définition d'une lagune d'après Kjerfve et Magill (1989)

Kjerfve et Magill (1989) ont proposé une classification des différentes étendues d'eau connectées à la mer en 6 catégories, basée sur les processus géomorphologiques et physiques qui les caractérisent : les lagunes, les estuaires, les fjords, les baies, les rivières sous influence de la marée et les détroits.

Pour les lagunes les auteurs proposent la définition suivante : « une lagune ou une lagune côtière est une étendue d'eau généralement orientée parallèle à la côte et séparée de la mer par un cordon littoral (lido). Le milieu est connecté à la mer par une ou plusieurs ouvertures étroites (grau). De façon générale la profondeur dépasse rarement 2 m. Une lagune peut ou ne pas être soumise aux brassages des eaux dues à la marée et la salinité peut varier d'un système à l'autre d'une eau presque douce à hyper salée. Localement, l'usage courant a imposé le terme étang à celui de lagune ».

Si on compare les lagunes et les estuaires selon les critères de classification de Kjerfve et Magill (1989), les systèmes sont tous deux connectés à la mer mais diffèrent selon 3 aspects : les processus de formation, les caractéristiques des marées et les régimes de salinité. Les lagunes et les estuaires se sont formés lors de la montée du niveau des océans au cours de l'Holocène (dernière période géologique de l'ère quaternaire qui s'étend sur les 10 000 dernières années). Une lagune se forme lorsqu'une masse d'eau marine se retrouve isolée de la mer par l'accumulation de sable et de galets. Ceux-ci sont apportés par les fleuves et les rivières, sont remaniés par les vagues et les courants marins et forment le lido. Dans une lagune les effets de la marée sont généralement atténués voire éliminés à l'intérieur des canaux alors qu'un estuaire est toujours une zone de mélange des eaux continentales et marines. Ainsi, selon le régime hydrodynamique local une lagune peut varier comme étant un lac d'eau douce côtier connecté à la mer à une lagune hypersalée.

1.1.2. Présentation générale de l'étang de Thau

L'étang de Thau, est géographiquement situé au Sud de Montpellier (France) et au Nord de la ville de Sète (Figure 1). Il s'agit de l'une des plus grandes lagunes méditerranéennes couvrant une surface de 75 km² environ, pour une longueur de 19,5 km, une largeur maximum de 4,5 km et une profondeur moyenne de 4,5 m. L'étang présenté Figure 1 se divise en 3 zones : i.) le grand étang (GE) qui couvre environ 70 km² : dans cette zone se trouvent les tables ostréicoles qui actuellement occupent une superficie représentant 1/5^{ème} de la surface totale de l'étang. ii.) au Nord-Est, la Crique de l'Angle (CA), où se trouve l'estuaire de la Vène ; cette zone est également caractérisée par la présence d'une

résurgence karstique nommée la Vise. iii.) au Sud-Est, se trouve l'étang des Eaux Blanches (EB) qui couvre 600 ha.

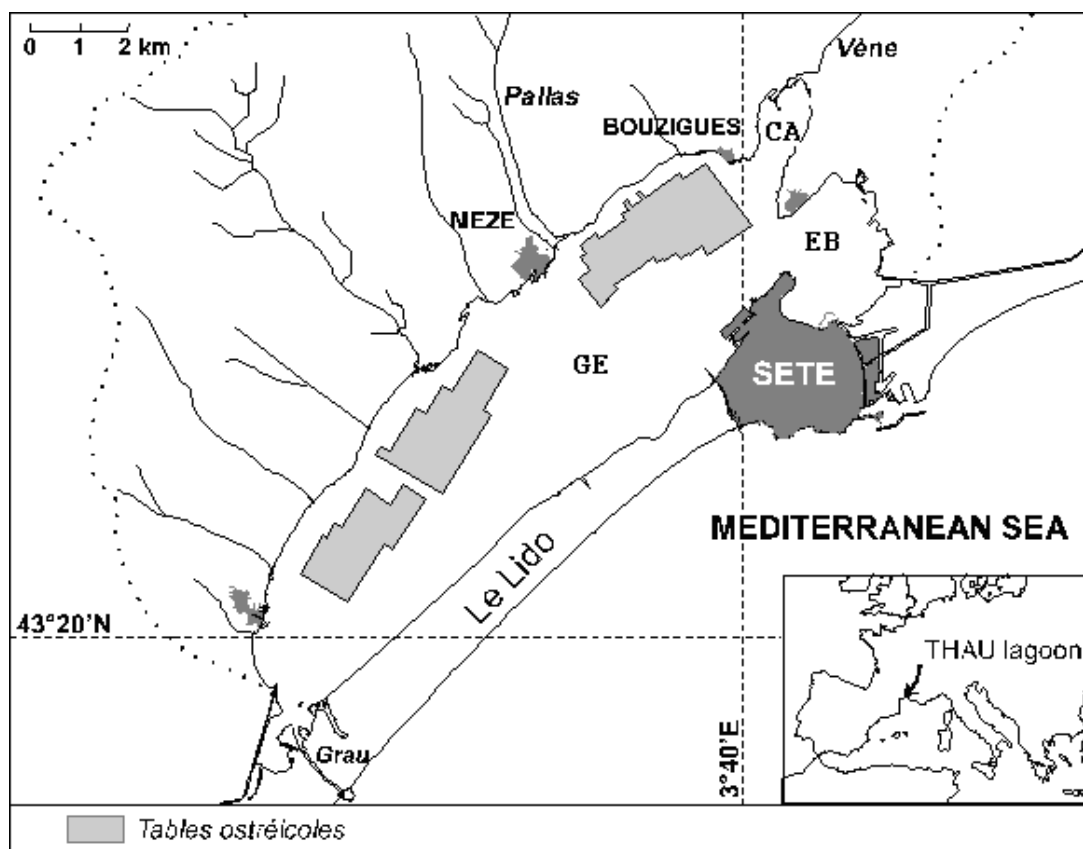


Figure 1 : Etang de Thau et une partie de son bassin versant

De nombreux cours d'eau alimentent l'étang mais ce sont la Vène et le Pallas les deux principales rivières qui apportent 50 % des eaux douces. Les échanges avec la mer sont très limités et se font de part et d'autre du lido, par le canal de Pisse Saume à l'ouest, et par le canal du Midi à l'est.

1.2. Activités anthropiques autour de l'étang de Thau

1.2.1. Exploitation des ressources naturelles : l'ostréiculture

L'évolution depuis plus d'un siècle des activités ostréicoles et de pêche dans l'étang a été étudiée en détail par Fauvel (1985, 1986, 1987). La pêche est une activité présente depuis le milieu du 19^{ème} siècle. A cette époque, les fonds méditerranéens sont alors très riches en coquillages et la pêche perdure pendant de nombreuses années. Celle-ci est particulièrement importante dans la partie Est de l'étang où les gisements sont les plus abondants (près du rocher de Roquerols) (Figure 2). On y collecte, par différentes techniques de drague, de grandes quantités de moules, de clovisses et d'huîtres indigènes. Cette information montre la richesse biologique exceptionnelle présente dans les fonds de l'étang de Thau. Cependant la surexploitation des gisements naturels va entraîner un épuisement des stocks. Il est

également à noter que le déclin du gisement pourrait aussi être lié à des travaux d'aménagement qui ont entraîné une modification des fonds avec la création de zones de creusements et de comblement (Fauvel, 1987). Au cours des tentatives de repeuplement entreprises par M. Coste au niveau du rocher de Roquerols, des espèces nouvelles et invasives sont apparues dont une végétation gênante et un ennemi ordinaire de l'huître : le bigorneau perceur (*Nucella lapillus* et *Ocenebra erinacea*). A partir de 1900, l'étang de Thau se repeuple en huîtres indigènes de façon inattendue et les fonds de l'étang sont transformés en vastes gisements d'huîtres abondamment peuplés (Fauvel, 1986). En 1907 on estime à 20 millions le nombre d'huîtres récoltées.

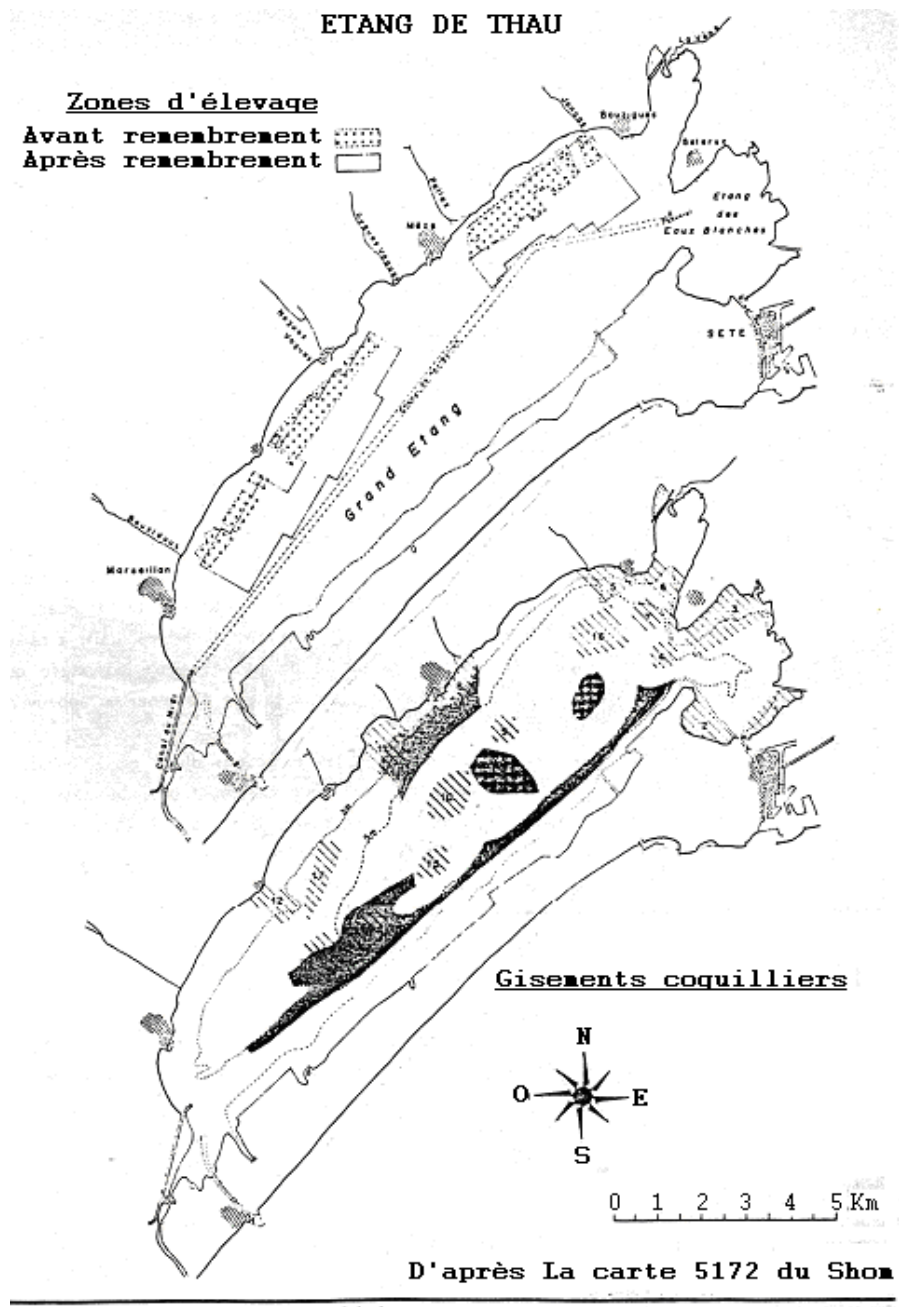


Figure 2 : communiquée par Fauvel (1986): Zones d'élevage et de gisement coquillier dans l'étang de Thau
 En noir les gisements « importants » en gris les gisements de « moindre importance ».

A la même époque (début 1900) il a été envisagé la possibilité d'implanter l'élevage ostréicole dans l'étang de Thau. Actuellement cette activité est très intense et génère une quantité de matière organique non négligeable (Mesnage *et al.*, 2007). Cet aspect sera développé au cours de la description des carottes sédimentaires (cf. chapitre 2). Au départ, cette activité s'est limitée aux canaux de Sète et pour le seul engraissement des huîtres originaires d'Atlantique (Arcachon ou Bretagne). Seulement 7 établissements flottants furent attribués en 1880. Ceux-ci se sont maintenus jusqu'en 1907, année de leur fermeture pour raisons sanitaires. Par la suite des initiatives d'implantation ont été réalisées dans des eaux plus saines de l'étang, près de Bouzigues (Figure 2). L'essor de cette activité comprend 4 étapes. La Figure 3 présente les 4 étapes de croissance de l'activité ostréicole sur table et par exploitation des gisements. Sur le même graphique sont présentés les surfaces occupées et le nombre de concessions respectives au deux types d'activités.

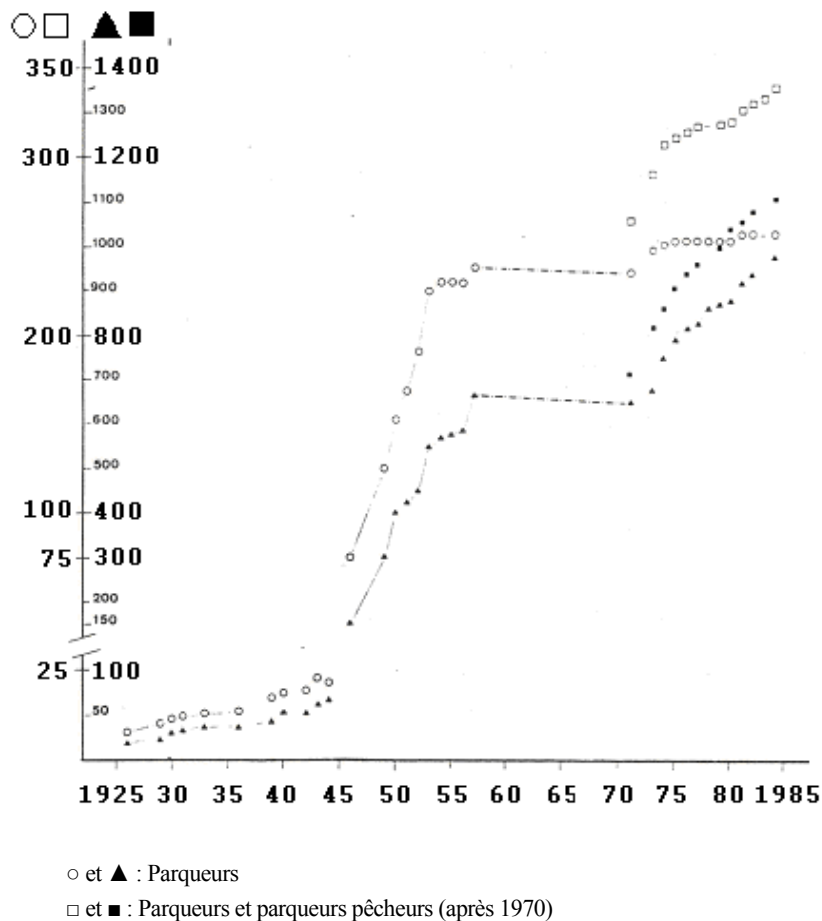


Figure 3 d'après Fauvel (1986): Evolution dans le temps de la surface (□ et ○) en ha et du nombre de concessions (▲ et ■) accordées à l'ostréiculture.

Jusqu'en 1945, l'activité reste limitée dans la partie est de l'étang entre Bouzigues et Mèze avec une production relativement faible. Après 1945 l'ostréiculture connaît un essor rapide et important. Ainsi en 1961 toute la surface concédée à cette activité est exploitée (Figure 3) et l'activité ne peut plus se développer. Par ailleurs une baisse de rendement est observée et attribuée à un manque d'aération entre

les tables. Il fut donc nécessaire d'effectuer un remembrement des installations. Mais les tensions entre les divers exploitants de l'étang vont empêcher d'arriver rapidement à un accord. Durant toute cette période l'activité ne se développe pas. Un accord ne verra le jour qu'en 1966. Les 4 principales activités qui s'exercent sur l'étang trouvent enfin un terrain d'entente. La conchyliculture longe la côte, elle est majoritaire de Bouzigues à Marseillan avec 154 ha, et s'étend de la rive au chenal de navigation (Figure 3). La pêche conserve un bon nombre de ses lieux privilégiés d'exploitation et acquiert en plus, une place dans la zone des parcs avec 85 ha. La navigation, 3^{ème} activité, avec son chenal intérieur balisé, traverse l'étang des Onglous à l'Ouest jusqu'au canal de Sète et au Rhône, à l'est. Enfin la plaisance, 4^{ème} activité, acquiert un plan d'eau d'évolution à l'intérieur du domaine d'élevage en face de Mèze (Fauvel, 1985 et 1987). Il faut cependant attendre encore 1972 pour que l'activité reprenne enfin avec une croissance rapide de la production (Figure 3). L'étang de Thau est actuellement le premier site de production de moules et d'huîtres en Méditerranée avec 4000 et 15 000 tonnes par an (Dupuy *et al.*, 2000 ; Gangnery *et al.*, 2001) (c'est-à-dire environ 10% de la production nationale).

1.2.2. Urbanisation

Actuellement la ville de Sète, la plus peuplée autour de l'étang, compte près de 40 000 habitants soit 35 % de la population du bassin versant (selon l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques, INSEE). Ce chiffre a relativement peu fluctué depuis le recensement de 1881 indiquant que la ville était déjà densément peuplée depuis la fin du 19^{ème} siècle. D'une façon générale l'évolution démographique autour de l'étang de Thau est modeste avec une population permanente qui passe, entre 1881 et 1999, d'environ 78 000 à 112 000 habitants. Par contre, au cours du siècle, l'étang de Thau devient un lieu touristique et en période estivale la population augmente de 1,4 fois par rapport à la population permanente, environ 47 000 personnes (INSEE, 2004 ; La Jeunesse 2001). A Marseillan et Balaruc, le nombre d'habitants est respectivement multiplié par 9 et 3. Cette évolution du tourisme et des activités industrielles qui se développent autour de l'étang de Thau a entraîné des problèmes sanitaires. Au début du XX^{ème} siècle les premières concessions de tables ostréicoles, situées dans les canaux de Sète, furent fermées. A cette époque, les rejets des villes se faisaient directement dans l'étang. Afin d'assurer la qualité des eaux de l'étang, un plan de réseaux de stations d'épurations a donc été proposé en 1969, avec également des possibilités de rejet des effluents en mer *via*, par exemple, l'ouverture d'un grau à Marseillan (Fauvel, 1985). Les premières stations d'épuration entrent en activité au début des années 1970. Dans un premier temps les stations rejettent les effluents traités dans l'étang en particulier celles des communes de Bouzigues, Balaruc-les-Bains, Balaruc-le-Vieux et Mèze. Plus récemment les effluents des communes de Balaruc-les-Bains, Balaruc-le-Vieux et Sète, connectés au même réseau, sont rejetés en mer. Le point de rejet se situe aujourd'hui à plusieurs kilomètres au large. Dans le cas de Marseillan, les effluents sont dirigés vers un canal situé dans les marais qui longe la lagune (La Jeunesse, 2001). D'après cette étude aucun travail n'a été mené sur le devenir des éléments

constitutifs accumulés après plusieurs années de rejets dans les marais du lido sableux (La Jeunesse, 2001). D'après cet auteur, il est possible que des échanges aient lieu entre le lido et la lagune. Concernant d'autres habitations, Bouzigues est actuellement raccordé à la station de Poussan, celle de Loupian à Mèze, celle de Pomerols à Pinet. Les villages de Cournonsec, Montbazin et Gigean possèdent leur propre station. A l'exception de la station de Sète qui rejette en mer, les autres stations rejettent directement dans l'étang ou dans les rivières qui aboutissent à l'étang (Figure 4).

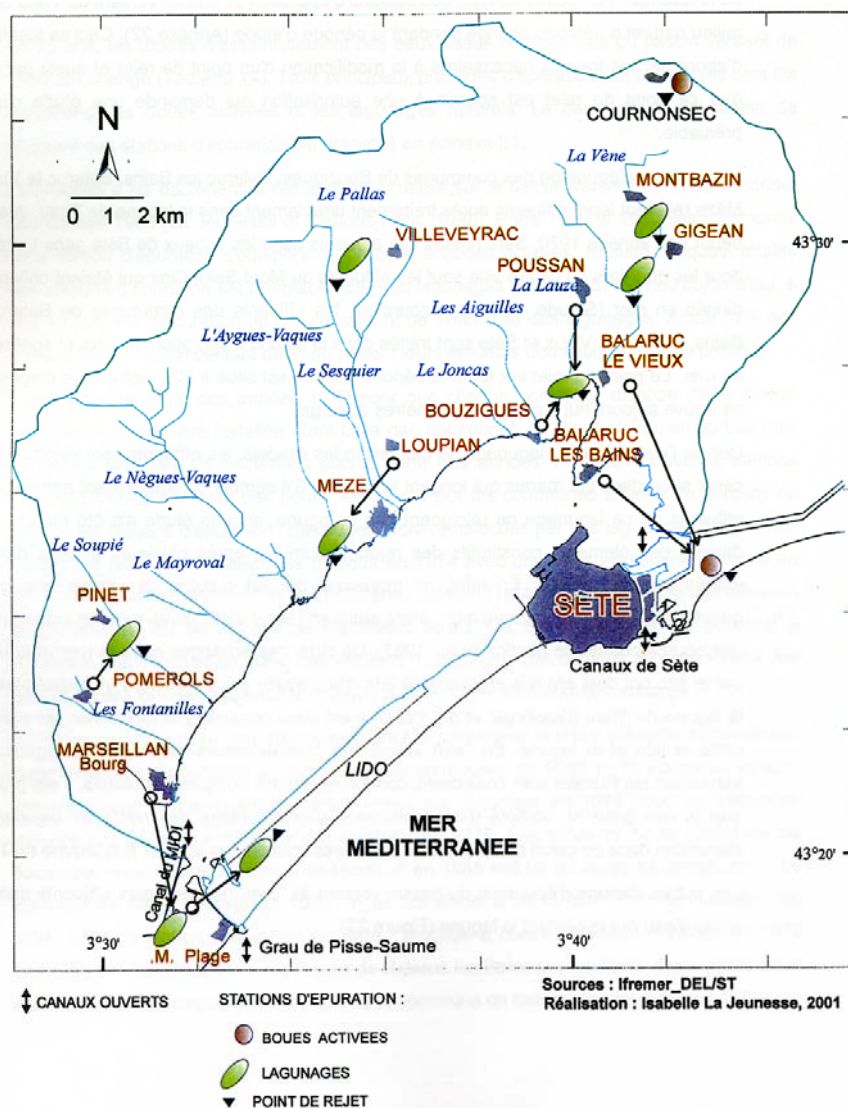


Figure 4 : d'après La Jeunesse (2001): Localisation des stations d'épuration sur le bassin versant de l'étang de Thau.

Le bassin versant de l'étang de Thau est actuellement sillonné par un complexe routier et autoroutier dense constitué en particulier de l'autoroute A9, de plusieurs nationales (N300, N112, N113) et de départementales (D2). En 1990, la moyenne annuelle de fréquentation de l'A9 est de 37 664 véhicules par jour laquelle passe à plus de 60 000 entre juillet et août sur le tronçon Agde-Pézénas (Monna 1996 d'après les communications D.D.E. 1992). En 2003 la fréquentation moyenne a doublé avec 61 814 véhicules par jour et en période estivale, la fréquentation passe à 92 450. Pour les axes secondaires,

entre 2001 et 2005 la fréquentation a peu évolué, selon l'axe, la fréquentation peut doubler en période estivale.

1.2.3. Développement des activités industrielles et agricoles sur le bassin versant de l'étang de Thau

➤ Développement industriel depuis 1850

Un inventaire détaillé des activités industrielles autour de l'étang de Thau a été réalisé par le BRGM (bureau de recherche géologiques et minières) (BASIAS : Inventaires historiques régionaux des sites industriels et activités de service : <http://basias.brgm.fr/>). Les premières activités industrielles sont anciennes, antérieures à 1900. Il s'agissait de production de combustible pour l'éclairage des villes et des premières usines (fonderies). Le premier combustible fut le gaz obtenu par distillation de la houille (ou charbon de terre). Le procédé fut importé d'Angleterre par M. Auguste Juge et M. Richardson alors propriétaire du brevet au début des années 1830. Cette activité s'arrêta progressivement avec une plus importante utilisation du gaz naturel et du pétrole dans les années 1950. En tout cas il est important de souligner que des usines à gaz d'éclairage à partir de la houille ont fonctionné autour de l'étang. Compte tenu de leur ancienneté, on ne connaît pas précisément l'importance et la nature exacte des rejets de cette activité dans l'étang de Thau. Toutefois, cette activité génère de nombreux sous produits comme par exemple le coke. D'autres industries se sont développées, la plupart situées dans la partie Est de l'étang dans les zones de Sète, Balaruc et Frontignan. Ce sont des industries essentiellement chimiques et des raffineries (depuis les années 1950). L'une des principales est la compagnie des pétroles de Frontignan, devenue aujourd'hui « Mobil oil ». Pendant de nombreuses années, ces raffineries ont rejeté leurs effluents directement dans les canaux. Certains rapports font état d'accidents survenus jusqu'en 1970 en particulier entre 1959 et 1964. La présence d'hydrocarbures a été constatée sous l'apparence d'irisations ou de nappes issues des rejets des eaux de refroidissement ou encore au moment de ruptures des canalisations (Fauvel, 1986). Au début des années 1970, des travaux d'aménagement sont entrepris pour pallier à la vétusté de ces installations. En 1972, le volume des rejets industriels est passé de 6000 à 300 m³. Aujourd'hui les industries présentes sur le bassin versant de Thau sont essentiellement de nature chimique (usines d'engrais, de ciments) et agroalimentaire (raffineries d'huile). Depuis 1986, les rejets industriels sont soit déviés vers la mer, soit recyclés, ou bien retenus dans des bassins. Seuls subsistent des apports directs des industries agroalimentaires, essentiellement constitués d'usines de traitement et de stockage des vins regroupées autour du canal de la Peyrade (La Jeunesse, 2001).

➤ Activités agricoles

Les activités agricoles sont aujourd'hui essentiellement la viticulture qui couvre 40 % de la surface du bassin versant et quelques autres cultures comme des vergers et des cultures de blé (La Jeunesse, 2001). Par ailleurs, les zones marécageuses sont nombreuses autour de l'étang. Leur présence et leur localisation sont importantes car ces zones sont susceptibles d'être traitées par des pesticides afin de lutter contre la prolifération des moustiques vecteurs de maladie. Les zones marécageuses se situent

essentiellement au niveau du lido, de Marseillan plage, du canal du Midi, le long du cours d'eau la Fadèze (à l'Est de Marseillan) et à l'embouchure de la Vène.

1.3. Hydrodynamique de l'étang

1.3.1. Réseau hydrographique

Le bassin versant est composé aux 2/3 de faciès karstiques et pour 1/3 de faciès marneux. La dénivellation est faible, puisque le bassin versant ne culmine qu'à 349 m à l'extrême nord. A l'ouest il est limité par des collines le séparant du bassin versant de l'Hérault, au nord par des massifs jurassiques et au nord est par une ligne de crête commune avec le bassin versant de la Mosson. Le bassin versant de l'étang de Thau est drainé par plusieurs cours d'eau d'importance variable. La Vène draine les eaux de 25 % de la surface du bassin versant. Elle prend sa source à environ 10 km de l'étang dans une résurgence karstique, au contact de calcaire jurassique. Ce réservoir karstique est le plus souvent à sec en dehors des grandes périodes pluvieuses. La Vène collecte principalement les eaux du ruisseau des Oulettes venant de la montagne de la Moure à la limite nord ouest du bassin versant, mais elle peut recevoir occasionnellement les eaux de la source d'Issanka habituellement captée pour alimenter en eau potable la ville de Sète. Son débit dépend essentiellement des précipitations, ce qui rend son régime très irrégulier. Le Pallas draine près de 18 % de la surface du Bassin versant dont le sol est composé de terrains marneux et de calcaires du Jurassique supérieur colmatés. La rivière possède un réseau chevelu composé de plusieurs petits ruisseaux : la Faisses alimentée par une source pérenne karstique, les Coquillades recevant l'exutoire de mines de Bauxites de la Rouquette, le vrai Pallas et le ruisseau de Villeveyrac. Le Jonces prend sa source près des carrières de bauxite de Camballies et son débit est nul en période de sécheresse. Les autres ruisseaux sont de moindre importance : le Sesquier, parallèle au Pallas, l'Aygue Vaques, le Nègue Vaques, le Soupié, le Mayral et le Bouzidou. On notera que le Soupié reçoit les effluents de la distillerie de l'agglomération de Pinet qui se déversent dans l'étang près des parcs à huîtres. Le Mayral possède une source pérenne dont le débit est presque constant quelque soit la saison (Monna, 1996).

1.3.2. Bilan hydrique

Les précipitations annuelles, variables d'une année sur l'autre, représentent en moyenne 300 millions de m³ d'eau. 60 millions de m³ parviennent directement à la lagune par les pluies, et 140 millions de m³ y parviennent après avoir ruisselé sur les terres du bassin versant. Environ 100 million de m³ disparaissent de la surface du sol par évaporation ou par infiltration. Une petite partie parvient à la lagune par un système karstique situé dans la crique de l'Angle. Un tiers des précipitations parvient à la mer après avoir transité dans la lagune qui joue alors le rôle de tampon entre le bassin versant et la mer. Les échanges sont directement liés aux différences de niveaux de part et d'autre des canaux : le canal de

Sète, le grau de Pisse Saume et le canal des Quilles. Les principaux facteurs d'échange sont la marée astronomique et la pression atmosphérique. La lagune est soumise à de faibles variations hydriques, mais à de fortes variations saisonnières. Le régime climatique méditerranéen induit une alimentation en eau de la lagune selon un régime de crues courtes et violentes, principalement printanières et automnales. L'ensemble des rivières du bassin versant est à sec pendant l'été. En moyenne la température et la salinité hivernales sont, respectivement, de 8°C et 30 g.kg⁻¹ (Deslous-Paoli et Vaquer, 1995 ; Gasc, 1997 ; Souchu *et al.*, 2001). Les contrastes entre l'hiver et l'été sont forts, de 5°C à 29°C pour la température et de 27 à 40 g.kg⁻¹ pour la salinité. Les apports continentaux à l'est par la Vène et le Pallas apparaissent ponctuels par opposition à l'influence plus globale de la mer (Jarry *et al.*, 1991).

1.3.3. Les courants dans la lagune

A l'intérieur de l'étang, les moteurs principaux des courants sont le vent et la marée. Quasiment fermé et très isolé de la mer, l'étang de Thau correspond d'après la classification de Kjerfve et Magill (1989) à un étang de type restrictif. D'une façon générale, la circulation est principalement influencée par le vent. Le premier modèle décrivant le fonctionnement hydrodynamique du bassin de Thau a été établi par Millet (1989). Il s'agit d'un modèle numérique bidimensionnel horizontal. La circulation des eaux est décrite sous le seul effet du vent. En effet cette étude a mis en évidence l'aspect négligeable des effets de la marée sur la circulation dans la lagune. Trois secteurs de vents ont été identifiés : Nord-Ouest, Nord-Est et Sud-Est. Les vents se caractérisent essentiellement par une très grande instabilité en vitesse et en direction. En effet la transition d'un secteur à l'autre peut être brutale sur une période pouvant se limiter parfois à trois heures. Deux secteurs sont cependant dominants, le secteur Nord-Ouest à 41% et le secteur Est à 24%. Ces secteurs sont les seuls à être hydrodynamiquement influants sur les masses d'eaux de la lagune. Le vent dominant, orienté NO-SE, induit des courants de surface de direction SE. D'après le modèle, il y a opposition entre les parties orientale et occidentale de part et d'autre d'une ligne Nord Sud. Dans la partie orientale, on observe des courants giratoires avec des masses d'eau de qualités différentes accentuées par les apports de la Vène et du Pallas. On y observe une influence des eaux plus profondes. Il s'agit ici d'une zone de déposition avec relargage et échange. Dans la partie occidentale, on observe une évolution rapide dans le temps, avec le déplacement des grandes masses d'eaux en flux homogène (vitesse et direction).

Par la suite un modèle hydrodynamique à trois dimensions a été établi par Lazure (1992). Ce modèle confirme que selon les effets de vent on observe des changements importants des courants dans la lagune. Ce modèle a mis en évidence des courants qui s'organisent selon la bathymétrie. Au fond les courants induits sont de moindre importance et de direction opposée à ceux de surface. On note aussi l'existence de mouvements verticaux localisés principalement près des côtes.

1.4. Bilan Biogéochimique des sédiments

Dans leur étude sur les métaux traces dans les sédiments de surface de l'étang de Thau, Péna et Picot (1991) ont réalisé un examen granulométrique et minéralogique des sédiments. Les résultats montrent qu'ils sont composés essentiellement de vases et de sables fins. Les argiles et les limons ($< 63 \mu\text{m}$) sont majoritaires sur l'ensemble de l'étang à l'exception de la partie est, plus sableuse ($50\text{-}200 \mu\text{m}$) où l'hydrodynamisme est plus érosif. La teneur moyenne en éléments majeurs sur l'ensemble de la lagune est $\text{CaCO}_3 = 18,4 \%$, $\text{MgO} = 2$, $\text{K}_2\text{O} = 1,7 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 3,7 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,0 \%$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,5 \%$. Les sédiments sont essentiellement constitués de quartz, d'aragonite et d'argile (kaolinite, illite) (Péna et Picot, 1991).

La quantité de matière organique sédimentaire est très élevée en partie à cause de la production ostréicole intense (Mesnage *et al.*, 2007). La matière organique déposée subit des transformations *via* les processus de diagenèse précoce. Elle est dégradée par les bactéries selon les réactions chimiques faisant intervenir différents accepteurs d'électrons, l'oxygène, l'azote, les oxydes de manganèse et de fer, les sulfates et le dioxyde de carbone. Dans cette chaîne de réactions, la réduction par l'oxygène et la sulphato-réduction sont les processus majeurs de la diagenèse (Meyers et Ishiwatari, 1993). La matière organique et les processus de la diagenèse précoce dans l'étang de Thau ont été récemment étudiés, entre 2001 et 2003, dans le cadre du projet MICROBENT (*Biochemical processes at water-sediment interface in eutrophic environment*). Ce projet s'est focalisé sur l'étude des cycles biogéochimiques du carbone, de l'oxygène, du soufre, de l'azote et du phosphore dans les sédiments. L'étude générale porte sur la relation de ces cycles avec l'activité des organismes benthiques et leur relation avec la mobilité des contaminants métalliques à l'interface eau-sédiment. Deux stations ont été déterminées comme sites d'étude : la première au centre (C4) et la seconde près des tables ostréicoles à l'est (C5). Les résultats obtenus ont fait l'objet de plusieurs publications dans le numéro spécial *Estuarine Coastal and Shelf Science* (2007) (Rabouille *et al.*, 2007). Certains paramètres dont le carbone organique particulaire et les éléments majeurs de la diagenèse précoce, ont été déterminés le long de carottes sédimentaires. Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées, en particulier par l'extraction des eaux interstitielles à partir de carottes sédimentaires et *in situ* (Metzger *et al.*, 2007) ou encore à l'aide de micro électrodes *in situ* (Anschutz *et al.*, 2007 ; Dedieu *et al.*, 2007).

Les variations des concentrations en carbone organique avec la profondeur dans les sédiments des carottes sédimentaires ont été décrites par Mesnage *et al.* (2007). Cette étude montre la diminution du carbone organique dans les premières couches sédimentaires. Au cours des processus de la diagenèse précoce, l'oxygène est quasiment épuisé au niveau de l'interface eau-sédiment mettant en évidence le caractère fortement anoxique des sédiments. Les mesures *in situ* montrent que l'oxygène pénètre en C4 jusqu'à 5 mm et seulement 2 mm en C5 (Dedieu *et al.*, 2007). Il s'ensuit rapidement la réduction des oxydes de fer et des sulfates. Ces conditions anaérobies ont été confirmées par la mesure des espèces chimiques réductrices dans les eaux interstitielles (Metzger *et al.*, 2007). Il apparaît que la matière organique est dégradée sous condition anaérobie en particulier en zone proche de tables ostréicoles et que la sulphato-réduction est le processus majeur de dégradation de la matière organique. Ces résultats

indiquent que la réduction des sulfates peut être 10 fois supérieure à celle de l'oxygène (Metzger *et al.*, 2007). Près des tables ostréicoles les sédiments enrichis en matière organique à cause de la forte productivité biologique ostréicole contiennent également une fraction importante de phosphore organique labile. Seule une partie de ce phosphore est minéralisée. Ce qui implique qu'une fraction non négligeable de matière organique labile est relativement bien préservée dans les sédiments de la lagune (Anschutz *et al.*, 2007). Au centre de l'étang la matière organique qui se dépose semble plus réfractaire et varie de façon saisonnière. La production de phytoplancton, durant la période printanière et en été, entraîne un dépôt important de matière organique labile (Anschutz *et al.*, 2007)

2. Contaminants organiques

2.1. Présentation générale des contaminants organiques hydrophobes

Les contaminants organiques sont des composés chimiques dont l'origine anthropique est issue des rejets dans l'environnement *via* les activités urbaines, industrielles et agricoles. Ils sont généralement peu dégradés dans l'environnement naturel ou par les organismes vivants au sein desquels ils ont tendance à se bioaccumuler. Ces composés sont en général fortement hydrophobes et lipophiles. Le caractère hydrophobe des molécules est décrit par le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Ces molécules peuvent s'avérer toxiques pour les organismes dans lesquelles elles se bioaccumulent. Les effets de toxicité se traduisent par des modifications physiologiques, des atteintes à la croissance, la reproduction et d'autres performances vitales des organismes marins. La bioaccumulation est décrite par le facteur de bio-concentration (BCF), défini par la relation :

$$BCF = \frac{C_{mv}}{C_{eau}}$$

où C_{mv} et C_{eau} sont respectivement la concentration du composé dans la matière vivante et dans l'eau. La toxicité d'un composé peut être décrite par l' EC_{50} (*half maximal effective concentration*) qui correspond à la concentration du composé pour laquelle on observe sur 50 % de la population d'une espèce exposée une réponse biologique. La toxicité est également décrite par le LD_{50} (*median lethal dose*) pour laquelle on observe 50 % de mortalité de la population d'une espèce exposée

2.2. Les polychlorobiphényles (PCB)

2.2.1. Généralités

Les PCB sont des molécules exclusivement de synthèse constituées de deux groupements phényles pouvant être substitués par 1 à 10 atomes de chlore (mono à deca-substitué) (Figure 5).

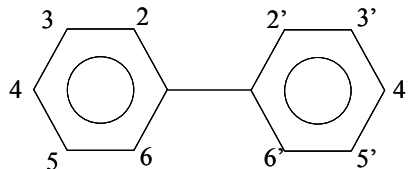


Figure 5 : Structure type d'une molécule de PCB

Il existe au total 209 congénères possibles en fonction du positionnement et du degré de chloration. La production de PCB a commencé en 1929 et a fortement augmenté au cours des années 1960. Ces composés sont inertes chimiquement, très peu inflammables, très peu solubles dans l'eau, mais très

solubles dans les solvants organiques et présentent une constante diélectrique élevée. Ils sont aussi résistants à l'oxydation et aux fortes températures. En raison de ces propriétés physico-chimiques les PCB ont été utilisés dans diverses applications industrielles. Leur application a été très étendue. On les retrouve essentiellement dans les transformateurs et condensateurs électriques, ainsi que dans les fluides caloporteurs, en tant qu'additifs aux peintures ou encore dans les plastiques. Mais les mêmes propriétés qui les ont rendus très utiles dans l'industrie se sont avérées néfastes pour l'environnement. Au début des années 1970s la communauté scientifique constate leur persistance dans l'environnement et leurs effets toxiques sur les écosystèmes (Gustafson, 1970). Des restrictions ont été imposées et ces composés ont été finalement complètement interdits dans les nouveaux circuits fermés à partir de 1977 aux Etats Unis et seulement en 1987 en France (Tolossa *et al.*, 1997). Contrairement aux pesticides, les PCB sont introduits dans l'environnement de façon involontaire par exemple par l'incinération des déchets urbains, les fuites de transformateurs, ou encore directement *via* les sites de production ou plus récemment les sites de destruction. Bien que leur production soit aujourd'hui stoppée dans la plupart des pays, ces composés résistants à la dégradation sont encore actuellement présents dans l'environnement. Un plan d'élimination des PCB a été mis en place dans le cadre du protocole de Stockholm, qui prévoit pour tous les pays signataires l'engagement à ne plus produire, ni utiliser de PCB d'ici 2025.

Les PCB sont produits et commercialisés sous forme de mélanges qui diffèrent selon la quantité relative de composés plus ou moins chlorés. La production cumulée est estimée à plus de 1,3 millions de tonnes entre 1930 et 1993 (Breivik *et al.*, 2002). Cette quantité est néanmoins sous-estimée car certains pays, comme la Pologne, l'Allemagne de l'Est et l'Australie ont aussi produit des PCB dont les quantités n'ont pas été prises en compte dans ce calcul. Diverses industries se sont illustrées par la fabrication de mélange de PCB telles que Monsanto qui a produit environ 50 % du total estimé avec plus de 640 000 tonnes uniquement aux Etats-Unis. La France aurait produit, entre 1930 et 1984, environ 135 000 tonnes de PCB, ce qui représente près de 10 % de la production mondiale estimée. La production annuelle mondiale diminue fortement au début des années 1980 avec en particulier une production française entre 2 500 et 4 400 tonnes (Données de l'OCDE 1982 et du ministère de l'environnement communiquées par Marchand *et al.*, 1990). La production globale de certains mélanges commerciaux a changé en raison d'une prise de conscience de leur persistance dans l'environnement. Ainsi, la contribution relative des congénères constitués de six, sept et plus d'atomes de chlore a fortement diminuée au cours des quelques dizaines d'années qui ont précédé l'arrêt définitif de la production de PCB (Breivik *et al.*, 2002). C'est le cas des hexachlorobiphényles dont la composition relative dans les mélanges Aroclor® (Monsanto) a diminué de 50 % entre 1960 et 1970. La production des heptachlorobiphényles et des octachlorobiphényles a surtout diminué à partir de 1973. Cette évolution a profondément modifié la composition des mélanges au cours du temps. Dans le cas de la France il n'y a pas de données concernant l'évolution des mélanges produits. Les données concernant la consommation des PCB restent relativement peu détaillées, mais il apparaît d'après Breivik *et al.* (2002) que la France

a fait partie des plus grands consommateurs mondiaux de PCB avec d'autres pays d'Europe du Nord, les Etats-Unis (côte est) et le Japon (Figure 6).

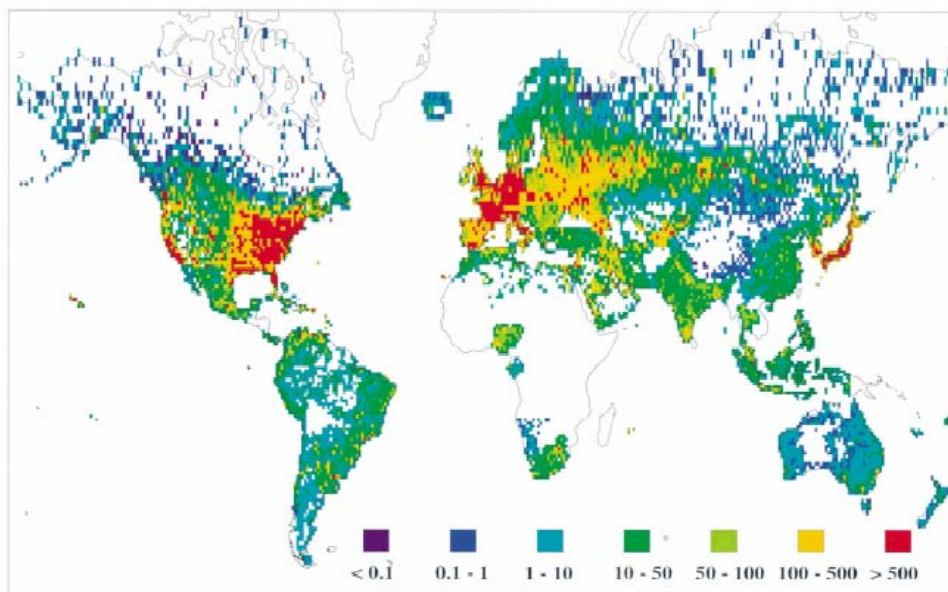


Figure 6 : Estimation (en tonne) de l'utilisation mondiale des PCB dans le monde (Breivick *et al.*, 2002)

Les propriétés physico-chimiques et la toxicité des différents congénères vis à vis des organismes vont être déterminées par le nombre et la position des atomes de chlore sur la molécule. Les PCB peu solubles dans l'eau ont un Log K_{ow} compris entre 4 à 8 (Schwarzenbach *et al.*, 2003) et ont tendance à fortement se bioaccumuler. Ils sont persistants et peuvent ainsi être transportés le long de la chaîne trophique. Leur solubilité varie en fonction de la position des atomes de chlore et diminue lorsque que le nombre d'atomes de chlore augmente (Borja *et al.*, 2005). Plus le mélange contient des molécules faiblement chlorées plus la toxicité tend à augmenter (Hansen, 1987). Par exemple chez la perche (*Lepomis gibbosus* (linné) *Centrarchidés*) LC_{50} , est respectivement de 10, 140 et 204 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (20j) pour Aroclores 1248, 1254 et 1260. Par ailleurs, l'encombrement stérique des atomes de chlore peut entraîner la rotation d'un des cycles phényles limitant la diffusion passive au travers des membranes. La toxicité peut varier d'un facteur 1000 (ou plus) entre deux congénères possédant un même nombre d'atomes de chlore mais occupant des positions différentes. Un congénère qui ne possède pas d'atomes de chlore en position *ortho*, adopte une configuration plane. Celui-ci présente alors une structure similaire à celle des dioxines et est par conséquent plus toxique que ceux substitués en position *ortho* (Bernes, 1998).

2.2.2. Les PCB dans l'environnement

Ces contaminants sont ubiquistes et sont inclus dans les cycles biogéochimiques à l'échelle globale. On les trouve dans tous les compartiments de l'environnement, notamment dans les plantes, les organismes marins et les mammifères. Les PCB peuvent être transportés sur de longues distances. Le compartiment sédimentaire s'avère un puits important pour les PCB du fait de leur hydrophobicité et de leur

préférence à être associés aux particules dans la colonne d'eau. L'affinité des PCB pour les particules sera d'autant plus grande que la particule sera riche en éléments organiques (Tolossa *et al.*, 1995).

Au cours de leur transfert dans l'environnement jusqu'au compartiment sédimentaire, deux processus de dégradation sont susceptibles de modifier la composition d'un mélange de PCB : la photolyse et la biodégradation. La dégradation entraîne alors une déchloration de la molécule. Les temps de demi-vie des PCB dans l'atmosphère dépendent de leur degré de chloration. Pour un PCB monochloré le temps de demi-vie peut varier entre 0,62 et 1,4 jour alors que pour un PCB pentachloré il est de 67 jours (Erickson, 1997).

L'autre type de dégradation des PCB se fait par voie microbienne. Les PCB sont peu dégradés, mais peuvent être néanmoins transformés et métabolisés. Dans le compartiment sédimentaire il existe deux voies de dégradation microbienne : la réduction anaérobie qui entraîne une déchloration partielle et la dégradation oxydante aérobie conduisant, après rupture des groupements phényles, à une minéralisation. D'après ces réactions la déchloration entraîne une modification de la composition du mélange avec une augmentation relative des composés faiblement chlorés au détriment des molécules plus lourdes. Il est difficile d'évaluer la déchloration qui peut notamment être sous-estimée en raison de la solubilisation et de la volatilisation des PCB légers issus de la déchloration (Pakdeesusuk *et al.*, 2005). Ce type de réaction dépend de la structure du composé, de la présence et de la position sur la molécule d'autres substituants, de la solubilité du PCB et de sa concentration. Plus le composé a un degré de chloration élevé, plus l'énergie requise par l'organisme pour casser la liaison est forte. La position de l'atome de chlore est aussi importante. En effet la déchloration se fait préférentiellement sur les atomes de chlore en position *para* et *méta*. (Alder *et al.*, 1993 ; Pakdeesusuk *et al.*, 2005). On a donc une augmentation relative en PCB légers dont les atomes de chlore sont en position *ortho*. De plus la déchloration sera plus importante si les atomes de chlore sont placés sur un même cycle, par rapport à un congénère ayant le même nombre d'atomes de chlore répartis sur les deux cycles (Borja *et al.*, 2005). D'après les études de Pakdeesusuk *et al.* (2005) le taux de déchloration *in situ* sur un intervalle de 10 ans est faible et ne modifierait pas significativement la composition du mélange de congénères. Mais d'après Alder *et al.* (1993) la vitesse de déchloration varie d'un environnement sédimentaire à l'autre. Le taux et l'étendue de la déchloration dépend de la composition de la communauté bactérienne, laquelle est influencée par des facteurs environnementaux comme la disponibilité des sources de carbone et d'hydrogène, la présence de donneurs ou accepteurs d'électrons autres que les PCB, de la température et du pH. Tous ces facteurs rendent la prédiction du taux de dégradation difficile et impraticable (Borja *et al.*, 2005). De plus la biodégradation sera influencée par l'équilibre entre les PCB dissous et les PCB adsorbés sur la matière organique sédimentaire. De façon générale la déchloration se déroulerait en milieu méthanogénique. Le sulfate étant un accepteur d'électrons plus fort que le PCB, sa présence, en milieu sulfato-réducteur, inhiberait la déchloration quel que soit l'environnement sédimentaire (Borja *et al.*, 2005, Alder *et al.*, 1993). Cette inhibition serait importante dans les

sédiments frais, et seulement partielle dans les sédiments plus anciens (Warner *et al.*, 2002). Dans notre site d'étude, les sédiments de l'étang de Thau apparaissent anoxique avec une faible pénétration de l'oxygène observée par Anschutz *et al.* (2007) et Dedieu *et al.* (2007). Ainsi d'après ces études il semblerait que les mélanges de PCB présents dans les sédiments de la lagune devraient être relativement bien préservés de la dégradation.

2.3. Les pesticides organochlorés : cas particulier du DDT

Les pesticides organochlorés sont principalement utilisés dans le domaine de l'agriculture et dans le domaine de la lutte contre les insectes proliférants et vecteurs de maladies (moustiques). Cette famille inclut de nombreux composés allant de molécules simples comme l'héxachlorobenzène (HCB) à des molécules plus complexes comme le dichlorodiphényltrichloroéthane plus connu sous l'abréviation DDT. Dans le premier cas (HCB) la molécule est constituée d'un noyau aromatique substitué par 6 atomes de chlore. Quant au DDT, il forme une famille de molécules regroupant 2 isomères et leurs métabolites. Parmi d'autres pesticides organochlorés, citons le lindane, l'heptachlore ou encore le dieldrine. Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement au DDT pour lequel la contamination de l'environnement marin s'avère plus importante par rapport aux autres pesticides.

2.3.1. Nomenclature et utilisation du DDT

Le DDT est l'un des principaux pesticides organochlorés ayant eu des effets très nocifs pour l'environnement. Ce pesticide organochloré est formé de 2 cycles aromatiques substitués par des atomes de chlore. Il s'agit d'une famille de molécules qui regroupe 2 molécules mères, le 1,1,1-trichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthane (o,p'-DDT), 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (p,p'-DDT), et leurs 4 métabolites, 1,1-dichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthane (o,p'-DDD), 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (p,p'-DDD), 1,1-dichloro-2-(2-chlorophényl)-2-(4-chlorophényl)éthylène (o,p'-DDE) et 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthylène (p,p'-DDE). Le DDT fait partie des composés réglementés par la convention de Stockholm. Il a été synthétisé pour la première fois en 1874 par Zeidler. Ses propriétés neurotoxiques sur les insectes ont été découvertes en 1939 par P.H. Muller (Carter, 1948 ; Fitzhugh, 1948). Durant la période de la seconde guerre mondiale, le DDT a été massivement utilisé pour combattre les insectes vecteurs des épidémies de malaria et de typhus dans 48 pays. Son efficacité fut remarquable et permit de réduire considérablement le nombre de cas de paludisme dans de nombreux pays et valut le prix Nobel de médecine à P.H. Muller en 1948. Pendant cette même période, il fut aussi utilisé dans l'agriculture. A partir de la fin des années 1940, on constate que le DDT s'accumule et est persistant dans les sols et s'avère bioaccumulable et toxique pour de nombreux organismes (Carter, 1948 ; Fitzhugh, 1948 ; Anonyme 1954a ; Anonyme 1954b). Le DDT fut interdit en 1972 aux Etats Unis et en 1979 en Europe. Depuis 1940, plus d'un million de tonnes de

DDT ont été produits et sa consommation dans les années 1960 est d'environ 100 000 tonnes par an (Bernes, 1998). Il est toujours utilisé sous de sévères restrictions dans certains pays pour la lutte contre la malaria.

2.3.2. Les pesticides organochlorés dans l'environnement

Le DDT et ses dérivés, en raison de leur stabilité et de leur caractère semi-volatil, subissent un transport atmosphérique sur de longues distances. Malgré les restrictions, ils montrent une répartition géographique mondiale plus de 30 ans après une diminution sévère de leur production et de leur utilisation. Leur distribution est ubiquiste, on les retrouve en particulier dans l'environnement marin (Iwata *et al.*, 1993). Dans certains pays comme le Canada où leur utilisation est interdite depuis 30 ans, on observe toujours une émission de DDT vers l'atmosphère à partir de sols contaminés (Kurt-Karakus *et al.*, 2006). Le DDT et ses métabolites ont par ailleurs été récemment identifiés à des concentrations supérieures à la norme européenne dans les eaux de surfaces de certaines rivières (Dahme et Teltowkanal en 1997) à Berlin (Herberer et Dünbnier, 1999). Le DDT est dégradé en DDE et en DDD sous l'effet des radiations solaires et des activités biologiques. Le DDT est également transformé en DDE par photolyse sous l'action des U.V (Iwata *et al.*, 1993).

Dans le compartiment sédimentaire le DDT (p,p'-DDT et o,p'-DDT) sous conditions anaérobies peut être déhydrochloré par des microorganismes en DDD (p,p'-DDD et o,p'-DDD) lesquels peuvent être dégradés en quelques produits mineurs. En milieu aérobie le DDT est dégradé par déhydrochlorination en DDE (p,p'-DDE et o,p'-DDE) et en DBP (p,p'-dichlorobenzophenone) par oxydation (Pereira *et al.*, 1996). Le DDE est un composé très réfractaire et n'est pas rapidement dégradé dans l'environnement. La dégradation en condition aérobie peut être diminuée voire inhibée dans les zones présentant de fortes concentrations en DDT et augmentée de façon significative dans les zones où les concentrations sont faibles. Le rapport DDE/DDT est couramment utilisé pour indiquer si les apports sont récents ou anciens. Un rapport DDE/DDT supérieur à 3 indique un apport ancien (De Mora *et al.*, 2004 ; Stranberg *et al.*, 1998).

2.4. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

2.4.1. Généralités

Les HAP sont une famille de composés, constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, assemblés en au moins 2 cycles benzéniques reliés entre eux par les arêtes. Il existe une grande variété de molécules. Quelques exemples de HAP parents sont présentés Figure 7.

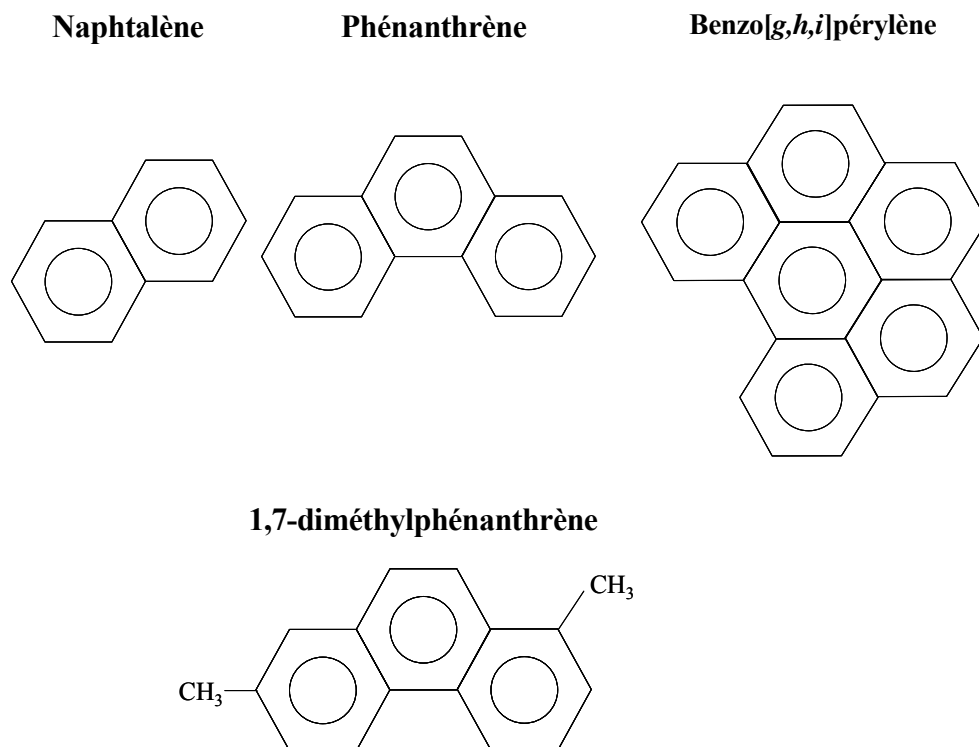


Figure 7 : Exemple type de molécule HAP, le naphtalène, le phénanthrène, Benzo[*g,h,i*]pérylène et un HAP alkylé le 1,7 diméthylphénanthrène

Les HAP les plus connus vont du naphtalène ($C_{10}H_8$) formé de 2 cycles jusqu'au coronène ($C_{24}H_{12}$) formé de 7 cycles (Kennish, 2001). Certaines molécules peuvent être composées jusqu'à plus de 9 noyaux benzéniques non substitués (Neff, 1979). Ces HAP sont identifiés comme HAP parents par opposition aux HAP alkylés, qui correspondent au même type de molécule mais dont un ou plusieurs atomes d'hydrogènes sont remplacés par une fonction alkyle. Les molécules sont alors classées selon le nombre de groupements substitués en HAP mono- di- tri-... alkylés. Un exemple est présenté dans la Figure 7, il s'agit d'un homologue du phénanthrène, le 1,7-diméthylphénanthrène.

Dans certains cas des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote peuvent remplacer un atome de carbone, on nomme alors ces molécules HAP hétérocycliques. Comme pour les HAP parents il existe également des homologues alkylés. Un exemple d'hétérocycle soufré le dibenzothiophène est présenté Figure 8.

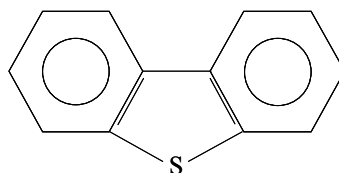


Figure 8 : Exemple d'un hétérocycle soufré : le dibenzothiophène.

Les HAP ont un caractère fortement hydrophobe avec un $\text{Log } K_{ow}$ entre 3,37 et 7,64 (Lullen et Shea, 2002). Le K_{ow} augmente avec le poids moléculaire et également avec la présence de groupements

alkyles. Plus la molécule est hydrophobe, plus elle a tendance à être sorbée par les particules avec une affinité forte pour la matière organique.

De façon générale, les HAP de faibles poids moléculaires sont constitués de 2 à 3 cycles et ont une toxicité aiguë pour les organismes marins. Il s'agit notamment du naphthalène, du fluorène, de l'anthracène, et du phénanthrène (Kennish, 2001). La toxicité EC_{50} des molécules composés de trois cycles varie de < 1 à $3000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les organismes invertébrés et de 30 à $4000 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour les poissons (International Programme of Chemical Safety, IPCS, 1998). Les HAP de forts poids moléculaires, constitués de 4 à 6 cycles, sont d'une façon générale moins toxiques mais plus cancérigènes. Les plus toxiques sont le benzo[*a*]anthracène (4 cycles) et le benzo[*a*]pyrène (5 cycles) (International Programme of Chemical Safety (IPCS), 1998).

Les HAP sont produits sous la forme de mélanges de HAP dont la composition exacte dépend de la source et également des conditions de leur formation. Le paragraphe suivant présente de façon synthétique l'origine et la composition de quelques mélanges de HAP selon les principaux types de source, anthropique (pétrole et combustion) et naturelle (biogénique et diagenétique) (Wakeham *et al.*, 1980a et b).

2.4.2. Origines des HAP

La première source de HAP dans l'environnement contemporain est l'utilisation des combustibles fossiles, c'est à dire le pétrole et le charbon. Le pétrole brut contient de 0,2 à 7 % de HAP et l'abondance relative de chaque molécule diminue avec l'augmentation du poids moléculaire (Neff, 2002). Les pétroles bruts sont particulièrement riches en homologues alkylés. La plupart des composés sont présents à une concentration inférieure à 1 mg.kg^{-1} , à l'exception du phénanthrène, de l'anthracène et du fluoranthène qui peuvent être présents à des concentrations supérieures à 10 mg.kg^{-1} (IPCS, 1998). Le pétrole raffiné contient les mêmes HAP que le brut ainsi que des HAP provenant des processus de « cracking ». La première caractéristique des mélanges est que les homologues alkylés constitués de 2 à 5 groupements alkyles sont majoritaires par rapport à leur homologue parent (Neff, 2002). La composition du mélange va varier selon la gamme de températures de distillation. Par exemple, dans les essences issues de processus de distillation légère, le mélange contient essentiellement les composés de plus faible poids moléculaire en particulier des naphthalènes. Les diesels sont issus d'un processus de distillation modérée et peuvent contenir un assemblage enrichi en composés présentant jusqu'à 4 cycles (par exemple le fluoranthène). Enfin, en dernier exemple, les essences issues de la distillation lourde contiennent plus de HAP lourds comme les chrysènes et les benzopyrènes (Neff, 2002). Dans le cas des charbons, la concentration des HAP est généralement inférieure à 1 % à l'exception du naphthalène et du phénanthrène dont la concentration est comprise entre 5 et 10 % (IPCS, 1998). La plupart des charbons proviennent des résidus de terre et des végétaux qui se sont accumulés sous la forme de tourbe. Cette tourbe se transforme à l'échelle du million d'année sous haute pression et haute température, en

charbon. Il existe une grande variété de charbon selon l'origine (type de végétaux) et les conditions de formation pour lesquels la structure et la composition en HAP seront différentes. Les mélanges de HAP dans la plupart des charbons sont constitués par des molécules de 3 à 5 cycles, mais la taille des molécules peut aller jusqu'à 10 cycles (Kennish, 1996). On note également la présence d'hétérocycles soufrés et oxygénés (Neff, 2002).

Les HAP issus de la combustion proviennent de la combustion incomplète de la matière organique y compris de fiouls fossiles et contiennent majoritairement des molécules composées d'au moins trois cycles aromatiques. Par opposition aux HAP ayant une origine pétrolière, ces assemblages sont caractérisés par la prédominance des HAP parents par rapport aux homologues alkylés. La composition d'un mélange d'HAP va tout d'abord dépendre de la composition du matériel d'origine, puis de la température et de la concentration en oxygène lors de la combustion. La proportion d'alkyles formés est inversement proportionnelle à la température de combustion (Neff, 2002). Par ailleurs certains composés, sont associés à des particules de suie. Ces HAP sont fortement adsorbés aux particules de suie par des liaisons hydrogènes ce qui rend leur désorption difficile.

Certains HAP d'origine naturelle sont formés *via* les processus diagenétique et biogénique. C'est le cas par exemple du pérylène, de certains homologues du phénanthrène et du rétène. L'étude de carottes sédimentaires a montré que la concentration en pérylène augmente dans les couches profondes alors que celle des autres HAP diminue. Le pérylène est peu abondant dans les sols et les sédiments non altérés ou encore le plancton et est produit *in situ* dans le compartiment sédimentaire (Wakeham *et al.*, 1980b). Le phénanthrène et ses homologues alkylés peuvent être d'origine diagenétique provenant de la déshydrogénation de stéroïdes (Wakeham *et al.*, 1980a et b). La concentration en phénanthrène peut, dans certains cas, devenir supérieure à celle du fluoranthène dans les couches profondes. La quantité relative des homologues alkylés du phénanthrène est inférieure à celle du composé parent dans les sédiments de surface et elle devient supérieure dans les couches profondes (Wakeham *et al.*, 1980b). Quant au rétène, il est issu de processus différents des composés phénanthrènes et pérylènes. Il dérive d'un acide abiétique que l'on trouve dans les plantes terrestres. Ainsi des niveaux élevés en rétène peuvent indiquer des apports par lessivage des sols (Wakeham *et al.*, 1980b).

2.4.3. Notion d'empreinte : indices géochimiques

Dans l'ensemble, malgré la possibilité d'une dégradation (photolytique, chimique ou microbienne) (Budzinski *et al.*, 1998 ; Johnsen *et al.*, 2005 ; Tang *et al.*, 2005), les assemblages des HAP dans les sédiments tendent à être persistants. Dans le compartiment sédimentaire la dégradation sera d'autant plus faible que le sédiment sera anoxique (Kennish, 2001 ; Neff, 2002). Ces assemblages peuvent être constitués de plusieurs milliers de HAP individuels (Neff, 1979), cependant la caractérisation de l'assemblage se limite souvent seulement aux composés majoritaires et clairement identifiés. Les différences de composition peuvent déterminer une empreinte. Le premier examen consiste à distinguer les deux types

dominants de sources : les HAP pétroliers et les HAP issus de la combustion. Pour cela on compare la proportion relative des HAP parents par rapport à leurs homologues alkylés. Une prédominance des composés parents indique que les HAP sont principalement issus de la combustion (Laflamme et Hites, 1978 ; Sportsol *et al.*, 1983). A l'inverse, une prédominance des composés alkylés indique une origine pétrolière (Bouloubassi et Saliot, 1993 ; Tronczynski *et al.*, 2004). Lorsqu'il s'agit de combustion, il est possible de distinguer le type de combustion à faible ou haute température. La prédominance de molécules présentant plus de 4 cycles indique une origine des HAP issu de la combustion à haute température (Sportsol *et al.*, 1983). Cette analyse reste toutefois très générale et pour affiner cet examen, on peut avoir également recours aux indices géochimiques. Le principe est d'étudier le rapport des concentrations de composés ayant différentes origines et persistances et constituant ainsi pour certains rapports des ratios diagnostiques de sources ou de transformations (ex. Douglas *et al.*, 1996). Toutefois l'utilisation de tels rapports pour distinguer les sources de HAP dans les sédiments demande un examen approfondi et une compréhension des processus qui peuvent influencer sur leur composition (Yunker *et al.*, 2002). Par exemple, parmi les isomères les plus stables, on distingue les HAP de masse 276 et 202 qui donnent de bonnes indications sur les sources de HAP. Les isomères de masse 228 sont aussi de bons indicateurs, mais ils sont considérés moins stables thermodynamiquement (Yunker *et al.*, 2002). Les HAP de masse 178 et 202 sont fréquemment utilisés pour distinguer une source de combustion d'une source pétrolière (Budzinski *et al.*, 1997 ; Soclo *et al.*, 2000). Ainsi, le rapport anthracène sur la somme des isomères 178 (Anthracène / (Anthracène + Phénanthrène) indique une source pétrolière si le résultat est inférieur à 0,1 et une combustion, si le rapport est supérieur à 0,1 et pour les isomères 202 (Fluoranthène / (Fluoranthène + Pyrène), la transition entre les 2 sources est définie à 0,5 (Budzinski *et al.*, 1997). Mais en pratique, d'après Yunker *et al.* (2002), cette dernière transition est moins bien définie et un rapport au-dessus de 0,5 du Fl/Fl+Py indique une source multiple de combustion (par exemple du kérosène, de plantes, de charbon, de bois et le créosote). Un rapport en dessous de 0,5 correspond à une origine de source pétrolière mais aussi de combustion de pétrole brut, de pétrole raffiné. Enfin un rapport benz[a]anthracène sur la somme des isomères 228 supérieur à 0.5 indique une source de combustion et un phénomène de diagenèse précoce à basse température si ce rapport est inférieur à 0,5 (Soclo *et al.*, 2000). On constate ainsi que l'interprétation des ratios diagnostiques n'est pas directe et en général ces indices ne suffisent pas pour une identification univoque des sources de HAP dans l'environnement marin.

Chapitre I

Bilan de la contamination des sédiments de surface par les contaminants organiques dans l'étang de Thau

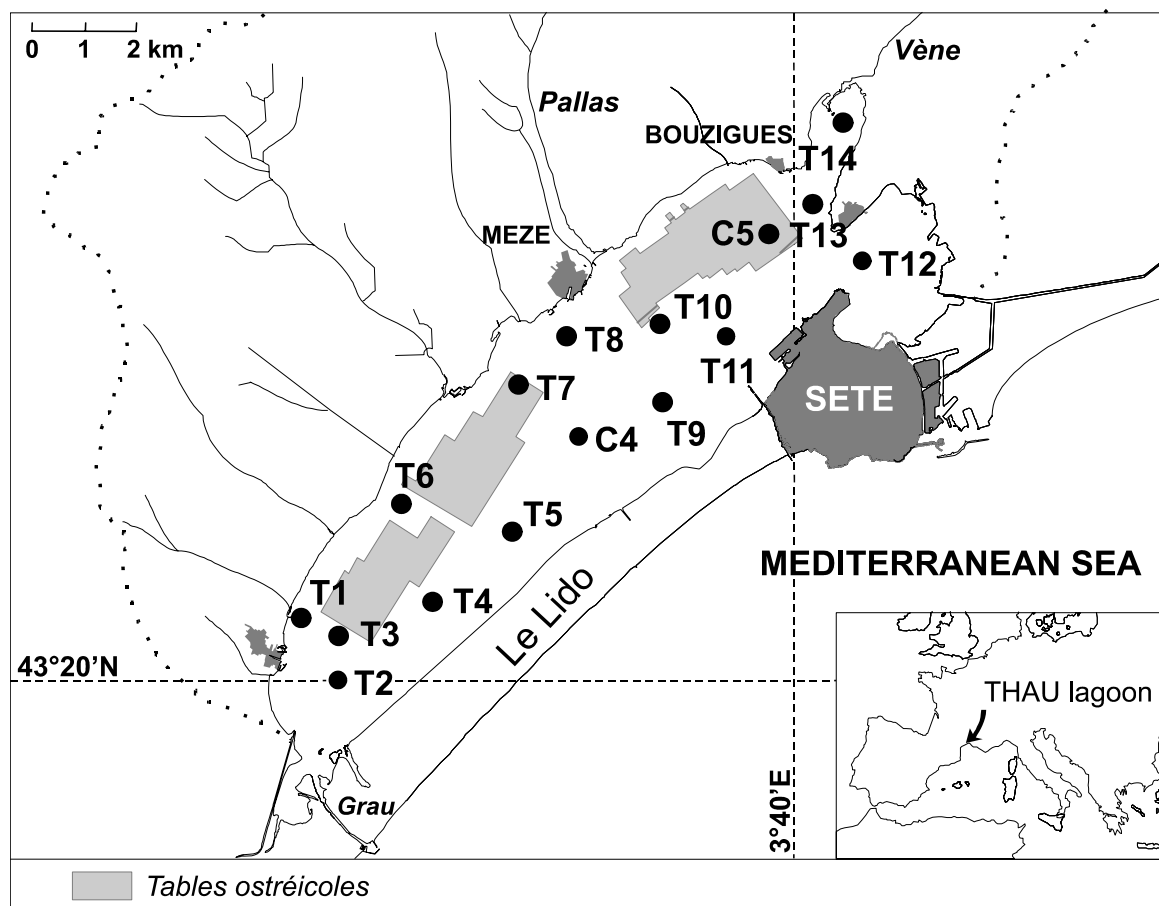


Figure 1.1 – Carte de l'étang de Thau et positionnement des stations de prélèvement des sédiments de surface (T1 à T14, C4 et C5). Les prélèvements dans la colonne d'eau ont été faits en T14, T12, T10, C4, T5 et T2.

Introduction

La connaissance de l'état de la contamination des sédiments de surface de l'étang de Thau par les contaminants organiques repose sur les travaux menés dans le cadre du Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin (RNO, 1998). Dans cinq stations de prélèvements de la lagune des analyses sont réalisées tous les 10 ans depuis 1996. Les résultats obtenus mettent en évidence une contamination élevée des sédiments par les contaminants organiques dans la partie est de l'étang (RNO, 1998). Cependant, une étude plus détaillée, n'avait pas encore été réalisée pour mieux comprendre l'état de cette contamination dans l'étang de Thau. Dans un premier temps, nous avons entrepris une étude dans les sédiments de surface pour examiner les niveaux de contamination, fournir la répartition spatiale et le bilan en contaminants organiques hydrophobes à l'échelle de la lagune de Thau. Cette étude a été menée à partir de prélèvements effectués dans seize stations en mai 2004 (Figure 1.1). La stratégie d'échantillonnage a été déterminée de façon à obtenir une bonne couverture géographique comprenant la crique de l'Angle, l'étang des Eaux Blanches, les tables ostréicoles, le centre et l'ouest de la lagune (Figure 1.1). Cette répartition des stations nous a permis de préciser les gradients de contamination le long de l'axe nord-est sud-ouest. Les prélèvements ont été réalisés par des plongeurs à l'aide de tube en téflon (cf. annexe 1). Les HAP, PCB et pesticides organochlorés ont été déterminés dans les échantillons de sédiments. Les paramètres auxiliaires (poids sec, granulométrie, carbone organique total et carbone suie) ont également été déterminés dans les mêmes échantillons (les détails des protocoles analytiques sont présentés dans l'annexe 1). Par ailleurs, plusieurs prélèvements de particules en suspension dans la colonne d'eau ont été réalisés, selon le transect nord-est sud-ouest de l'étang. Dans le présent examen des niveaux de contamination des sédiments de surface, nous nous sommes également servis des données obtenues pour les couches profondes d'une carotte sédimentaire (cf. chapitre II). Ces horizons sédimentaires ont été datés et correspondent à l'époque préindustrielle, ce qui permet d'évaluer le degré de la contamination actuelle, surtout par les HAP, c'est-à-dire les composés ayant un fond géochimique naturel. Par ailleurs, les niveaux de contamination des sédiments de l'étang de Thau sont situés à l'échelle nationale grâce aux données existantes, notamment celles du RNO. La répartition des contaminants organiques a été examinée en prenant en compte les différents paramètres qui influencent le devenir des contaminants. Enfin, une estimation des stocks en contaminants dans les sédiments contemporains a été réalisée.

1. Niveaux de la contamination des sédiments de surface

1.1. Contamination des sédiments de l'étang de Thau

Les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) sont présentées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Concentrations en HAP déterminées dans les sédiments de surface de l'étang de Thau.

Station	< 63 μm (%)	ΣHAP_{16} ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$\Sigma\text{C-HAP}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	ΣSHAP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$\Sigma\text{C-SHAP}$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
T1	29	734	321	20	14
T2	23	443	265	15	10
T3	54	3029	1394	86	54
T4	29	59	18	1	-
T5	70	1670	659	42	33
T6	40	2147	976	51	35
T7	81	2008	835	52	29
C4	80	2086	861	62	37
T8	76	2615	1054	74	64
T10	72	2820	1131	76	47
T11	45	2479	935	67	55
C5	70	3730	1592	120	132
T12	79	7679	3122	248	319
T13	67	2693	1113	82	61
T14	79	6949	2744	193	263
Moyenne*	59	2743	1135	79	77
Médiane*	68	2547	1015	70	51
Fond préindustriel**					
T11 05		77	84	2	3

ΣHAP_{16} = F + An + Ph + Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + Bb/Fl + BkFl
 $\Sigma\text{C-HAP}$ = C1-F + C2-F + C1-Ph/An + C2-Ph/An + C3-Ph/An + C1-Fl/Py + C2-Fl/Py + C1-Chr/Triph + C2-Chr/Triph + C1-BFl
 ΣSHAP = DBT + BNT

$\Sigma\text{C-SHAP}$ = C1-DBT + C2-DBT + C3-DBT + C1-BNT

* n = 14 (retrait de la station T4 : voir le texte pour explication)

** Ces résultats correspondent à l'analyse de la carotte T11 2005 entre 62 et 74 cm, décrite dans le chapitre II, horizons caractérisés comme correspondant au fond préindustriel des HAP.

Les niveaux sont illustrés par les sommes de composés parents (ΣHAP_{16}) et de leurs homologues alkylés ($\Sigma\text{C-HAP}$), ainsi que celles des hétérocycles soufrés (ΣSHAP) et leurs homologues alkylés ($\Sigma\text{C-SHAP}$). Les niveaux du fond géochimique préindustriel dans les couches profondes de la carotte sédimentaire de la station T11, sont également communiqués pour ces quatre groupes de composés (Tableau 1.1).

Les concentrations (ng.kg^{-1} p.s.) en composés organochlorés (PCB, DDT, hexa- et pentachlorobenzènes HCB et QCB) dans les sédiments de surface sont présentées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 – Concentrations en contaminants organochlorés déterminées dans les sédiments de surface de l'étang de Thau.

Station	< 63 μm (%)	ΣPCB_7 (ng.kg^{-1})	ΣDDT (ng.kg^{-1})	HCB (ng.kg^{-1})	QCB (ng.kg^{-1})
T1	29	593	2921	< L.Q.	< L.Q.
T2	23	681	683	< L.Q.	< L.Q.
T3	54	2463	6356	< L.Q.	< L.Q.
T4	29	64	145	< L.Q.	< L.Q.
T5	70	1863	4576	< L.Q.	< L.Q.
T6	40	1833	5834	< L.Q.	< L.Q.
T7	81	1468	2536	< L.Q.	< L.Q.
C4	80	2635	3411	< L.Q.	< L.Q.
T8	76	1177	2455	< L.Q.	< L.Q.
T10	72	3956	5026	69	< L.Q.
T11	45	6485	5888	86	< L.Q.
C5	70	15231	9520	192	128
T12	79	28291	8183	363	189
T13	67	3692	2722	91	< L.Q.
T14	79	2084	6674	< L.Q.	< L.Q.
Moyenne*	59	5175	4771	160	n.d.
Médiane*	68	2273	4801	91	n.d.
Niveaux faibles de référence (T11 2005)**					
24-26 cm		744			
28-30 cm			402		

$\Sigma\text{PCB}_7 = \text{CB28} + \text{CB52} + \text{CB101} + \text{CB118} + \text{CB138} + \text{CB153} + \text{CB180}$

$\Sigma\text{DDT} = \text{p,p}'\text{-DDT} + \text{p,p}'\text{-DDE} + \text{p,p}'\text{-DDD}$

< L.Q. : inférieur à la limite de quantification (25 pg.g^{-1})

* n=14 (retrait de la station T4 : voir le texte pour explication) pour PCB et DDT et n = 5 pour HCB

** Ces résultats correspondent à l'analyse de la carotte T11 2005, décrite dans le chapitre II, caractérisés comme correspondant aux niveaux faibles mais quantifiables les plus anciens.

Les PCB sont présentés par la somme de sept congénères (ΣPCB_7), utilisés comme composés indicateurs dans le cadre de la surveillance du milieu marin (OSPAR, 1992) : CB28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. Les pesticides organochlorés sont examinés comme la somme du p,p'-DDT et de ses métabolites de la dégradation (p,p'-DDE et p,p'-DDD) ainsi que celles de l'hexachlorobenzène et du pentachlorobenzène en tant que composés individuels. Dans le même Tableau 1.2, figurent également les concentrations en PCB et en DDT déterminées dans les horizons profonds (24-30 cm) de la carotte T11, qui peuvent être considérées comme des niveaux faibles correspondant au début de la période d'utilisation de ces composés.

Les concentrations (Tableau 1.1 et Tableau 1.2) sont présentées dans la fraction de sédiments inférieure à 2 mm. Certaines variations dans les concentrations en contaminants peuvent ainsi être expliquées par l'hétérogénéité granulométrique du sédiment (Karickhoff *et al.*, 1979). En effet, les contaminants organiques hydrophobes (COH) sont en général associés à la fraction fine des sédiments marins. Les pourcentages en sédiments fins (< 63 μm) pour chaque station sont communiqués dans les Tableau 1.1 et Tableau 1.2. La distribution spatiale des contaminants dans les sédiments de surface de la lagune sera davantage examinée dans le paragraphe suivant.

Dans les sédiments de surface, les concentrations en ΣHAP_{16} sont comprises entre 440 et 7 700 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. pour la somme des composés parents et entre 260 et 3 150 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. pour celles de leurs homologues alkylés $\Sigma\text{C-HAP}$. Les hétérocycles soufrés présentent des niveaux compris entre 15 et 250 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. et entre 10 et 320 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. pour les composés non substitués et alkylés respectivement (les niveaux de la station T4 ne sont pas pris en considération, car ils semblent être erronés). Le rapport entre les niveaux maximaux et les niveaux les plus faibles dans la lagune est d'environ 17 pour les composés non substitués (aussi bien pour les HAP que les SHAP), tandis que ces rapports sont de 11 et de 32 pour les composés alkylés, C-HAP et C-SHAP respectivement. On note aussi que les concentrations des composés parents sont systématiquement plus élevées que celles des composés alkylés, à l'exception de trois stations (T14, T12 et C5) où les concentrations des composés alkylés soufrés sont légèrement plus élevées que celles de leurs homologues non substitués. Des corrélations significatives sont également notées entre les HAP parents et d'autres groupes de composés : C-HAP ($r^2 = 0,99$), SHAP ($r^2 = 0,99$) et C-SHAP ($r^2 = 0,94$), indiquant ainsi une composition relativement homogène des HAP à l'échelle de la lagune. Ainsi, malgré la grande différence des niveaux, il semble que les HAP dans les sédiments de surface de l'étang de Thau ont les mêmes origines, principalement la combustion.

Le degré d'anthropisation de la lagune, relatif à la contamination des sédiments par les HAP, peut également être apprécié en comparant leurs niveaux actuels avec ceux de la période préindustrielle (Tableau 1.1). Les concentrations maximales actuelles dans les sédiments de surface (sur la station T12) en HAP non substitués sont plus de 100 fois plus élevées que dans les niveaux préindustriels et « seulement » 37 fois plus fortes pour les composés alkylés C-HAP. Les concentrations médianes en HAP et SHAP dans les sédiments de surface sont plus de 30 fois plus fortes que dans les niveaux préindustriels et entre 12 et 17 fois plus fortes pour leurs homologues alkylés (C-HAP et C-SHAP). Le degré de la contamination est nettement plus faible sur les deux stations caractérisées par des sédiments plus fortement ensablés (T1 et T2).

Les concentrations en ΣPCB_7 et en ΣDDT sont respectivement comprises entre environ 600 et 30 000 ng.kg^{-1} p.s. et entre 700 et 10 000 ng.kg^{-1} p.s.. Des concentrations quantifiables de chlorobenzènes ont été déterminées seulement dans les sédiments des quelques stations les plus contaminées de la lagune (T12, C5...). Le rapport entre le niveau le plus fort et le niveau le plus faible

en PCB est donc de l'ordre de 50. Il s'avère également que les concentrations en PCB et en DDT les plus faibles dans les sédiments de surface sont comparables à celles de la période correspondant au début de leur utilisation.

Les niveaux de contamination des sédiments de surface dans l'étang de Thau par les HAP, les PCB et les DDT ont été également appréciés en les comparant avec des données du Réseau national d'observation (RNO) obtenues sur les trois façades maritimes de la France (Figure 1.2, Figure 1.3, Figure 1.4). Dans cet examen, les données utilisées correspondent aux autres lagunes méditerranéennes (Fangassier, Lapalme, Leucate, Canet, Bages-Sigean, Gruissan, l'Ayrolle, Vic, Prévost, l'Arnel, Pérols, Mauguio et Vaccarès, n = 37, RNO, 1998), la façade côtière méditerranéenne comprenant 72 stations (RNO, 1998), la façade de l'Atlantique couvrant 92 stations (RNO, 1999) et la façade de la Manche couvrant 133 stations dont 33 pour la baie de Seine (RNO, 2003). Les données pour l'étang de Thau comprennent celles des 14 sites analysés dans le cadre de notre étude et les données acquises dans le cadre du RNO (1998), soit 5 sites (n = 19).

La comparaison des concentrations en HAP (ΣHAP_6) dans les sédiments de surface de l'étang de Thau et de quatre zones côtières françaises est présentée sur la Figure 1.2.

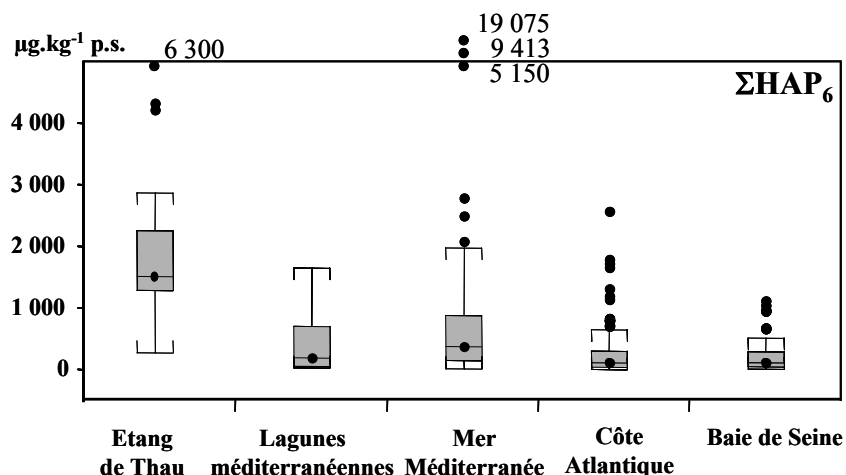


Figure 1.2 – Comparaison des niveaux de contamination en HAP (ΣHAP_6) des sédiments de surface de l'étang de Thau avec ceux des sédiments des côtes françaises. $\Sigma\text{HAP}_6 = \text{Fl} + \text{BaPy} + \text{BePy} + \text{BkFl} + \text{BPér} + \text{BbjFl} + \text{IPy}$

Il apparaît que les sédiments de l'étang de Thau présentent des niveaux de contamination en HAP nettement plus élevés que dans l'ensemble des zones côtières françaises. La concentration médiane (1 515 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s) dans la lagune est d'environ 5 à 20 fois supérieure à la médiane des autres sites. Les niveaux maximaux dans l'étang de Thau sont comparables aux sites les plus anthropisés observés en Méditerranée (par exemple les sédiments de la rade de Marseille : émissaires de Cortiou). La contamination des sédiments de surface est représentée par le congénère CB153, généralement considéré comme chimiquement persistant et comme composé majoritaire (Figure 1.3).

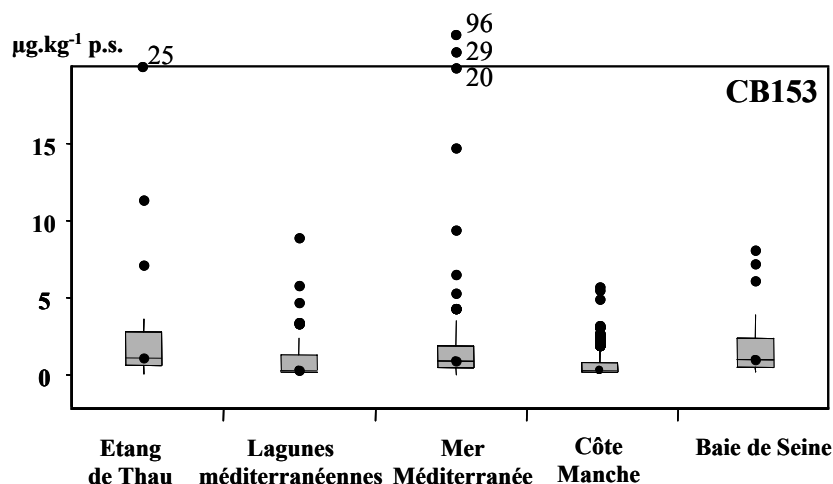


Figure 1.3 – Comparaison des niveaux de contamination en PCB (CB153) des sédiments de surface de l'étang de Thau avec les sédiments des côtes françaises.

Le niveau de contamination des sédiments de l'étang de Thau par les PCB est moins marqué. Les concentrations médianes sont comprises entre 0,3 et 1,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. et les valeurs de l'interquartile de l'étang et de la Baie de Seine sont proches. On note également que quelques niveaux exceptionnels dans l'étang sont caractéristiques des milieux fortement urbanisés. Ces observations montrent que le niveau de contamination en PCB de l'étang de Thau est élevé mais il reste proche de celui des zones côtières avec localement des niveaux très forts.

Les concentrations en ΣDDT dans les sédiments de l'étang de Thau et des zones côtières sont présentées dans la Figure 1.4.

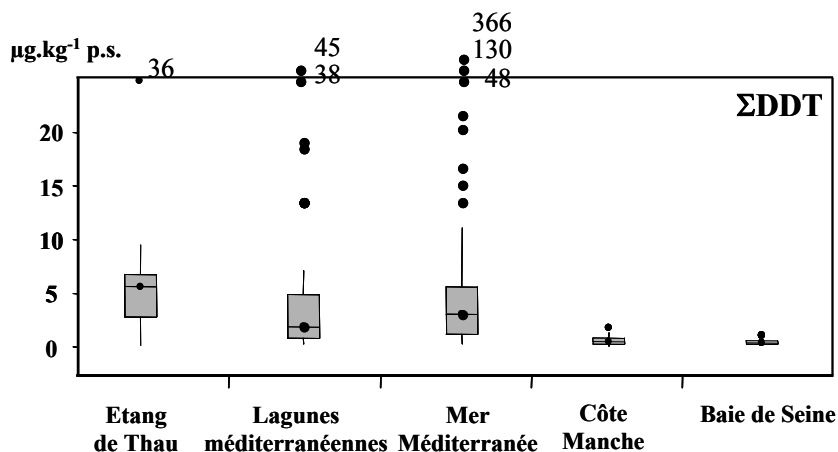


Figure 1.4 – Comparaison des niveaux de contamination en DDT (ΣDDT) des sédiments de surface de l'étang de Thau avec ceux des sédiments des côtes françaises. $\Sigma\text{DDT} = p,p'\text{-DDT} + p,p'\text{-DDE} + p,p'\text{-DDD}$.

Les sédiments de la zone méditerranéenne (lagunes et côtes) présentent des niveaux de contaminations nettement plus élevés par le DDT que ceux des façades de l'Atlantique et de la Manche. En effet, les concentrations en DDT dans les sédiments moins contaminés de la Manche et de l'Atlantique sont proches de la limite de la détection. Le DDT ayant été utilisé essentiellement comme pesticide contre

les moustiques, il a été principalement répandu dans les régions méditerranéennes, plus chaudes. Pour l'étang de Thau, la contamination est caractérisée par une médiane élevée ($5,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), respectivement 3 et 19 fois supérieure à celle des concentrations dans les autres lagunes et sur la côte méditerranéenne. Cependant, sur quelques sites de la Méditerranée, les concentrations en DDT dans les sédiments peuvent être encore très fortes.

1.2. Comparaison de la contamination dans les sédiments et les MES

L'étude ponctuelle de la contamination des matières en suspension (MES) dans la lagune a été réalisée sur les échantillons prélevés en 2005 sur quelques stations communes aux sédiments de surface : T12, T14, T11, C4 et T2 (Figure 1.1). Les résultats de ces analyses servent à la comparaison des niveaux des contaminants associés aux particules en suspension dans l'eau avec ceux dans les sédiments de surface. Les concentrations dans les MES et les sédiments en HAP, PCB et DDT sont comparées dans la Figure 1.5. Les niveaux en HAP dans les MES sont inférieurs à ceux déterminés dans les sédiments, à l'exception de la station T2 où les niveaux sont similaires. La différence est particulièrement marquée pour les deux stations les plus contaminées, en T12 et T14, avec un rapport des concentrations sédiment sur MES respectivement de 6 et 8. Pour les PCB, dans l'ensemble de la lagune à l'exception du petit étang (T12), on observe des concentrations similaires dans les MES et dans les sédiments. En T12, le niveau en PCB dans les sédiments est 2,6 fois supérieur à celui des MES. Enfin, pour le DDT, le rapport des concentrations sédiment sur MES varie d'une station à l'autre. Sur deux stations, T14 et T2, les niveaux en DDT dans les particules dans la colonne d'eau sont environ 2 fois supérieurs à ceux du sédiment. On remarque que ces deux stations sont sous l'influence des apports du bassin versant (surtout T14 située dans la crique de l'Angle où se jette la Vène). Dans le grand étang (stations C4 et T11) les niveaux dans les MES sont à peu près égaux à ceux des sédiments, tandis que, dans le petit étang (T12) la concentration dans les particules en suspension est légèrement inférieure à celle du sédiment.

Ces résultats amènent un certain nombre de commentaires sur l'origine des contaminants. De manière générale, les niveaux en HAP et en PCB dans les sédiments sont supérieurs ou égaux aux concentrations déterminées dans les MES. Le contraire est observé pour le DDT où les concentrations sont les plus fortes dans les MES. Le rapport entre les niveaux dans les MES et dans les sédiments de surface d'une lagune peu profonde tel que l'étang de Thau résulte d'une relation complexe entre la dynamique sédimentaire (apports, érosion et dépôt, taux de bioturbation...), et la dynamique de la contamination (sources, historique comportement). Schématiquement, on peut considérer que les niveaux en contaminants dans les MES dans l'étang de Thau correspondent aux apports récents, tandis que ceux dans les sédiments peuvent correspondre à une contamination plus ancienne. Ce schéma suppose un comportement relativement conservatif des contaminants dans les MES et dans les sédiments de surface (par exemple faibles échanges et pas de dégradation...). L'observation dans les

sédiments de niveaux plus forts que dans les MES dans l'étang de Thau suggère donc, que la contamination des sédiments par les HAP et les PCB est relativement ancienne. Par contre, les niveaux plus forts dans les MES que dans les sédiments observés pour le DDT indiqueraient dans ce cas des apports récents, provenant du bassin versant, cela, malgré son interdiction depuis environ 30 ans. En effet, le niveau en DDT le plus fort dans les MES a été déterminé en T14. Cette station est sous l'influence directe des apports de la Vène. Ceci suggère l'existence d'un stock de DDT, accumulé dans les sols du bassin versant.

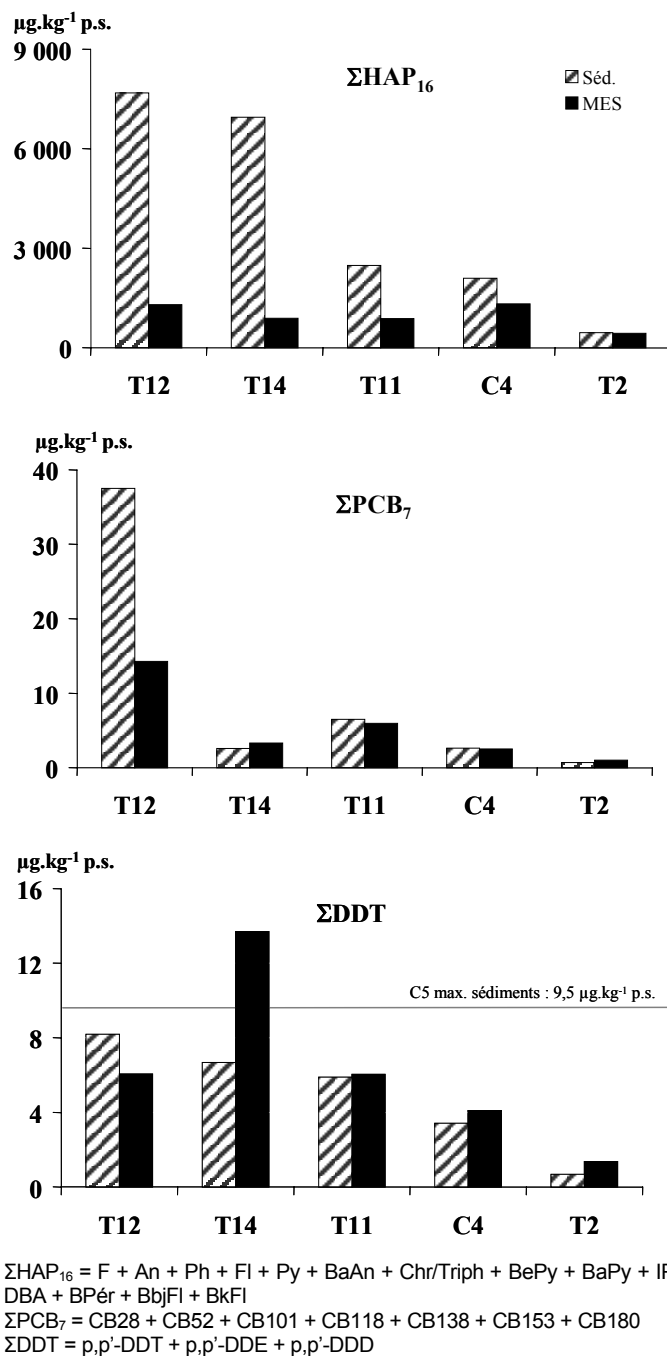


Figure 1.5 – Concentrations en HAP, PCB et DDT dans les MES et les sédiments de surface de l'étang de Thau pour cinq stations, T12 T14, T11, C4 et T2.

2. Distribution spatiale des contaminants organiques dans les sédiments de l'étang de Thau

La distribution spatiale des contaminants dans le compartiment sédimentaire d'une lagune marine de faible profondeur dépend de leurs voies d'entrées, qui peuvent être diffuses ou ponctuelles ainsi que du fonctionnement hydrosédimentaire général de l'étang. La répartition spatiale des trois familles de contaminants dans les sédiments de surface de l'étang de Thau a été examinée à partir des données acquises sur les seize stations de prélèvement. Cet échantillonnage constitue une couverture des sédiments de la lagune relativement bonne. Les paramètres auxiliaires que sont la composition granulométrique, la densité, la porosité et la composition de la matière organique ont été également déterminés dans les sédiments des seize stations étudiées. Nous présentons d'abord les caractéristiques générales des sédiments de surface dans la lagune.

2.1. Caractéristiques sédimentaires

Les analyses granulométriques ont été réalisées par diffraction laser selon des classes de taille de particules comprises entre 2 et 2 000 μm (annexe 1). Les résultats pour les seize stations sont présentés (exprimés en pourcentage) selon trois classes : argiles et limons ($< 63 \mu\text{m}$), sables fins ($63\text{-}250 \mu\text{m}$) et sables grossiers ($> 250 \mu\text{m}$) dans la Figure 1.6. La répartition granulométrique des sédiments de surface a été également cartographiée, de manière beaucoup plus complète, par la méthode de krigeage et est présentée sur la Figure 1.7 (d'après les données et travaux du laboratoire Environnement et Ressources du Languedoc-Roussillon [LER/LR] de l'Ifremer).

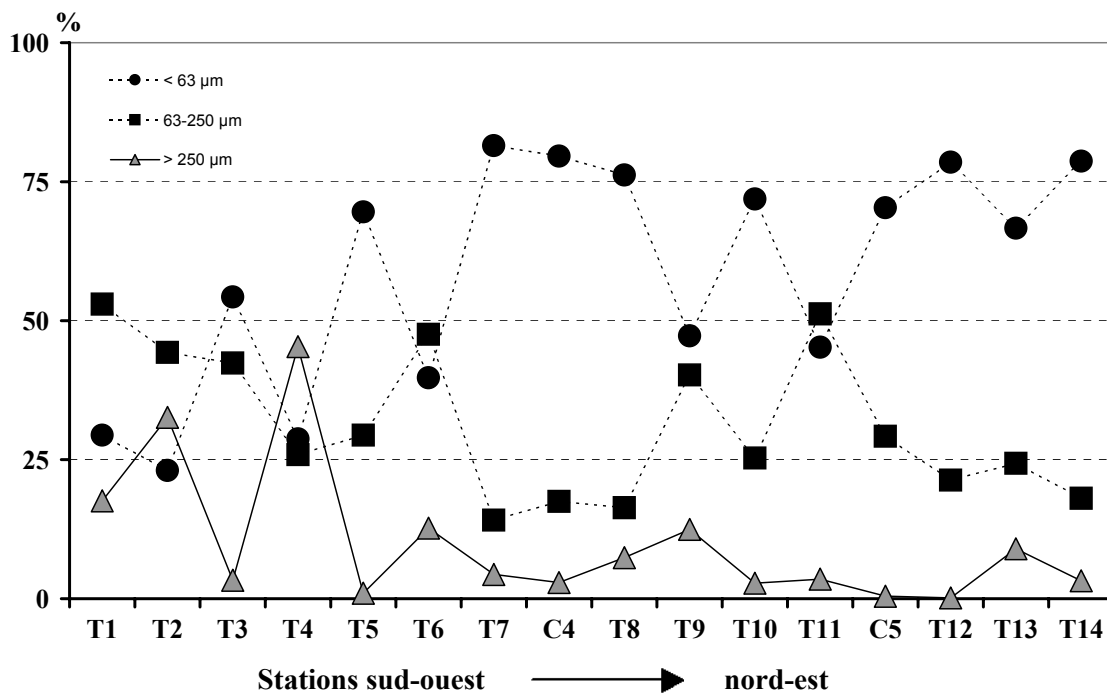
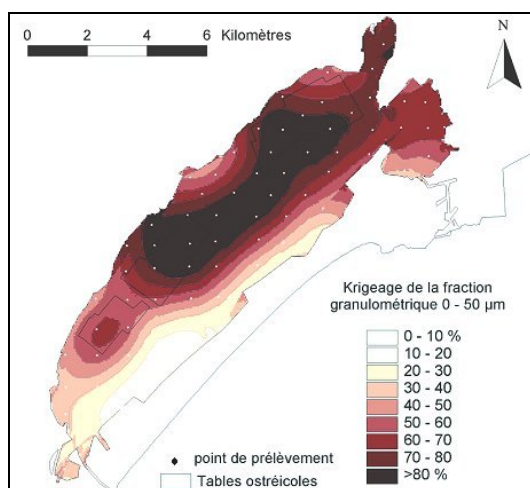


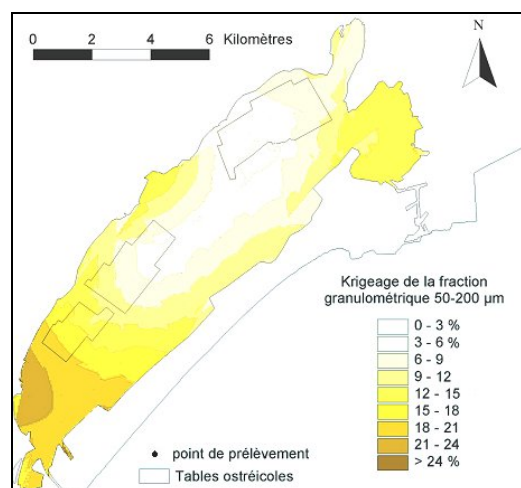
Figure 1.6 – Distribution spatiale selon le transect longitudinal de l'étang (sud-ouest nord-est) des trois classes granulométriques ($< 63 \mu\text{m}$, $63\text{-}250 \mu\text{m}$ et $> 250 \mu\text{m}$) dans les sédiments de l'étang de Thau.

Les sédiments utilisés pour les analyses des contaminants organiques présentent une granulométrie relativement fine. La fraction de sédiment fin ($< 63 \mu\text{m}$) représente plus de 50 % dans la majorité des échantillons. Seules les stations T1, T2 et T4 contiennent une quantité non négligeable de sables grossiers et environ 25 % de sédiments fins. La fraction des sables fins représente entre environ 25 et 50 %, sauf pour les stations du centre de la lagune (T7, C4, T8), où cette fraction est inférieure à 20 %. Il apparaît que les seize stations utilisées pour les analyses des contaminants organiques dans les sédiments de surface représentent relativement bien la variation de la composition granulométrique des sédiments dans la lagune (Figure 1.7). Cependant les sédiments contenant une forte proportion de sables grossiers n'ont pas été échantillonnés pour les analyses des contaminants organiques. En effet, une bande de ce type de sédiments superficiels se situe le long du lido de la lagune, entre son extrémité ouest et la ville de Sète (Figure 1.7). Les argiles et les limons ($< 50 \mu\text{m}$) se trouvent principalement au centre de la lagune et dans la crique de l'Angle, tandis que les sables fins se déposent surtout à l'ouest de la lagune.

Krigeage des argiles et des silts



Krigeage des sables fins



Krigeage des sables grossiers

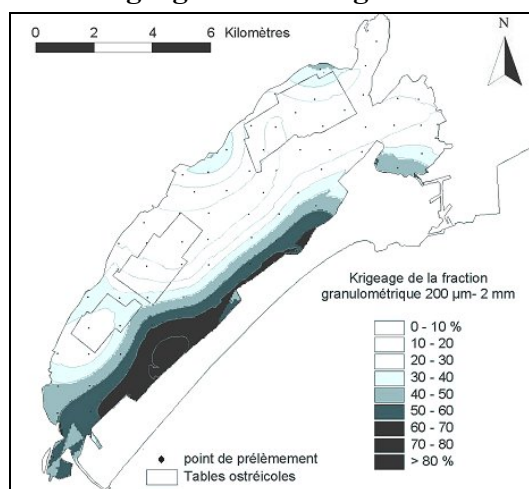


Figure 1.7 – Répartition granulométrique des sédiments de surface : argiles et silts, sables fins et sables grossiers (travaux du LER/LR Ifremer, réseau de suivi lagunaire en Languedoc-Roussillon, 2003).

La densité et la porosité sont présentées dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 – Paramètres auxiliaires déterminés dans les sédiments de surface de l'étang de Thau.

Station	Densité (g.cm ⁻³)	Porosité	Station	Densité (g.cm ⁻³)	Porosité
T1	2,90	0,765	T8	2,48	0,730
T2	n.d.	0,788*	T9	2,46	0,773
T3	2,16	0,879	T10	2,47	0,871
T4	2,59	0,488	T11	2,26	0,870
T5	2,38	0,832	C5	2,34	0,863
T6	2,57	0,854	T12	2,46	0,852
T7	2,49	0,746	T13	2,55	0,714
C4	2,48	0,802	T14	2,60	0,823
Densité moyenne			Porosité moyenne		
2,48 ± 0,16 g.cm⁻³			0,791 ± 0,094		

n.d. : non déterminé ; * calculée à partir de la densité moyenne.

La densité des sédiments de surface dans l'étang est relativement homogène, avec une valeur moyenne de $2,48 \pm 0,16 \text{ g.cm}^{-3}$. Il s'agit d'une valeur courante de densité de sédiments marins ou lacustres. Des valeurs plus faibles ont été observées pour les stations T3, C5 et T11, et peuvent être attribuées à des taux importants de matière organique dans les sédiments de ces stations. La porosité des sédiments varie entre 0,714 et 0,879, à l'exception de la station T4 où l'on trouve la porosité la plus faible, probablement due à la présence plus importante de sédiments grossiers. Dans l'ensemble, la porosité du sédiment dans l'étang varie faiblement (en moyenne $0,791 \pm 0,094$).

Les teneurs en carbone organique (CO), carbone suie (CS, en anglais *black carbon*) et d'autres éléments (N, H, S) sont présentées dans le Tableau 1.4. Le carbone suie (annexe1) a été déterminé selon la méthode CTO-375 (Gustafsson *et al.*, 1997 ; Gustafsson *et al.*, 2001).

Tableau 1.4 – composition élémentaire de la matière organique déterminée dans les sédiments de surface de l'étang de Thau.

Station	CO (%)	CS (%)	H (%)	N (%)	S (%)
T1	3,61	0,33	0,23	0,50	0,40
T2	6,66	0,55	0,44	0,67	0,47
T3	9,20	0,92	1,17	1,74	1,43
T4	6,18	0,11	0,32	0,49	0,15
T5	4,99	0,38	0,81	1,23	0,68
T6	6,71	0,68	0,83	1,25	1,20
T7	3,51	0,15	0,43	0,89	0,65
C4	4,11	0,24	0,50	1,11	0,54
T8	4,10	0,16	0,38	0,87	0,68
T9	4,60	0,25	0,60	1,18	0,67
T10	5,14	0,32	0,72	1,42	1,25
T11	5,98	0,37	0,80	1,41	1,24
C5	6,83	0,38	0,87	1,47	1,16
T12	4,17	0,29	0,57	1,05	1,21
T13	3,48	0,18	0,42	0,81	0,48
T14	3,27	0,22	0,41	0,87	0,86
Moyenne (n = 16)	5,16	0,35	0,59	1,06	0,82

Les sédiments de surface présentent des teneurs élevées en carbone organique total (en moyenne 5,16 %). Le pourcentage du CO varie entre 3,27 et 9,20 %. Les sédiments de l'étang de Thau apparaissent ainsi relativement enrichis en matière organique. Par exemple, d'après l'étude du RNO (1998), pour l'ensemble des lagunes méditerranéennes la concentration en CO est en moyenne de 3,41 %. Cet enrichissement est habituellement attribué aux apports en matière organique depuis les tables ostréicoles (Mesnage *et al.*, 2007). Les teneurs en CO sédimentaire dans l'étang de Thau apparaissent également comme très élevées en comparaison avec les niveaux en carbone organique déterminés dans des sédiments côtiers du golfe du Lion (en moyenne 0,8 %, RNO, 1998). La distribution spatiale en CO et le rapport moléculaire C/N sont présentés pour chaque station sur la Figure 1.8. Le rapport C/N est couramment utilisé pour distinguer l'origine biogène/autochtone ou terrigène de la matière organique. Dans les particules sédimentaires, un rapport supérieur à 12 est une valeur qui marque l'influence d'apports de matière organique d'origine terrigène (Müller et Mathesius, 1999). A l'inverse, un rapport C/N inférieur à 12 est une valeur représentative d'apports de matière organique d'origine biogène/autochtone. Dans l'étang de Thau, les plus fortes teneurs en CO sont observées près des tables ostréicoles en T3, T6 et C5. On constate sur ces trois stations, comme sur presque toutes les stations, que le C/N est relativement constant. Seules les stations T1, T2 et T4 présentent un rapport C/N élevé (> 18). Une étude menée par Grenz (1989) sur la caractérisation de la

matière organique produite par l'exploitation des huîtres et des moules dans l'étang de Thau a montré que le rapport C/N est compris entre 6 et 9 et qu'il varie peu.

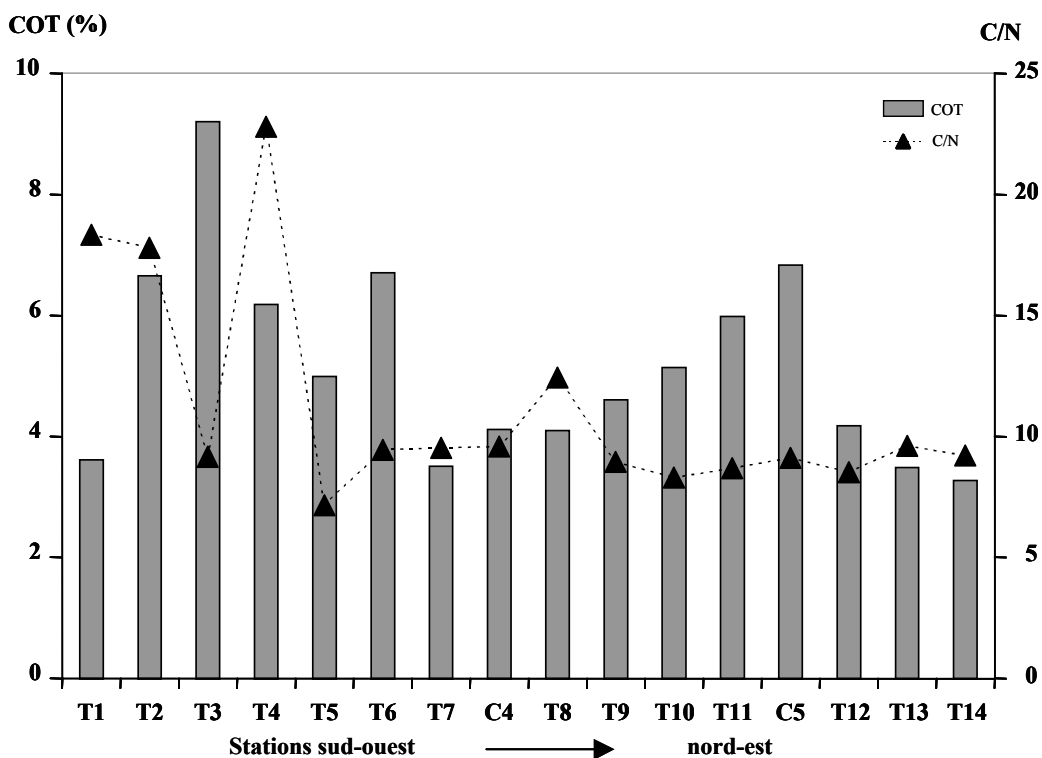


Figure 1.8 – Répartition spatiale de la matière organique sédimentaire et valeur du rapport atomique C/N correspondant.

D'autre part, les stations T12 et T14, relativement isolées des tables semblent également présenter de fortes proportions en matière organique biogène. Il apparaît ainsi que la matière organique dans les sédiments de l'étang de Thau est d'origine autochtone et probablement enrichie par la production ostréicole intense. Cependant, certaines stations situées à l'ouest de l'étang sont également fortement influencées par des apports terrigènes.

Le pourcentage en carbone suie, correspondant à la fraction du carbone organique résiduel après la combustion des sédiments à 375 °C (Gustafsson *et al.*, 1997 et 2001), varie dans les sédiments de Thau entre 0,11 et 0,92 % avec une moyenne de 0,35 % (Tableau 1.4). Les valeurs plus fortes correspondent aux teneurs maximales en carbone organique total. Une fraction importante du carbone suie dans les sédiments récents peut être considérée comme d'origine anthropique (Koelmans *et al.*, 2006). Toutefois, dans la zone la plus anthropisée de l'étang (par exemple dans le petit étang, station T12), les concentrations en CS sédimentaire ne sont pas plus fortes. Dans le cas présent, on observe plutôt une corrélation relativement importante entre les teneurs en carbone organique total et celles en carbone suie dans les sédiments de l'étang de Thau (Figure 1.9).

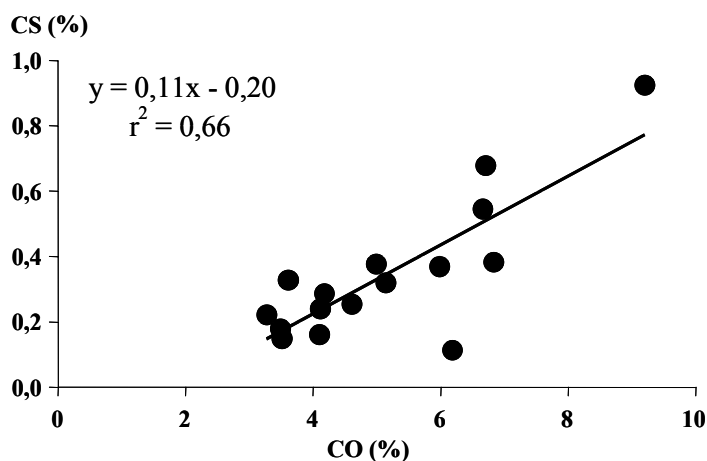


Figure 1.9 – Teneur en carbone suie (CS) en fonction de la teneur en carbone organique total (CO).

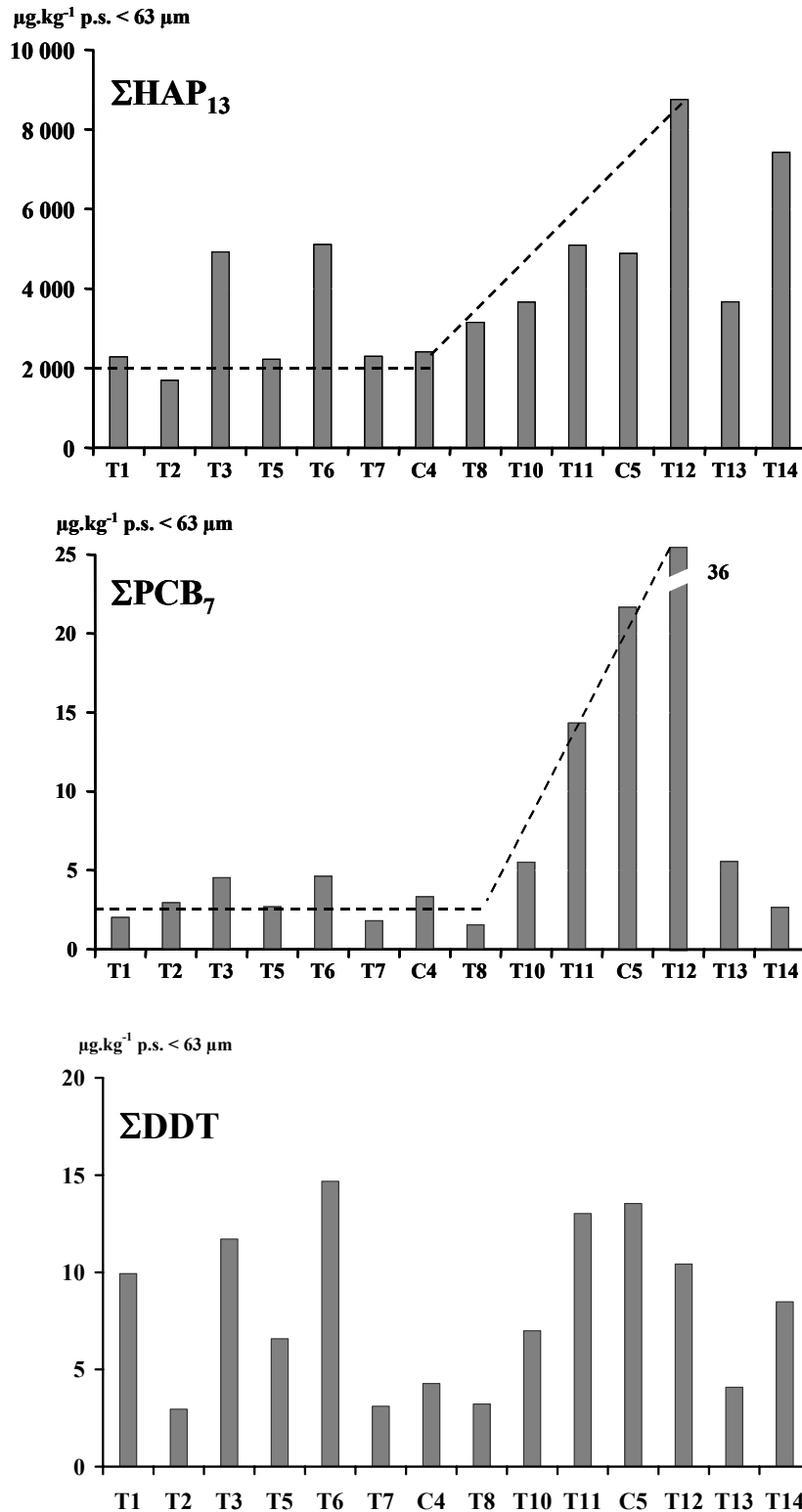
Il semble donc que le carbone organique déterminé d'après la méthode CTO-375 ne correspond pas seulement à la fraction anthropique de la matière organique. Ces résultats peuvent être associés à un artefact d'ordre analytique, expliqué par l'oxydation incomplète et/ou la carbonisation d'une fraction de la matière organique. En effet, l'un des inconvénients de la méthode chimiothermique (CTO-375) est le risque d'une surestimation due à la carbonisation d'une fraction de la matière organique lors du traitement des sédiments, soit lorsque le flux d'oxygène est insuffisant par rapport à la quantité de matière à oxyder, où que l'agencement en amas de la matière organique empêche l'accès à l'oxygène de la fraction incluse (Masiello, 2004). Les problèmes analytiques liés à la détermination du carbone suie ont été amplement discutés dans la littérature scientifique (Gelinas *et al.*, 2001 ; Elmquist *et al.*, 2004 ; Nguyen *et al.*, 2004 ; Masiello, 2004).

2.2. Examen de la distribution spatiale des contaminants organiques

2.2.1. Représentation de la distribution spatiale des contaminants par station

L'examen des paramètres auxiliaires a montré une hétérogénéité granulométrique des sédiments et une variation relativement importante des teneurs en carbone organique. Les contaminants organiques, HAP et PCB, ont une plus forte affinité pour la fraction fine (argile et limon, < 63 μm) (Karikhoff *et al.*, 1979 ; Pierrard *et al.*, 1996 ; Kraus et Wickle, 2002 ; Rockne *et al.*, 2002 ; Ahrens et Depree, 2004). D'autres études montrent dans certains cas des concentrations élevées en contaminants organiques dans les fractions grossières (sables) des sédiments, et ces résultats sont expliqués par la présence de matière organique terrigène (Wang *et al.*, 2001). Afin de s'affranchir de l'influence des variations granulométriques, les concentrations en contaminants organiques ont été normalisées sur la fraction fine de sédiments (< 63 μm). Les résultats sont présentés dans la Figure 1.10 pour les trois familles de composés, HAP, PCB et pesticides organochlorés (DDT seulement). Les HAP sont illustrés par la somme des parents HAP (ΣHAP_{13} , en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. < 63 μm). Les PCB sont représentés par la somme

des sept congénères (ΣPCB_7 en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. < 63 μm) (OSPAR, 1992). Le DDT est présenté par la somme de p,p'-DDT, p,p'-DDE et p,p'-DDD (ΣDDT en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. < 63 μm).



ΣHAP_{13} = Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + BbFl + BkFl
 ΣPCB_7 = CB28 + CB52 + CB101 + CB118 + CB138 + CB153 + CB180
 ΣDDT = p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE

Figure 1.10 – Distribution spatiale d'ouest en est des contaminants organiques HAP, PCB et DDT dans les sédiments (< 63 μm) de l'étang de Thau.

Les trois groupes de contaminants montrent une variation spatiale de leurs niveaux dans les sédiments de l'étang. Les concentrations en HAP sont les plus fortes dans la partie est dans l'étang des Eaux Blanches (station T12) et dans la crique de l'Angle, influencée par les apports de la Vène (station T14). Les concentrations diminuent dans la partie centrale de l'étang et restent relativement stables (autour de $2\,000\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.}$) entre les stations C4 et T1, soit environ quatre fois inférieures à la concentration dans les Eaux Blanches. Cependant, deux stations situées près des tables ostréicoles (T3 et T6) font exception et présentent des niveaux beaucoup plus élevés que dans les stations adjacentes (autour de $5\,000\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.}$).

Les PCB montrent une répartition différente. Les niveaux les plus importants sont également observés à l'est pour trois stations T12, C5 et T11. Cependant, dans cette même partie de l'étang, la contamination des sédiments par les PCB est remarquablement faible dans la crique de l'Angle (stations T14 et T13) ce qui n'est pas le cas pour les HAP). Par ailleurs, un fort gradient des niveaux de PCB dans les sédiments est observé entre T12 et T10. Après cette dernière les concentrations sont relativement stables autour de $2,5\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.}$, soit plus de quatorze fois inférieures au niveau observé dans les Eaux Blanches. Cependant, comme pour les HAP, les concentrations sont plus fortes (environ $5,0\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.}$) sur les stations proches des tables ostréicoles (T3 et T6).

Les apports en HAP dans l'étang sont majoritairement issus des activités urbaines et industrielles situées autour des Eaux Blanches, mais également des apports atmosphériques et du bassin versant de l'étang. Ces dernières sources, à caractère plus diffus, expliquent en particulier la forte contamination par les HAP des sédiments au niveau de l'embouchure de la Vène et, vraisemblablement, celle de l'ensemble de l'étang. La contamination par les PCB semble plus confinée dans la partie est de la lagune et montre une source de contamination liée aux activités autour des Eaux Blanches. Le fort contraste entre la contamination observé en T12 et le reste de la lagune indique un taux de transport de la contamination depuis les Eaux Blanches relativement faible.

La distribution du DDT dans les sédiments est très différente de celles des deux autres familles de contaminants. Les niveaux les plus forts ($> 8,0\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.} < 63\ \mu\text{m}$) sont observés près des tables ostréicoles (stations T3, T6 et C5) ainsi qu'à l'embouchure de la Vène (T14), à proximité de la ville de Sète (T11 et T12) et à l'ouest, près des berges (T1). Les autres stations présentent des niveaux plus faibles, inférieurs à $7,0\ \mu\text{g.kg}^{-1}\ \text{p.s.}$ Cette répartition indique des sources multiples du DDT dans l'étang, issu certainement du lessivage du bassin versant, mais également des flux sédimentaires possiblement liés à la présence des tables ostréicoles. Il apparaît également que, malgré son interdiction depuis presque 30 ans, les apports du DDT dans les lagunes méditerranéennes, provenant des zones humides traitées lors des campagnes de démolition, restent importants.

Au niveau de la crique de l'Angle, la station T13 présente une certaine particularité. Les concentrations en HAP et en DDT y sont très inférieures, d'environ deux fois, à celles de T14, pourtant géographiquement proche (Figure 1.1). Cette station est située au niveau d'une résurgence karstique (la Vise) (Monna, 1996). Les niveaux plus faibles s'expliqueraient par une dilution des concentrations. Par contre, ce n'est pas le cas pour les PCB, dont la concentration ($5,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. $< 63 \mu\text{m}$) est légèrement supérieure à celle de T14 ($2,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. $< 63 \mu\text{m}$). Il pourrait s'agir d'apports en PCB depuis les Eaux Blanches, *via* le grand étang. D'après le modèle de circulation des masses d'eau (Fiandrino *et al.*, 2003), le transport depuis les Eaux Blanches est possible dans la configuration d'un vent de secteur N-NO.

Comme la taille des particules, la teneur en matière organique dans les sédiments peut avoir une influence sur la distribution spatiale observée des contaminants organiques. En première observation, l'examen de la répartition spatiale des contaminants, HAP, PCB et DDT, indique des concentrations plus importantes au niveau des tables ostréicoles, également très riches en matière organique (Figure 1.10). La relation entre les niveaux en contaminants organiques sédimentaires et la teneur en carbone organique (normalisé sur la fraction fine $< 63 \mu\text{m}$) est présentée dans la Figure 1. 11.

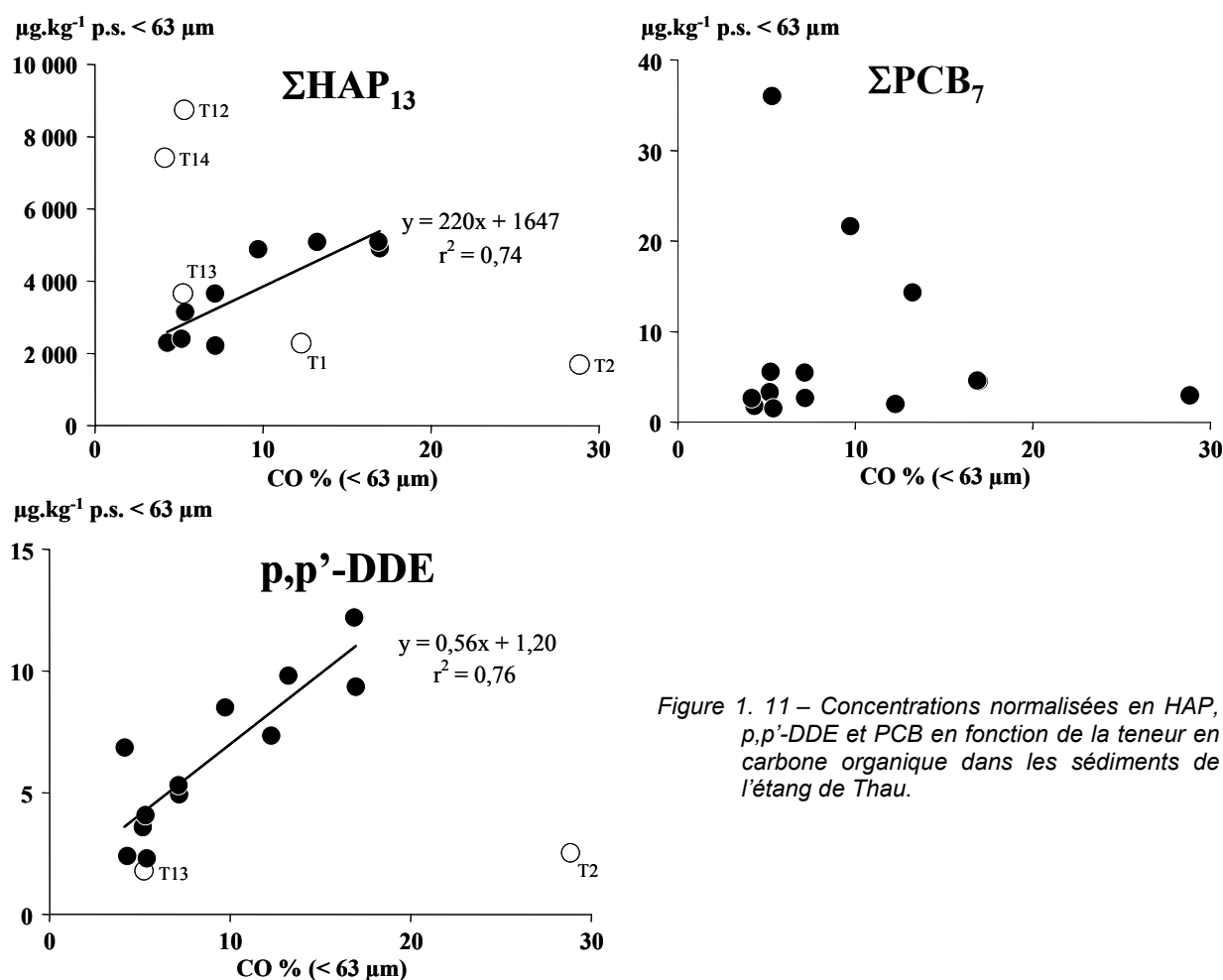


Figure 1. 11 – Concentrations normalisées en HAP, p,p'-DDE et PCB en fonction de la teneur en carbone organique dans les sédiments de l'étang de Thau.

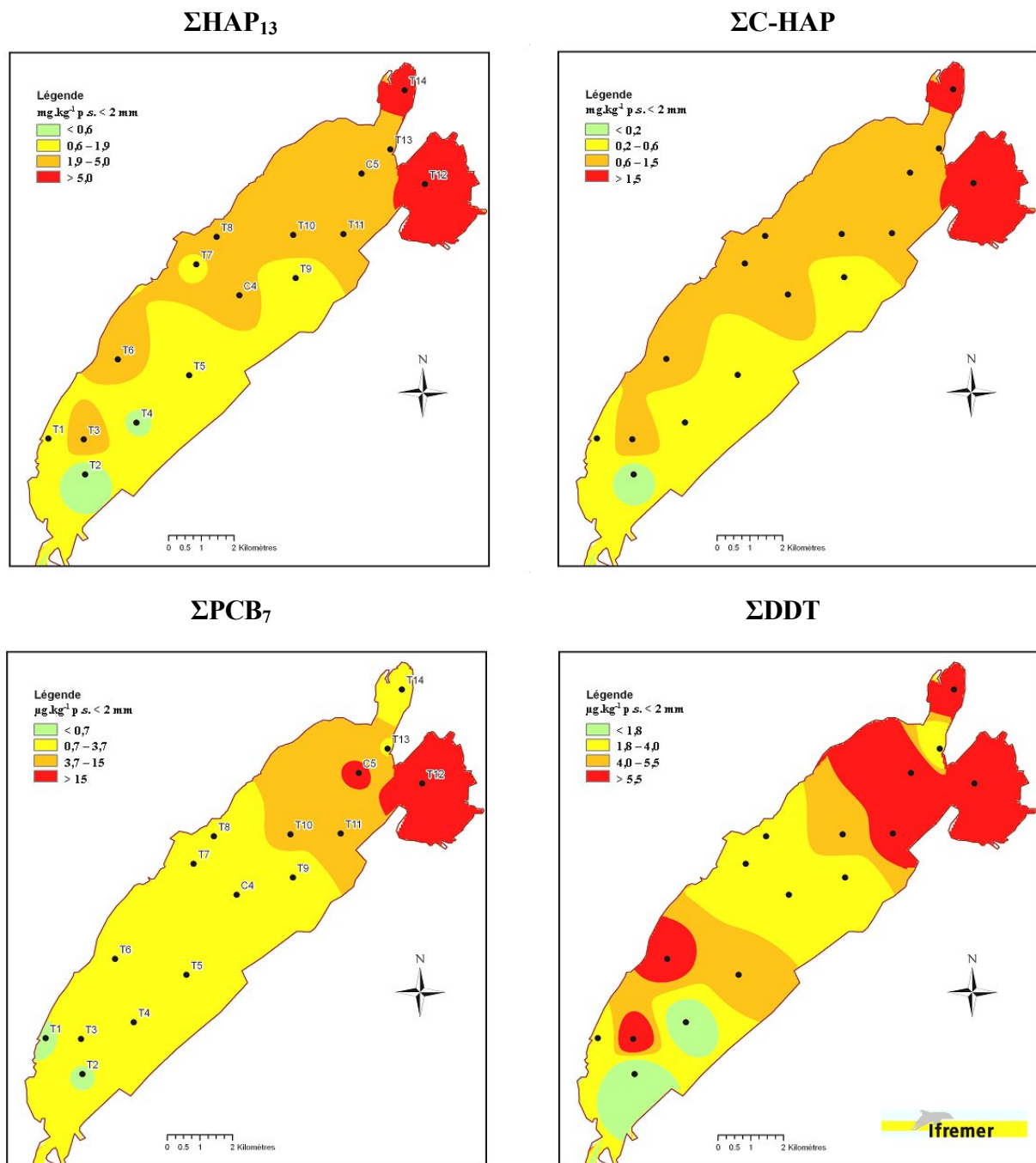
Les HAP montrent une corrélation relativement élevée ($r^2 = 0,74$) avec le CO. Cependant, les stations ayant les niveaux en HAP les plus élevés (T12 et T14) et deux autres stations parmi celles qui présentent les plus faibles niveaux (T1 et T2) ne présentent pas cette relation. Pour le DDT (représenté par le p,p'-DDE majoritaire), on note une corrélation également importante ($r^2 = 0,76$) entre les concentrations et la teneur en carbone organique (à l'exception de la station T2). Enfin, pour les PCB, aucune relation avec le pourcentage de carbone organique n'est observée. Contrairement aux HAP et DDT, dont les sources sont multiples, la contamination par les PCB est plus locale et plus confinée. Il semble que pour cette famille de contaminants la source soit le paramètre prédominant qui explique leur distribution spatiale.

2.2.2. Représentation de la distribution spatiale des contaminants par le krigeage

La cartographie de la contamination des sédiments de l'étang de Thau sur la base des résultats de quelques stations peut être réalisée par la méthode de krigeage des données. Le krigeage est une méthode stochastique d'interpolation spatiale qui prévoit la « valeur » des sites non échantillonnés par une combinaison linéaire sans biais et à variance minimale des observations des concentrations dans les sites voisins. Cette méthode permet donc de prévoir la valeur d'une variable régionalisée en un site non échantillonné par une combinaison de données ponctuelles adjacentes. Il existe plusieurs méthodes de krigeage, et dans le cadre de notre étude celle d'interpolation linéaire (en fonction de l'inverse de la distance) a été utilisée. Ce travail a été réalisé avec le LER/LR/Ifremer de la station de Sète. Les intervalles de classement ont été déterminés à partir des concentrations de quatorze stations de prélèvements. Pour les stations T4 et T9, les concentrations ont été estimées. La moyenne des concentrations des stations adjacentes normalisées sur la fraction fine a été calculée pour chaque famille de contaminants. Ces concentrations ont ensuite été ramenées à la fraction totale. La représentation obtenue par la méthode de krigeage de la distribution spatiale de la contamination en HAP (parents et alkylés), PCB et DDT dans les sédiments de surface pour l'ensemble de l'étang est présentée dans la Figure 1.12.

Cette représentation donne un premier bilan de la contamination cartographiée dans les sédiments de surface de l'étang de Thau d'un niveau faible (en vert) à un niveau très fort (en rouge). Les zones les plus contaminées par les différents composés étudiés sont ainsi facilement visualisées. Les HAP parents et alkylés montrent une distribution très proche. La contamination élevée de l'étang par ces hydrocarbures s'étend de l'est jusqu'au centre, dans les Eaux Blanches, la crique de l'Angle et le long de la côte nord de la lagune. Comme il a été observé, la contamination par les PCB est en effet confinée à l'est de l'étang, avec une exception notable pour la crique de l'Angle. Toutefois, on note également que les intervalles de la contamination par les PCB sont larges. Enfin, deux zones de contamination forte par le DDT sont localisées, dans la partie est et au centre-ouest de la lagune. Ces résultats restent cependant préliminaires, avec une distribution ainsi que des intervalles de niveau peu précis. Un bilan

mieux défini de la répartition spatiale pourrait être obtenu en augmentant le nombre de prélèvements, mais cette démarche demanderait un investissement important pour une campagne d'échantillonnages et d'analyses.



ΣHAP₁₃ = FI + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + BbFl + BkF

ΣC-HAP = C1-FI/Py + C2-FI/Py + C1-Chr/Triph + C2-Chr/Triph + C1-BFI

ΣPCB₇ = CB28 + CB52 + CB101 + CB118 + CB138 + CB153 + CB180

ΣDDT = p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDe

Figure 1.12 – Représentation par le modèle de krigeage de la distribution spatiale de la contamination en HAP, PCB et DDT dans les sédiments de l'étang de Thau.

2.3. Estimation du dépôt annuel et des stocks de contaminants

Les sédiments marins jouent le rôle de puits et de sources pour les contaminants organiques hydrophobes. L'évaluation des stocks sédimentaires de contaminants fournit des renseignements nécessaires à la prévision et la modélisation de l'évolution de la contamination des écosystèmes marins. Une première estimation des stocks de HAP, PCB et DDT, dans la couche superficielle des sédiments de l'étang de Thau, a été réalisée. En s'appuyant sur les résultats de la détermination du taux de sédimentation (en utilisant l'isotope du plomb ^{210}Pb voir chapitre II) ainsi que de l'inventaire en contaminants dans les deux carottes sédimentaires (résultats présentés dans le chapitre II 2 de la thèse) nous avons également tenté une estimation du dépôt annuel en contaminants, ainsi qu'une première évaluation sommaire des stocks en contaminants enfouis dans les sédiments plus profonds de la lagune.

2.3.1. Méthode d'estimation des stocks

Le découpage de la surface des sédiments a été réalisé par la méthode d'extrapolation en polygones de Thiessen, dite également « méthode des plus proches voisins ». L'espace est découpé autour des points d'échantillonnage (points de base) de telle manière que, quel que soit le point à l'intérieur d'un polygone, le point d'échantillonnage le plus proche est celui du polygone. Cette méthode suppose que les espaces ainsi découpés sont relativement homogènes. On attribue à chaque polygone la valeur du point d'échantillonnage autour duquel il est construit. Les concentrations utilisées sont celles déterminées dans la fraction totale des seize sites. Dans un premier temps, l'estimation des stocks échangeables en contaminants dans les sédiments de surface a été faite dans les 3 premiers cm de sédiments. En effet, cette épaisseur de sédiments correspond à l'épaisseur moyenne d'une couche de mélange de sédiments dans l'étang de Thau (Schmidt *et al.*, 2007). Pour nos calculs, la concentration de surface a été considérée comme représentative de cette couche. Cette estimation (stock, exprimé en kg) est calculée selon la relation :

$$Stock = \sum_i Stock(i) = \sum_i C_{sed}^i \times \delta_{sed}^i \times (1 - \Phi_i) \times h \times surf(i)$$

où C_{sed}^i est la concentration en contaminants dans la fraction totale en kg.kg^{-1} p.s., δ_{sed}^i la densité du sédiment en kg.m^{-3} , Φ_i la porosité, h l'épaisseur de la couche considérée (0,03 m) et $surf(i)$ la surface du polygone en m^2 .

Par ailleurs, une estimation du stock de contaminants enfouis (au-delà de 3 cm) a été réalisée à partir de deux stations où des carottes sédimentaires ont été prélevées, dans les Eaux Blanches (T12) et dans le grand étang (T11). Il s'agit d'une estimation très rudimentaire où l'inventaire déterminé dans les sédiments de la carotte T11 a été extrapolé à l'ensemble du grand étang, comprenant également la crique de l'Angle et celui de la carotte T12 au petit étang (résultats des inventaires présentés dans le chapitre II de la thèse).

2.3.2. Méthode d'estimation du dépôt en contaminants

L'étude des flux sédimentaires des contaminants dans la lagune sera développée dans le chapitre II. Dans le présent paragraphe, une estimation du dépôt annuel en contaminants est exposée en admettant un taux de sédimentation moyen de $0,13 \text{ g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$ dans la lagune. Ainsi, le dépôt (en kg.a^{-1}) a été estimé pour l'ensemble de l'étang et calculé selon la relation :

$$\text{Dépôt} = \sum_i \text{Dépôt}(i) = \sum_i C_{sed}^i \times r \times \text{surf}(i)$$

où $\text{Dépôt}(i)$ est le dépôt (kg.a^{-1}) en contaminants pour le polygone i , C_{sed}^i la concentration en contaminants dans la fraction totale en kg.kg^{-1} p.s., r le taux de sédimentation moyen ($\text{kg.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) dans l'étang de Thau et $\text{surf}(i)$ la surface du polygone en m^2 . Le taux de sédimentation moyen a été calculé à partir des taux de sédimentation estimés d'après le modèle CFCS (*Constant Flux and Constant Sedimentation*, voir le chapitre II). Cette estimation est relativement grossière ; cependant elle fournit un ordre de grandeur du dépôt en contaminants dans la lagune.

2.3.3. Stocks et dépôt en HAP, PCB et DDT dans les sédiments de l'étang de Thau

Les stocks et le dépôt en PCB, DDT et HAP sont présentés pour l'ensemble de l'étang et pour la partie la plus contaminée, dite du petit étang (ou Eaux Blanches). Pour les HAP, l'estimation des stocks est présentée pour trois groupes de HAP, la somme des HAP parents, celle de leurs homologues alkylés et celle des hétérocycles soufrés (Tableau 1.5).

Tableau 1.5 – Estimations des stocks en HAP dans les sédiments de l'étang de Thau.

	HAP	Stock sédiment de surface (kg)	Dépôt (kg.a^{-1})	Stock enfoui (kg)
Etang de Thau	Σ HAP	2 238	231	69 121
	Σ C-HAP	1 475	151	27 531
	Σ SHAP	128	14	3 703
Eaux Blanches	Σ HAP	518	63	25 165
	Σ C-HAP	279	34	9 204
	Σ SHAP	39	4,75	1 363

Σ HAP₁₅ = An + Ph + Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + Bb/Fl + BkFl

Σ C-HAP = C1-Ph/An + C2-Ph/An + C3-Ph/An + C1-Fl/Py + C2-Fl/Py + C1-Chr/Triph + C2-Chr/Triph + C1-BFl

Σ SHAP = DBT + C-DBT + BNT + C-BNT + C1-DBT + C2-DBT + C3-DBT + C1-BNT

La quantité de HAP dans les sédiments de surface est supérieure à 2 tonnes pour les parents HAP, dont plus de 20 % accumulée dans les Eaux Blanches. La quantité enfouie de HAP parents et alkylés serait proche de 100 tonnes, dont 34 tonnes dans les Eaux Blanches. Le dépôt annuel est de 231 kg.a^{-1} pour l'ensemble de l'étang (environ 60 km^2). Ce dépôt est proche de celui estimé par Tolosa *et al.* (1996) pour le pro-delta de l'Ebre, 300 kg.a^{-1} pour une surface de 700 km^2 . Le stock de HAP enfouis (somme

des HAP parents) serait équivalent au dépôt annuel des HAP en Méditerranée N-O (60 t.a^{-1}) pour une surface de $280\,552 \text{ km}^2$ (Tolosa *et al.*, 1996).

L'estimation des stocks des PCB pour la somme des vingt-six PCB et celle des sept PCB congénères est présentée Tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Estimations des stocks de PCB dans les sédiments de l'étang de Thau.

Les PCB sont présentés par la somme totale des PCB et entre parenthèses la somme des sept PCB.

	Stock sédiments de surface (kg)	Dépôt (kg.a ⁻¹)	Stock enfoui (kg)
Étang de Thau	5,80 (4,47)	0,67 (0,51)	77 (51)
Eaux Blanches	2,59 (1,96)	0,31(0,24)	42 (28)

D'après l'estimation, le stock total de PCB dans les sédiments de surface serait de 5,80 kg et de 77 kg pour les PCB enfouis, dont 45 % dans les Eaux Blanches. Le dépôt annuel serait d'environ de $0,67 \text{ kg.a}^{-1}$ pour l'ensemble de la lagune.

Enfin, l'estimation des stocks et du dépôt en DDT est présentée (Tableau 1.7).

Tableau 1.7 – Estimations des stocks de Σ DDT (*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD) dans les sédiments de l'étang de Thau.

	Stock sédiments de surface (kg)	Dépôt (kg.a ⁻¹)	Stock enfoui (kg)
Étang de Thau	3,85	0,41	49
Eaux Blanches	0,566	0,069	11

D'après les calculs, la quantité de DDT dans les sédiments de surface serait de 3,85 kg et de 49 kg dans les sédiments enfouis. Le flux pour l'ensemble de l'étang est de $0,41 \text{ kg.a}^{-1}$.

Les dépôts annuels en HAP, PCB et DDT dans l'étang de Thau et le petit étang ont été comparés aux dépôts estimés dans le golfe du Lion par Tolosa *et al.* (1995 et 1996) et en mer Baltique (seulement pour les PCB : Mackenzie *et al.*, 2004) (Figure 1.13).

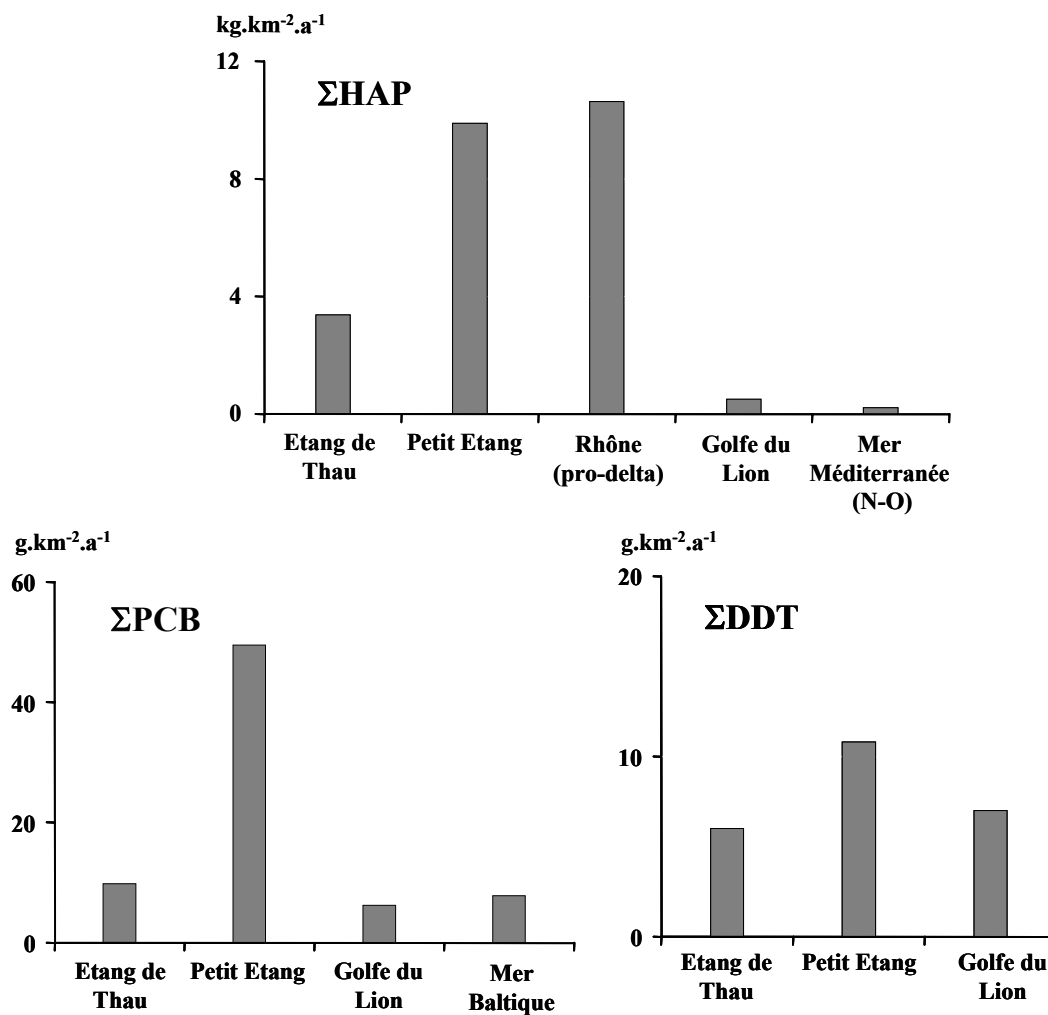


Figure 1.13 – Flux en contaminants HAP, PCB et DDT.

Le flux en HAP pour l'ensemble de l'étang ($3,37 \text{ kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) est plus de six fois supérieur à celui déterminé dans le golfe du Lion et en Méditerranée N-O. Dans le petit étang, on observe un flux de $9,90 \text{ kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) comparable au pro-delta du Rhône. Ce dépôt en HAP peut être considéré comme très élevé. Pour les PCB et le DDT, le dépôt dans l'étang de Thau ($9,8 \text{ g.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$) est légèrement supérieur à celui estimé dans le golfe du Lion et la mer Baltique ($6,2$ et $7,8 \text{ g.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$). Pour les PCB le flux dans le petit étang est cinq fois plus important, que dans l'ensemble de l'étang. Néanmoins, il reste nettement inférieur au flux du pro-delta du Rhône, $750 \text{ g.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$.

Bilan des stocks en HAP dans l'étang de Thau

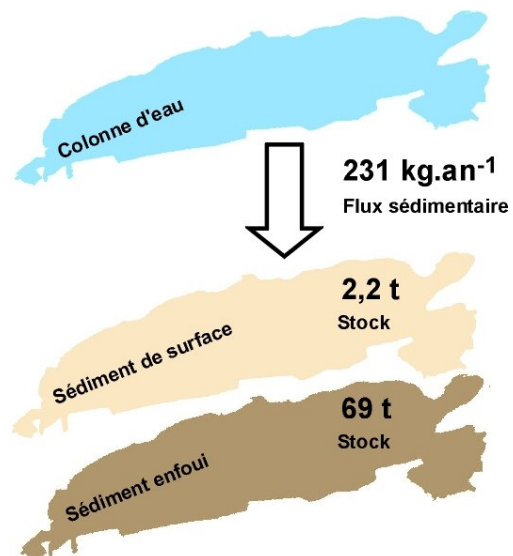


Figure 1.14 – Bilan des stocks et du flux des HAP (ΣHAP_{15}) estimés dans les sédiments de l'étang de Thau.

Bilan des stocks en PCB dans l'étang de Thau

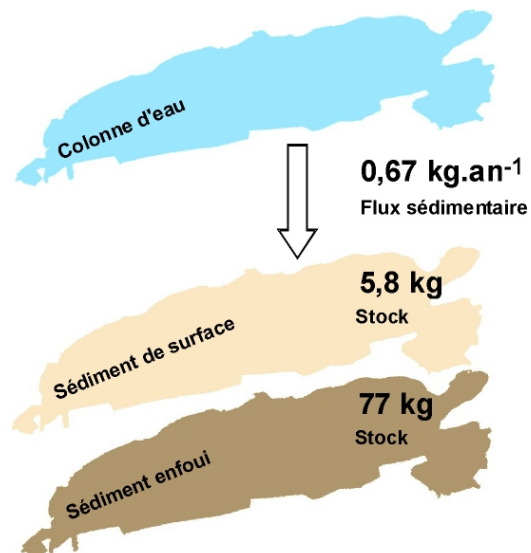


Figure 1.15 – Bilan des stocks et du flux des PCB (ΣPCB_{26}) estimés dans les sédiments de l'étang de Thau.

Conclusion

L'étude de la contamination par les HAP indique des niveaux très élevés pour l'ensemble de l'étang, avec, pour les stations localisées à l'extrême est de la lagune (Eaux Blanches et crique de l'Angle), des concentrations similaires à celles déterminées dans les sites méditerranéens les plus anthropisés. Les concentrations tendent à diminuer jusqu'au centre puis restent stables, avec une distribution qui apparaît relativement bien corrélée (dans la fraction fine) avec le CO. Les concentrations déterminées dans le sédiment sont supérieures à celles des MES, en particulier pour les stations les plus contaminées, ce qui semble indiquer une origine relativement ancienne des HAP. Les proportions des composés individuels sont très homogènes, majoritairement représentés par des HAP parents de plus de quatre cycles, indiquant une origine due à la combustion. Leurs sources principales sont les activités urbaines et industrielles localisées dans la partie est, autour du petit étang, les apports du bassin versant. La Figure 1.14 présente le bilan de la contamination par les HAP dans l'étang de Thau établi à partir des données acquises dans cette étude. La quantité de HAP ($\sum\text{HAP}_{15}$) dans les sédiments de surface (fraction échangeable) a été estimée à 2,2 tonnes, avec un dépôt annuel équivalent à celui du pro-delta de l'Ebre. L'estimation grossière du stock de HAP enfouis est nettement plus forte, d'environ trente fois.

Le niveau de contamination par les PCB est également élevé, mais leur distribution est très hétérogène, avec une contamination essentiellement confinée dans l'étang de Eaux Blanches. Comme pour les HAP, le niveau extrême est comparable aux sites les plus anthropisés de la Méditerranée. De plus, les concentrations sont en général plus élevées que dans les MES, en particulier pour la station des Eaux Blanches (T12), indiquant vraisemblablement une origine ancienne des PCB. Le bilan de la contamination est présenté estimé à partir des données acquises dans cette étude dans la Figure 1.15. La quantité de PCB ($\sum\text{PCB}_{26}$) dans les sédiments superficiels est estimée à 5,8 kg, pour un flux de 0,67 kg.a⁻¹. Quant au stock des PCB dans les sédiments consolidés, il est grossièrement estimé à 77 kg.

La contamination par les pesticides organochlorés est essentiellement représentée par le DDT. Le niveau est également élevé, mais la distribution est très différente de celle des HAP et des PCB, avec des niveaux plus élevés près des berges pour l'ensemble de l'étang. Leur distribution apparaît relativement bien corrélée, dans la fraction fine, avec le CO. Par ailleurs, la contamination des MES apparaît plus forte pour certaines stations, en particulier l'embouchure de la Vène. Ces résultats montrent que, malgré son interdiction depuis presque 30 ans, les apports restent importants.

Chapitre II

Historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau

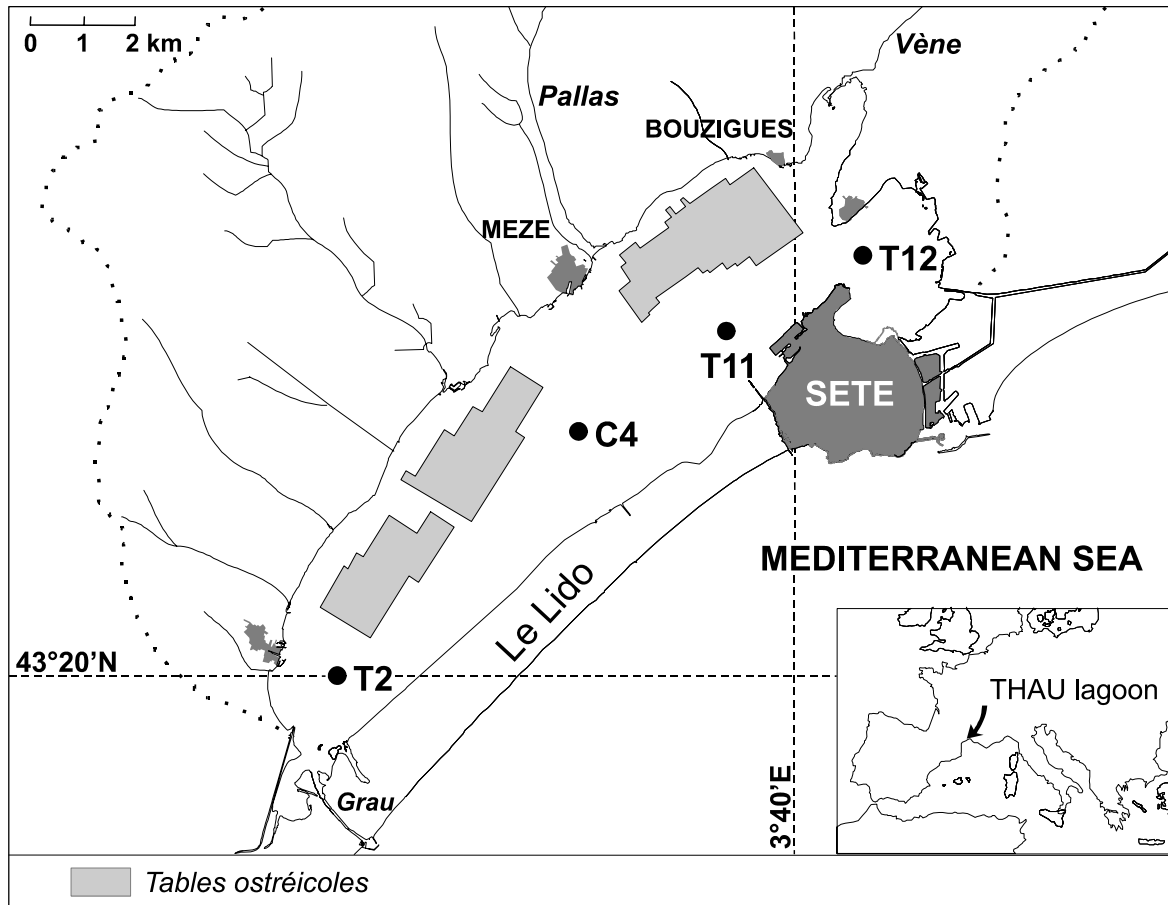


Figure 2.1 – Situation géographique des stations de prélèvement des carottes sédimentaires dans l'étang de Thau.

Introduction

L'étude des sédiments récents a mis en évidence leur contamination forte par les HAP, le DDT et, plus localement, les PCB. Au cours du développement urbain et industriel depuis plus d'un siècle, la contamination a connu une évolution, de par ses sources et la quantité d'émission. Cette seconde partie du présent mémoire a pour but d'examiner l'historique des 150 dernières années environ de la contamination dans l'étang de Thau à partir de l'étude de carottes sédimentaires. Il apparaît que l'évolution de la contamination observée dans l'étang de Thau par des contaminants organiques est comparable aux changements observés dans d'autres sites en Europe et dans le monde. Ainsi, nous allons voir que la présente étude apporte des renseignements pouvant être également assimilés à des changements de la contamination de l'environnement par des contaminants organiques persistants à l'échelle nationale.

Quatre stations ont été sélectionnées, une à l'est, dans l'étang dit des Eaux Blanches (T12), et trois dans le grand étang, à proximité de la ville de Sète (T11), au centre (C4) et à l'ouest (T2) (Figure 2.1). Les premiers prélèvements de carottes, réalisés en 2004, ont été effectués par des plongeurs à l'aide de tubes en Téflon. Les prélèvements suivants, réalisés en 2005, ont été effectués à l'aide d'un carottier (Gemax), dans des tubes en Inox permettant l'échantillonnage de carottes sédimentaires plus profondes, d'environ 70 cm. La détermination des contaminants organiques, HAP, PCB et pesticides organochlorés (DDT), a été réalisée sur deux carottes en T11 (2004 et 2005), une en T12 (2004) et une en C4 (2004). Sur les mêmes prélèvements, un examen des paramètres auxiliaires classiques (granulométrie, porosité, densité et matière organique) a été mené et a permis une caractérisation de la nature du sédiment et de son évolution le long de chaque colonne sédimentaire. Sur les carottes sédimentaires prélevées en T11, T12 et C4 (2004 et 2005), l'inventaire des isotopes ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^{234}Th et ^7Be a été fait, permettant une étude géochronologique et la datation des couches sédimentaires les mieux préservées. Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec le docteur S. Schmidt de l'université Bordeaux I, UMR CNRS 5805 EPOC (environnements et paléoenvironnements océaniques). L'examen des profils des contaminants à partir des sédiments datés ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) a permis de reconstituer l'historique de la contamination et de quantifier les tendances dans les sédiments de l'étang de Thau. La dynamique de la contamination a également été appréciée, grâce à la quantification des flux en composés anthropiques. L'inventaire en contaminants dans les carottes sédimentaires a apporté les données pour la quantification de leurs stocks dans les sédiments de l'étang. Enfin, nous nous sommes également intéressés à l'identification des diverses sources des contaminants (principalement des HAP) dans les carottes sédimentaires et à leur éventuelle évolution dans le temps.

Cette présentation commence par un aperçu de l'évolution du tissu urbain et des activités industrielles autour de l'étang de Thau depuis le XIX^e siècle, période à partir de laquelle la démographie et les activités humaines se sont développées.

1. Aperçu de l'évolution de l'occupation des sols du bassin versant depuis 1800

Le site de l'étang de Thau est soumis à diverses activités humaines susceptibles d'influencer le fonctionnement de l'étang. Plusieurs études ont permis d'obtenir une bonne connaissance historique de l'étang de Thau (Fauvel, 1985 et 1986 ; La Jeunesse, 2001).

Actuellement, la ville de Sète, la plus peuplée du bassin versant, compte près de 40 000 habitants, soit 35 % de la population d'après le recensement de 1999 effectué par l'Institut national de la statistique et des études économiques (INSEE, 2004). A la fin du XIX^e siècle, selon le recensement de 1881, la ville était déjà densément peuplée, avec un nombre d'habitants proche de celui d'aujourd'hui, soit plus de 45 % de la population du bassin versant. Depuis, ce nombre a très peu fluctué. Seules quelques communes voisines croissent comme, Frontignan, Balaruc-le-Vieux et Balaruc-les-Bains, dont le nombre d'habitants a doublé ou triplé. D'une façon générale, l'évolution démographique du bassin versant de l'étang de Thau est modeste, avec une population permanente qui passe d'environ 78 000 à 112 000 habitants (recensements de 1881 et 1999) (INSEE, 2004). Cependant, ce nombre fluctue en cours d'année. En effet, au cours du XX^e siècle, l'étang de Thau devient une destination touristique. Ainsi, en période estivale, la population augmente de 1,4 fois par rapport à la population permanente (La Jeunesse, 2001 ; INSEE, 2004).

Le développement industriel est apparu à la fin des années 1860. Les premières activités industrielles sont très anciennes, localisées autour de Sète et de Frontignan (Bureau de recherches géologiques et minières : BRGM). Il s'agissait d'usines de distillation de houille produisant du combustible gazeux, utilisé pour l'éclairage des villes et l'alimentation en énergie des toutes premières industries (fonderies). Après 1900, diverses activités se sont développées, toujours à l'est, dans les secteurs de Sète, de Frontignan et de Balaruc-le-Vieux, en particulier des industries chimiques (usines d'engrais, cimenteries et raffineries d'huile). On dénombre également des raffineries de pétrole à partir des années 1950. Des rejets d'hydrocarbures issus de ces raffineries ont été rapportés en particulier entre 1959 et 1964 (Fauvel, 1986). Les rejets urbains et industriels non traités se font directement dans l'étang et dans les canaux de Sète jusqu'en 1970, date à partir de laquelle les premières stations d'épurations sont mises en service (Fauvel, 1986). Depuis 1986, les rejets industriels sont soit déviés vers la mer soit recyclés (La Jeunesse, 2001). Les effluents des communes situées à l'est (Balaruc-les-Bains et Balaruc-le-Vieux) sont regroupés avec ceux de Sète et rejetés en mer après traitement (La Jeunesse, 2001). Dans le cas des autres stations, les rejets des effluents traités se font dans l'étang et les rivières du bassin versant. Ces stations peuvent s'avérer être des sources importantes en éléments majeurs, en matière organique et éventuellement en contaminants. Une étude d'impact des rejets de la station de lagunage (matière organique particulaire ou dissoute) sur la lagune a été faite au niveau de la station de Mèze par Bondon *et al.* (1998). D'après cette étude, les rejets restent très localisés, sur un rayon de 200 m autour de l'exutoire.

Le couvert végétal et l'occupation des sols ont également évolué au cours du temps. D'après une carte datant d'avant 1850, les sols, encore peu exploités, étaient essentiellement constitués de forêts et d'une végétation de type garrigue ainsi que de quelques vignes. Progressivement, les forêts ont été remplacées par des cultures, principalement viticoles, lesquelles couvrent actuellement 40 % de la surface du bassin versant. Les autres cultures sont des vergers et du blé. Autour de l'étang, on note la présence de nombreux marais, dont un certain nombre a été transformé en marais salants. Ces zones humides littorales, spécifiques à la région méditerranéenne, sont situées tout autour de l'étang, en particulier le long du lido et à l'embouchure de la Vène. Ces lieux sont propices à la prolifération des moustiques, vecteurs de maladies, et font l'objet de campagnes de démoustication (EID Méditerranée : Entente interdépartementale pour la démoustication du littoral méditerranéen).

Le bassin versant de l'étang de Thau est actuellement sillonné par un complexe routier et autoroutier local dense : y passent l'autoroute A9 et des routes secondaires, notamment plusieurs nationales (N300, N112, N113) et des routes départementales. L'A9 est l'axe principal, la portion qui longe l'étang apparaissant sur les cartes à partir de 1978. En 10 ans, la fréquentation routière moyenne sur l'A9 a doublé, avec plus de 61 800 véhicules par jour enregistrés en 2003. En période estivale, cette fréquentation augmente de plus de 30 000 véhicules par jour (Monna 1996 ; données de la Direction départementale de l'équipement : DDE). Les axes secondaires sont plus anciens : d'après les cartes d'époque, certaines routes autour de l'étang de Thau sont antérieures à 1905. La fréquentation des axes secondaires a peu évolué entre 2001 et 2005. Elle est de l'ordre de 10 000 à 20 000 véhicules par jour selon l'axe. Mais on observe une différence entre la moyenne annuelle et la moyenne estivale, laquelle peut être double sur certains axes.

L'exploitation des ressources naturelles de l'étang et le développement de l'élevage conchylicole ont été décrit par Fauvel (1985 et 1986). L'évolution détaillée de l'exploitation ostréicole est rapportée dans la partie bibliographique de cette thèse. On retiendra ici que l'exploitation ostréicole est une activité majeure dans l'étang de Thau, et qu'elle génère une quantité importante de matière organique. L'exploitation intensive a commencé en 1925 et s'est développée en plusieurs étapes. De 1925 à 1945, peu de tables sont exploitées et l'activité reste modeste. Celle-ci est essentiellement localisée à l'est, entre Bouzigues et Mèze. Après la seconde guerre mondiale, l'activité s'intensifie très rapidement jusqu'en 1960, date du début du remembrement. Pendant environ 10 ans, l'activité cesse de se développer, puis de 1970 à aujourd'hui, elle s'accroît de nouveau. La production totale d'huîtres et de moules passe de 5 000 à plus de 12 000 tonnes entre 1975 et 1980. L'étang de Thau est actuellement le plus grand site de production d'huîtres et de moules en Méditerranée avec une production de près de 15 000 tonnes d'huîtres et de 4000 tonnes de moules par an (Dupuy *et al.*, 2000 ; Gangnery *et al.*, 2001). Selon les mêmes auteurs la biomasse générée par cette activité est importante et fluctue en cours d'année. Pour la période allant d'avril 2000 à d'octobre 2002, la biomasse d'huîtres passe de 7 500 à 19 000 tonnes.

2. Caractérisation de la colonne sédimentaire

L'analyse des paramètres auxiliaires permet un examen des conditions de dépôt des sédiments et de leurs éventuelles variations au cours du temps dans l'étang de Thau. L'étude stratigraphique renseigne sur les variations de la composition des sédiments le long de la colonne sédimentaire. Ces variations confèrent aux sédiments des propriétés différentes, et elles peuvent ainsi influencer sur le comportement biogéochimique des contaminants organiques (ce dernier point est surtout pris en compte dans le chapitre III de la thèse). Dans le présent paragraphe, plusieurs paramètres physicochimiques ont été étudiés. Tout d'abord, ont été examinés les paramètres physiques : granulométrie, densité et porosité du sédiment. Les différentes fractions granulométriques dans la colonne sédimentaire ont été déterminées. La détermination de la porosité est une composante essentielle dans la compréhension du tassement des sédiments et est indispensable pour l'estimation du taux de sédimentation et des flux en contaminants. Par ailleurs, les teneurs en carbone organique, et en autres constituants élémentaires (H, N, S et suie), de la matière organique ont été déterminées. Ces paramètres ont permis d'examiner sommairement des apports d'origine biogène ou terrigène et anthropique (suie) de la matière organique dans les sédiments de l'étang de Thau.

2.1. Granulométrie, densité et porosité

L'analyse granulométrique a été menée sur les trois carottes sédimentaires prélevées en 2004 en T11, T12 et C4. Les analyses réalisées par diffraction laser de 0 à 2000 μm (cf. annexe 1) ont permis de déterminer des fractions en pourcentage volume/volume, respectivement, 0-63, 63-125, 125-250, 250-500, 500-1000 et 1000-2000 μm . On admet couramment que les contaminants ont une forte affinité pour la fraction la plus fine ($< 63 \mu\text{m}$) (Karichoff *et al.*, 1979). Cette fraction détermine des argiles et des limons dans les sédiments (DiToro, 2001). Les variations granulométriques le long des carottes sédimentaires sont représentées par les pourcentages en particules fines ($< 63 \mu\text{m}$) (Figure 2.2). On observe dans les trois carottes T11, T12 et C4 une fraction relativement forte des sédiments fins, la moyenne étant respectivement de 71, 78 et 79 %. La variation de la composition granulométrique est faible le long de la colonne sédimentaire pour ces trois stations, avec des écarts types respectifs de 7, 5 et 10 %.

Péna et Picot (1991) ont caractérisé la composition granulométrique sédimentaire dans les sédiments de surface de l'étang de Thau. Nos résultats concordent avec la carte établie par ces auteurs. D'après Péna et Picot (1991), la carte granulométrique obtenue à partir de leur étude est en accord, par superposition, avec celle des tensions de fond établie par le modèle de Millet (1989), qui caractérise les zones potentielles de remise en suspension ou de dépôt. Il apparaît que les zones de fortes teneurs en particules fines correspondent à la localisation des zones de piégeage dans la lagune. La faible variation de la composition granulométrique le long de nos profils dans les trois carottes indique probablement un

régime sédimentaire relativement stable au cours du temps. Ces résultats montrent également une composition des sédiments homogènes sur les sites étudiés.

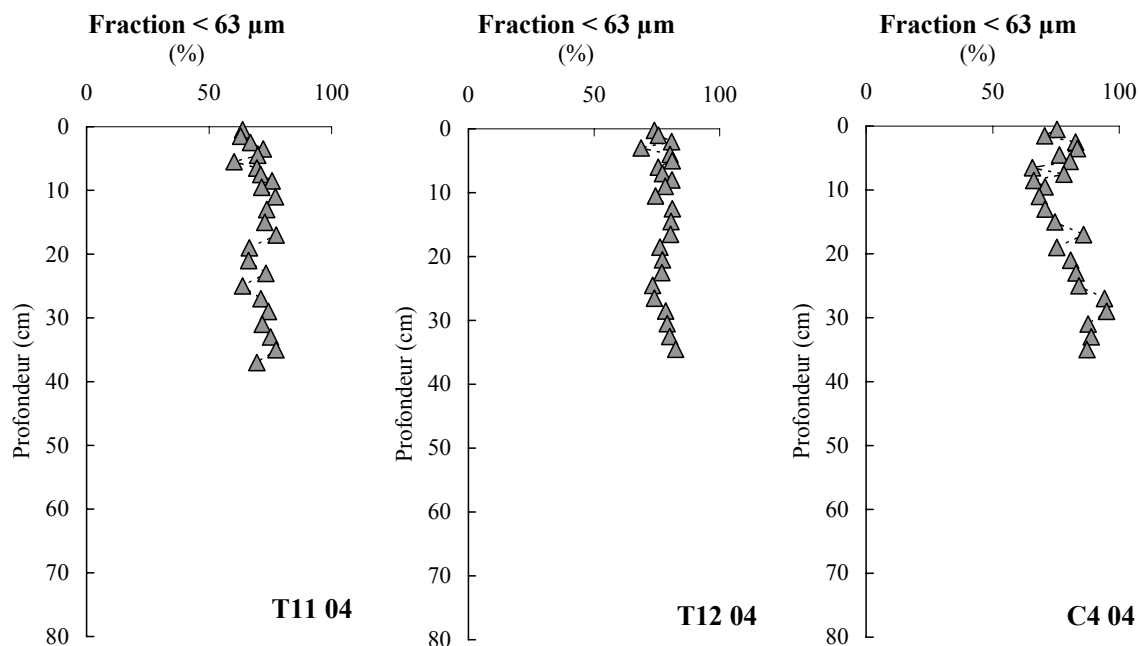


Figure 2.2 – Profils en fonction de la profondeur de la teneur en particules fines (< 63 μm) dans les sédiments des trois carottes T11, T12 et C4 (2004).

La densité des sédiments a été déterminée dans les prélèvements effectués en 2004, sur cinq niveaux de la carotte T12 et seulement dans les sédiments de surface pour T11 et C4. Nous nous en sommes servis pour le calcul de la porosité. Le long de la carotte T12, la densité varie peu, entre 2,50 et 2,42 g cm^{-3} avec une valeur moyenne de 2,46 g cm^{-3} . La densité des sédiments en C4 (2,48 g cm^{-3}) est proche de la valeur moyenne déterminée en T12. En T11, la densité (2,16 g cm^{-3}) est plus faible que celles des deux autres sites. Selon plusieurs études, il a été observé que la fraction de plus faible densité est plus riche en matière organique (Rockne *et al.*, 2002 ; Ahrens et Depree 2004). La densité plus faible observée en T11 pourrait s'expliquer par la richesse plus importante en matière organique dans les sédiments de surface de cette station.

Pour la détermination de la porosité dans les carottes sédimentaires, on utilise la valeur de la densité de l'eau (1 g.cm^{-3}), et celle du sédiment, qui est la valeur moyenne de la densité déterminée sur plusieurs niveaux de la carotte T12 (2,46 g.cm^{-3}). Les profils de la porosité en fonction de la profondeur des cinq carottes étudiées sont présentés dans la Figure 2.3.

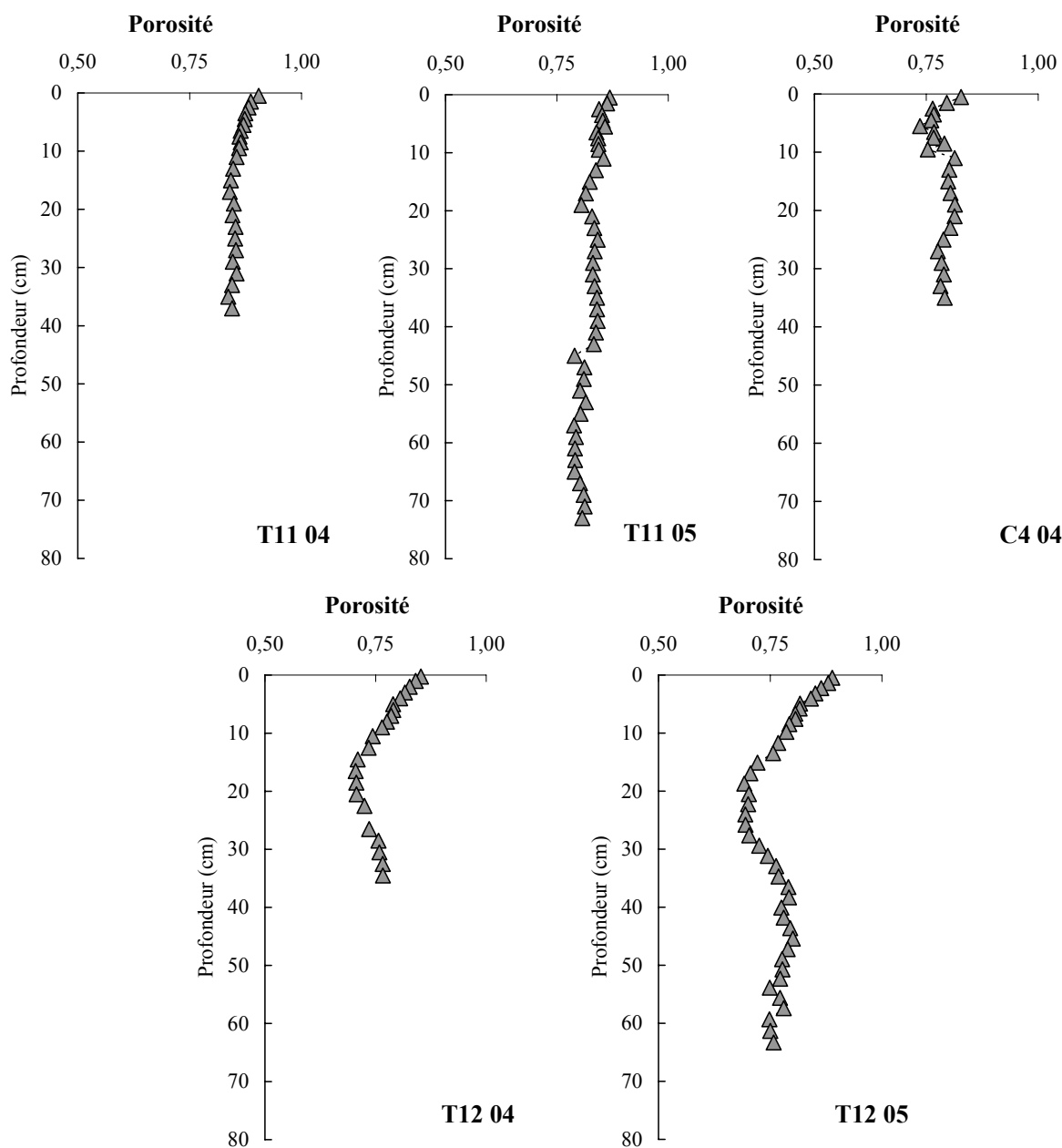


Figure 2.3 – Profils en fonction de la profondeur de la porosité des sédiments dans les cinq carottes T11, T12 (2004 et 2005) et C4 (2004).

La porosité est de 0,83 à 0,90 en surface : ces valeurs sont proches de celles obtenues par Souchu *et al.* (1998), qui sont de 0,80 et 0,95. Pour chacune des carottes T11 et T12, les résultats sont similaires entre les prélèvements de 2004 et ceux de 2005. Les profils sont cependant différents selon les carottes sédimentaires. En T11, la porosité est plus forte et reste relativement constante le long de la colonne sédimentaire. L'absence de variation significative tend à montrer qu'il s'agit de dépôts sédimentaires rapidement consolidés. Pour la carotte T12, on trouve un profil atypique, avec une augmentation d'environ 10 % de la quantité d'eau dans les couches plus profondes. Par ailleurs, on observe en T12 une nette diminution de la porosité entre la surface (0,85) et 16 cm de profondeur (0,70). Dans les

couches plus profondes (à partir de 30 à 35 cm), la porosité reste relativement constante. En C4, le profil est représenté seulement sur la carotte de 2004. La porosité diminue dans les 5 premiers cm, puis augmente dans les 5 cm suivant où les valeurs deviennent similaires à celle de la surface et restent constantes. La diminution de la porosité dans les premières couches de la colonne sédimentaire est associée au tassement de sédiment. On constate ainsi les variations des profils de la porosité d'une station à une autre. Cela impliquerait une dynamique sédimentaire variée sur ces sites de l'étang. Ce constat incite également à prendre en compte la porosité dans les calculs des taux de sédimentation (cf. paragraphe 3.2).

2.2. Caractérisation de la matière organique sédimentaire (C, H, N, S, carbone suie)

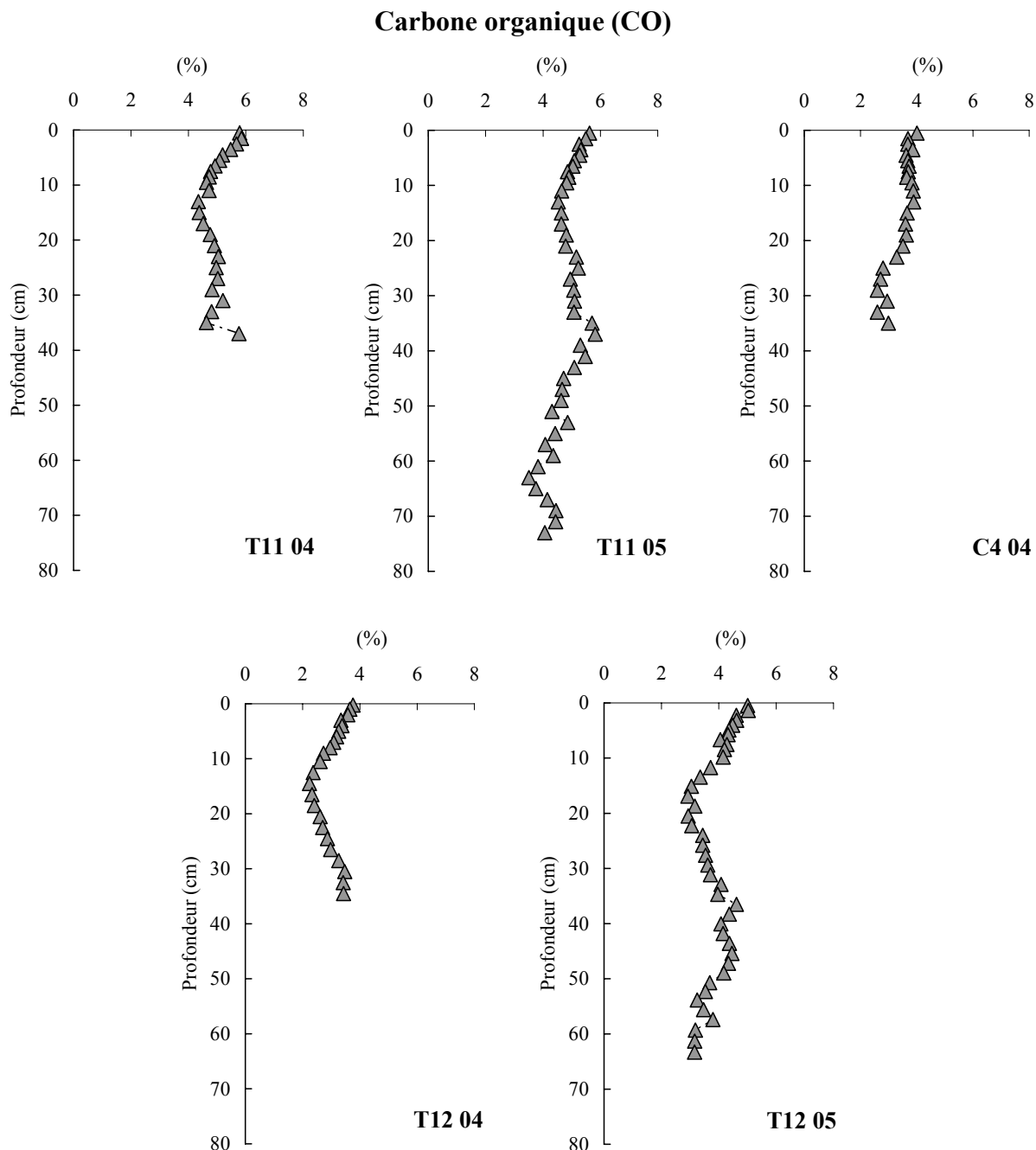
La présente étude est un examen de la composition élémentaire de la matière organique sédimentaire, considérée ici en tant que paramètre auxiliaire. De ce fait, cette étude n'a pas pour but une analyse approfondie de l'origine et de l'évolution de la matière organique dans les carottes sédimentaires. Des études menées dans le cadre du récent projet « Microbent » détaillent les processus de transformation, liés à la diagenèse précoce, de la matière organique sédimentaire dans l'étang de Thau (voir le numéro spécial *Estuarine Coastal Shelf Science*, 2007 ; Rabouille *et al.*, 2007).

Nous présentons ici les profils en éléments C, H, N, S obtenus dans les carottes sédimentaires de l'étang de Thau (pour la méthode voir l'annexe 1). La composition élémentaire complète en carbone organique, azote, hydrogène et soufre, rarement détaillée dans la littérature scientifique, apporte des renseignements concernant l'origine et éventuellement la transformation de la matière organique sédimentaire. Par ailleurs, le carbone organique de la suie (appelée aussi « carbone suie » ou, en anglais, « *black carbon* ») a été également déterminé dans nos carottes. C'est une fraction réfractaire de la matière organique, pouvant être considérée comme anthropique car issue des processus de combustion, et dont les capacités de sorption se révèlent très fortes (Gustafsson *et al.*, 1997). Sa présence nous intéressera dans l'étude des interactions des contaminants organiques hydrophobes avec la matière organique conduite dans le chapitre III. La teneur en carbone suie dans nos échantillons a été déterminée selon la méthode CTO-375 (Gustafsson *et al.*, 2001) à l'université de Stockholm (pour la méthode voir l'annexe 1). La sorption des contaminants étudiés (PCB, HAP) par cette fraction a été prise en compte dans le modèle d'estimation de la disponibilité des contaminants (K_d) établi par Gustafsson *et al.* (1997) et amélioré par Accardi-Dey et Gschwend (2002). Ce modèle est présenté et a été utilisé dans le chapitre III (cf. paragraphe 3.3.3.).

2.2.1. Teneur en carbone organique total dans les sédiments

La Figure 2.4 présente les profils en carbone organique (CO) dans les sédiments des cinq carottes sédimentaires. D'une façon générale, les pourcentages en carbone organique sont élevés, avec des

moyennes comprises entre 3,3 et 5,2 % pour les 10 premiers cm. Les concentrations en carbone organique sont comprises entre 3,5 et 5,8 % en T11, 2,2 et 5,3 % en T12 et 2,6 et 4 % en C4. Les résultats sont reproductibles pour une même station, à l'exception des 10 premiers cm de T12, où les concentrations sont plus élevées d'environ 1 % en 2005 par rapport à la carotte de 2004.



Dans les sédiments de surface, les teneurs en CO sont plus élevées en T11, où elles sont supérieures à 4 %. En comparaison, dans les sédiments de surface du golfe du Lion, les teneurs en CO sont nettement plus faibles : entre 0,91 et 0,24 % en zone côtière et entre 1,1 et 2,05 % au niveau du pro-delta du Rhône

(Tesi *et al.*, 2007). L'évolution des profils dans les carottes sédimentaires semble similaire en T11 et T12. On y distingue trois grandes tendances : dans les 15 à 20 premiers cm la concentration diminue d'environ 2 % dans les deux carottes ; en dessous, les teneurs augmentent ; puis à partir de 30 à 35 cm elles diminuent lentement de nouveau. Péna (1989) a déterminé des concentrations en CO sur quelques niveaux d'une carotte sédimentaire prélevée dans l'étang des Eaux Blanches. Cet auteur observe également une diminution dans les 10 premiers cm puis, dans les horizons plus profonds (40 cm), des concentrations supérieures ou égales aux concentrations déterminées en surface.

Le profil en C4 (2004) est différent de celui des autres carottes sédimentaires. Les valeurs restent constantes dans les 10 premiers cm, elles diminuent entre 10 et 30 cm puis tendent à être constantes. Des résultats similaires ont été observés lors des études Microbent sur ce site (Anschutz *et al.*, 2007 ; Mesnage *et al.*, 2007).

Les observations mettent en évidence un enrichissement du compartiment sédimentaire récent en matière organique dans l'étang de Thau. En effet, une augmentation systématique des teneurs en CO est trouvée dans les couches des sédiments plus récents (sur les 15 premiers cm, qui représentent environ 40 ans d'accumulation de sédiments). Cet enrichissement en matière organique pourrait être lié à la croissance de l'exploitation ostréicole dans l'étang pendant les dernières décennies. Cependant, l'influence de l'activité conchylicole n'explique pas à elle seule le pourcentage relativement fort en carbone organique dans les sédiments plus anciens. Il semble donc que l'étang de Thau soit naturellement riche en matière organique, avec des niveaux en CO systématiquement supérieurs à 2 %. Selon les résultats de la carotte T11 le flux de carbone organique est en moyenne de $65 \text{ g.m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ avec un écart type inférieur à 8 %. Pour T12 (2005) le flux moyen est de $40 \text{ g.m}^{-2} \text{ an}^{-1}$ avec un écart type de 13 %.

2.2.2. Teneur en azote, en hydrogène et en suie des sédiments

Les autres constituants de la matière organique, l'azote et l'hydrogène, ont été examinés sur les cinq carottes sédimentaires, et leurs profils sont présentés dans la Figure 2.5. La moyenne des concentrations dans les sédiments des deux carottes prélevées en 2005 sont pour l'azote de $0,56 \pm 0,13$ % en T11 et de $0,40 \pm 0,13$ % en T12.

Les profils des concentrations en azote et en hydrogène montrent des variations proches de celles du CO, ce qui indique surtout l'origine organique de ces éléments dans les carottes sédimentaires. En effet, la détermination de l'azote par la combustion éclair, effectuée à l'aide de l'analyseur CHNS, peut être influencée par la présence de l'azote inorganique dans les sédiments. L'examen plus détaillé de la composition de la matière organique est effectuée dans le paragraphe suivant.

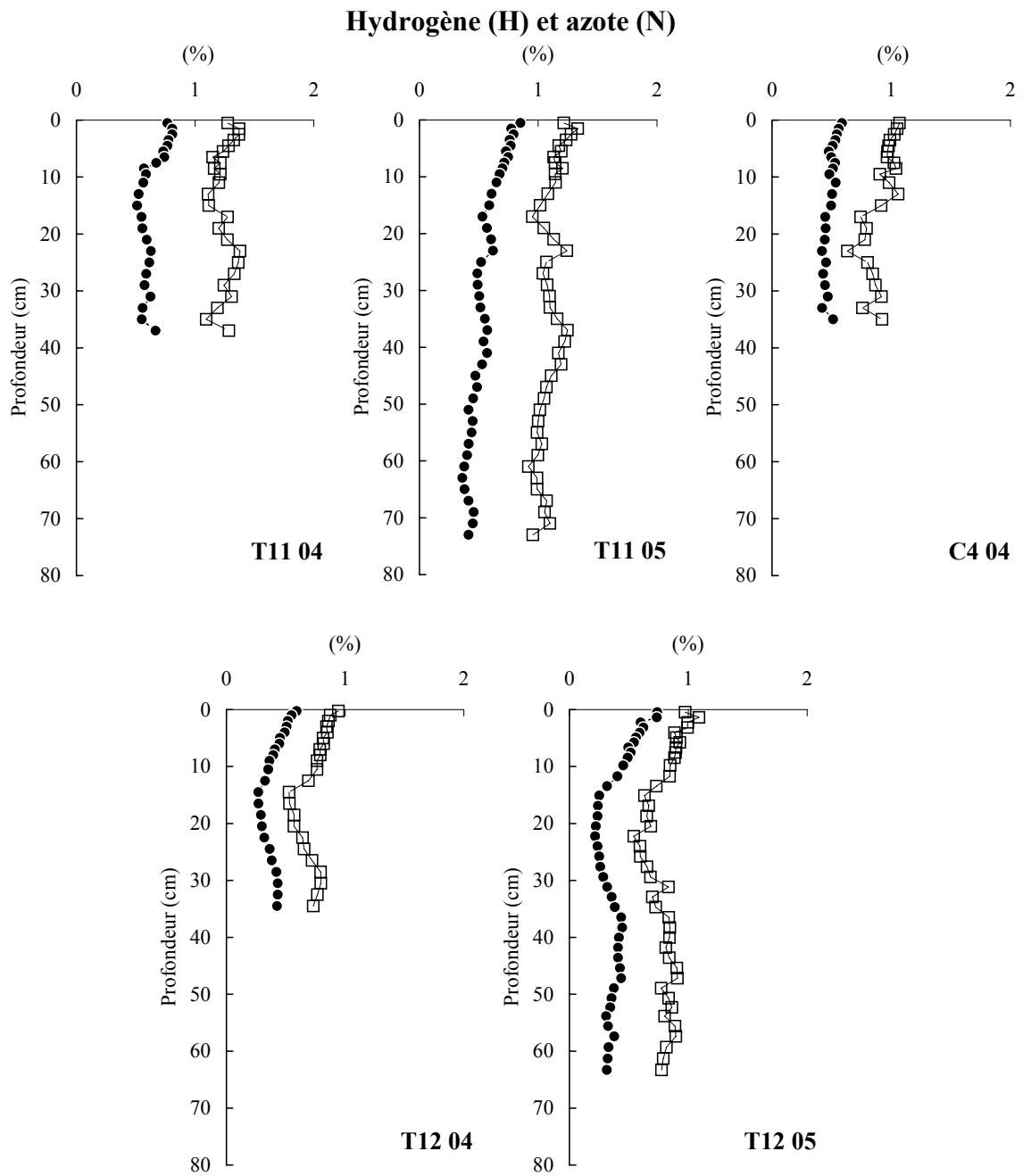


Figure 2.5 – Profils en fonction de la profondeur de l'azote (N) (●) et de l'hydrogène (H) (□) dans les sédiments des cinq carottes T11, T12 (2004 et 2005) et C4 (2004).

Le pourcentage en carbone suie a été déterminé dans les sédiments de la carotte T11 et sur quelques niveaux de la carotte T12 prélevée en 2005 (Figure 2.6).

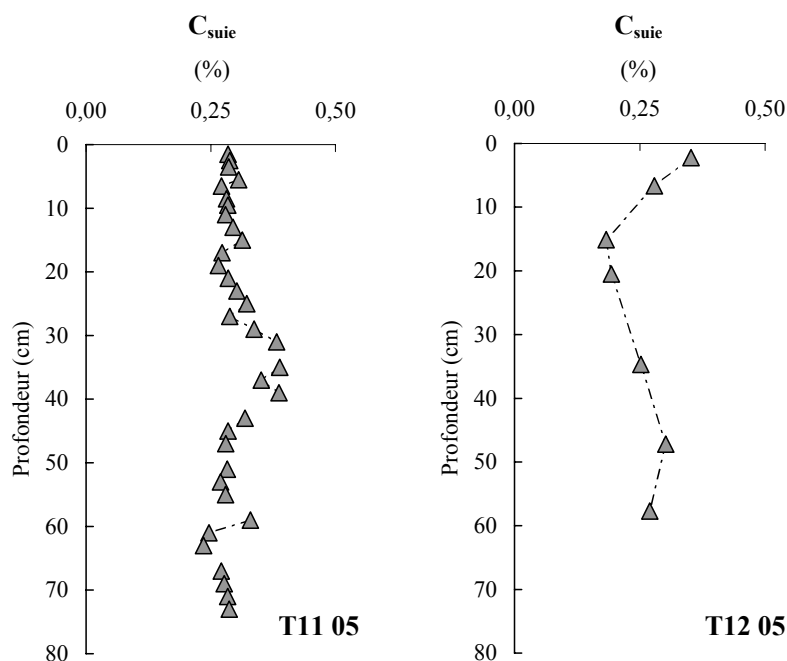


Figure 2.6 – Profils en fonction de la profondeur de la concentration en carbone suie (CS) dans les sédiments des deux carottes T11 et T12 (2005).

Les teneurs en carbone suie dans le sédiment sont comprises entre 0,24 et 0,39 % en T11 et entre 0,18 et 0,35 % en T12. Les valeurs sont relativement constantes le long de la carotte sédimentaire T11, à l'exception des niveaux compris entre 30 et 40 cm, où les valeurs sont légèrement plus élevées. Ces couches correspondent aux niveaux où des valeurs plus fortes en carbone organique ont été déterminées. En T12, la tendance observée à partir des niveaux analysés semble également décrire des variations comparables à l'évolution du carbone organique. Les variations en carbone suie ne correspondent pas à celles des contaminants HAP (cf. paragraphes suivants).

2.2.3. Examen de la composition de la matière organique sédimentaire

Le rapport atomique C/N déterminé dans les sédiments marins peut fournir une indication sur l'origine de la matière organique, qui peut être autochtone biogène ou allochtone terrigène. Cependant, c'est un paramètre relativement imprécis. Le rapport C/N du phytoplancton et du zooplancton est d'environ 6, celui de la matière organique récemment déposée varie autour de 10, tandis que celui de la matière organique terrigène est de 20 et plus (Rullkötter, 2001). Ces différences sont généralement associées à l'abondance de cellulose dans les plantes vasculaires et à la richesse relative des algues en protéines. Plus grossièrement, dans les particules sédimentaires, un rapport C/N supérieur à 12 marque l'influence d'apports de matière organique d'origine terrigène (Müller et Mathesius, 1999). Par ailleurs, les processus de dégradation de la matière organique peuvent également entraîner une modification du

rapport C/N. Une augmentation est due à l'utilisation préférentielle de l'azote par les bactéries, alors qu'une diminution est liée à l'utilisation préférentielle du carbone. Un changement faible peut être attribué à une minéralisation similaire du carbone et de l'azote. Cependant, la diagenèse précoce ne modifie pas de façon drastique le signal contenu par le rapport C/N (Meyers et Ishiwatari, 1993).

Les profils du rapport atomique C/N (Figure 2.7) déterminés pour les carottes sédimentaires T11 et T12 (2005) montrent des variations qui indiquent des changements de composition de la matière organique dans la colonne sédimentaire de l'étang.

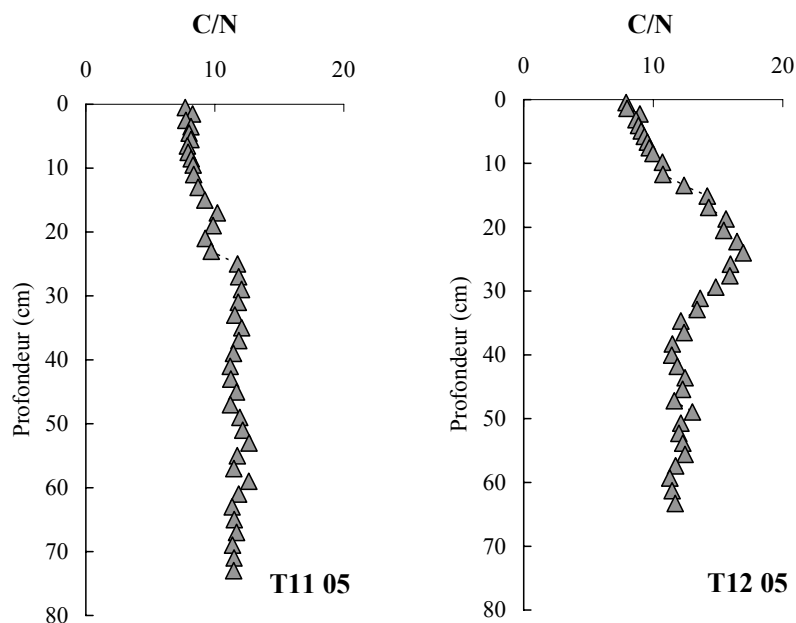


Figure 2.7 – Profils du rapport atomique du carbone organique sur l'azote dans les sédiments des deux carottes T11 et T12 (2005).

Les profils de T11 et de T12 sont différents. En T11, jusqu'à environ 7 cm, le rapport C/N est relativement constant (≈ 8). Les sédiments de surface sont certainement caractérisés par les apports de la matière organique autochtone fraîchement déposée. Le rapport augmente au delà de 10 jusqu'à l'horizon de 23 cm de profondeur. Un net décrochement du C/N est observé à 25 cm de profondeur. A partir de cette profondeur, le rapport reste relativement constant (autour de 12). En T12 le rapport C/N augmente depuis la surface (où il est à ≈ 8) jusqu'à l'horizon de 24 cm (où il est à ≈ 17). Ensuite, le rapport diminue jusqu'à environ 40 cm de profondeur et reste relativement constant jusqu'au fond de la carotte (également autour de 12).

L'examen du pourcentage d'azote en fonction du CO permet de discriminer nettement dans les carottes sédimentaires deux tendances linéaires, qui caractérisent deux compositions distinctes de la matière organique (Figure 2.8). En T11, le premier groupe correspond au sédiment récent compris entre la surface et 13 cm de profondeur, riche en CO et relativement enrichi en azote avec un rapport C/N entre 8 et 10. Le second groupe correspond aux sédiments plus anciens (entre 25 et 73 cm), plus ou moins riches en CO et relativement appauvris en azote, avec un $C/N \approx 12$, caractérisant une influence plus

terrigène de la matière organique. Le groupe intermédiaire correspond aux horizons compris entre 15 et 23 cm de la carotte T11. On note que ce sont les teneurs en azote qui différencient la matière organique de la colonne sédimentaire de ce site. Une situation comparable peut être évoquée en T12. Les sédiments de surface, jusqu'à 9 cm environ de profondeur, se caractérisent par une matière organique relativement riche en azote. Les sédiments plus profonds, à partir de 36 cm, correspondent aux teneurs faibles en azote. Cependant, on remarque que dans cette carotte les couches intermédiaires (entre 15 et 35 cm) se caractérisent par les taux d'azote les plus faibles.

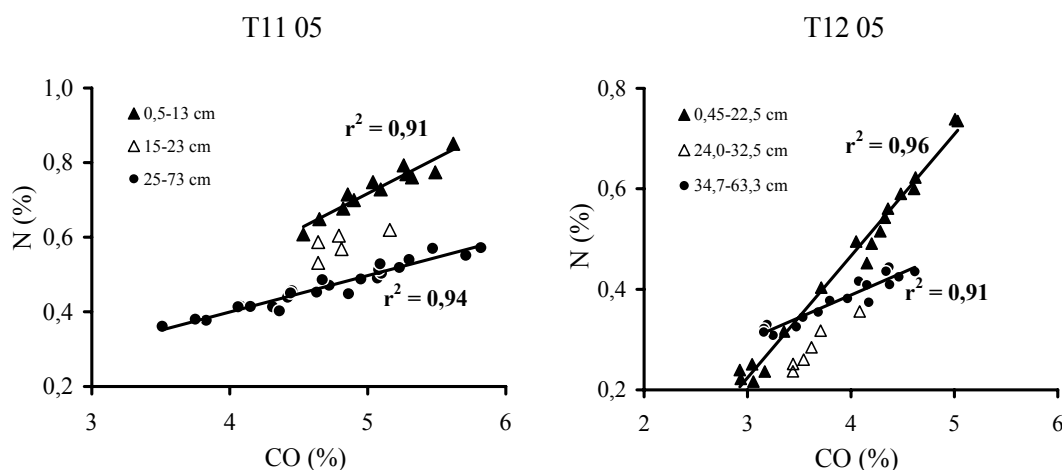


Figure 2.8 – Comparaison du pourcentage d'azote (N) en fonction du carbone organique (CO) dans les carottes sédimentaires T11 et T12 (2005).

2.2.4. Le soufre : indicateur de la diagenèse précoce

Les études menées dans le cadre du projet Microbent ont montré que les sédiments de l'étang de Thau sont très anoxiques et que la sulfato-réduction est le processus majeur de la dégradation de la matière organique (Metzger *et al.*, 2007). Lors de la diagenèse précoce, la sulfato-réduction entraîne la production de soufre dissous qui précipite avec les ions fer, formant de la pyrite. La Figure 2.9 présente les profils en soufre dans les cinq carottes sédimentaires.

D'une façon générale, la concentration en soufre particulaire tend à augmenter le long de chaque profil sédimentaire. Cependant, les profils des trois stations sont différents. En T11, les concentrations augmentent significativement dans les 10 premiers cm puis elles sont stables. En T12, la concentration en soufre est relativement stable jusqu'à 20 cm, où la teneur en soufre commence à augmenter. Les concentrations sont relativement constantes à partir de 35 cm. En C4, le profil est différent, avec une augmentation continue de la surface jusqu'au fond de la carotte sédimentaire. L'augmentation du soufre particulaire est liée à la précipitation des ions sulfides avec les ions fer produite lors de la sulfato-réduction (Anschutz *et al.*, 2007). On observe cette augmentation à des niveaux différents en T11 et T12. Les sédiments de la carotte T12 étant plus bioturbés, ils sont vraisemblablement mieux oxygénés, et la sulfato-réduction ne commencerait que dans les couches un peu plus profondes en T11.

autochtone, vraisemblablement liés à la production primaire et secondaire dans la colonne d'eau. De plus, l'activité ostréicole croissante entraîne un rejet important de matière organique sous forme de fèces riches en azote (Mesnage *et al.*, 2007). Cette source de matière organique expliquerait en partie l'enrichissement en CO des sédiments de surface et la diminution du rapport C/N.

Dans les couches contemporaines en T11 et T12, la variation du CO peut être décrite de deux façons. La première est une diminution du pourcentage depuis la surface, liée à la dégradation de la fraction la plus labile de la matière organique. La pénétration de l'oxygène est très faible, ne dépassant pas 3 mm et caractérisant un milieu sédimentaire anoxique (Anschutz *et al.*, 2007 ; Dedieu *et al.*, 2007). La dégradation serait liée à la réduction des oxydes de manganèse et de fer mais surtout à la sulfato-réduction. L'autre façon de décrire la variation dans les 10 à 15 premiers cm est de considérer le profil comme une augmentation vers la surface du CO, laquelle serait liée à l'augmentation de la production ostréicole. Les huîtres produisent une quantité importante de matière organique, qui engraisse les sédiments de l'étang. Les deux processus, de diagenèse et d'engraissement, sont vraisemblablement à considérer en même temps. On remarque cependant que les concentrations en CO dans les horizons du fond des carottes sédimentaires (2005) restent supérieures à 2 %. Une bonne fraction de la matière organique s'avère bien préservée et réfractaire à la diagenèse précoce dans l'étang de Thau. Les variations du rapport C/N dans les sédiments plus anciens, au-delà de 15 cm, reflètent probablement des changements d'apport en matière organique. Les profils du rapport C/N suggèrent un changement de régime des apports pluvieux dans l'étang, qui aurait pu éventuellement intervenir dans le passé (entre 1945 et 1960). Cependant, seul un très faible signal d'une crue centennale, signalée dans les chroniques météorologiques (Monna 1996 ; Monna *et al.*, 1997) de la région, peut être décelé dans le profil du C/N à la station T11 dans les couches les plus profondes de la colonne sédimentaire. D'après Mesnage *et al.* (2007), la matière organique en C4 est relativement réfractaire comparée à C5. Les variations dues à l'évolution des apports, mais aussi au processus de transformation, sont faibles.

3. Géochronologie des dépôts marins

Les divers formations et dépôts marins (par exemple les sédiments, les coraux, les nodules polymétalliques) peuvent conserver des traces et une mémoire des événements ponctuels ou des changements environnementaux continus (Turekian et Bacon, 2004). Dans certaines conditions, les sédiments marins et lacustres constituent ce type d'archive environnementale. L'établissement de la chronologie des dépôts sédimentaires revêt donc un aspect essentiel non seulement pour comprendre la dynamique de la sédimentation et des processus biogéochimiques associés, mais également pour appréhender et modéliser des changements environnementaux qui s'opèrent à différentes échelles temporelles (Robbins *et al.*, 1977). Le développement, depuis une trentaine d'années, des méthodes géochronologiques utilisant des éléments radioactifs naturels apporte un outil permettant de chronométrer, avec une certaine exactitude, la formation et l'accumulation des dépôts marins (Turekian et Bacon, 2004). Ces méthodes nécessitent un étalonnage précis et exact et constituent la base de la datation géologique. Diverses familles radioactives naturelles, telles que l'uranium-238 et 235 ainsi que celle du thorium-232 sont utilisées en fonction de l'échelle temporelle des processus étudiés. D'autres systèmes de radioéléments sont également utilisés dans ce champ de recherche géochronométrique des dépôts marins. Ce sont principalement le carbone-14, et d'autres éléments cosmogéniques tels que le beryllium-10 et le silicium-32 ou encore, pour les dépôts des cendres volcaniques, le potassium-40 et l'argon-40. Par ailleurs, les méthodes géologiques classiques, souvent basées sur l'application des marqueurs physiques (par exemple un changement de propriété) ou paléontologiques et chimiques (par exemple l'analyse de foraminifères), permettent aussi de situer dans le temps un événement ou une séquence géologique (Turekian et Bacon, 2004). Ces méthodes stratigraphiques constituent souvent un complément aux méthodes géochronométriques.

Dans le présent paragraphe, nous nous intéressons tout d'abord à la datation des carottes sédimentaires de l'étang de Thau. L'échelle de temps considérée est d'environ 150 ans. L'étude géochronologique a été réalisée en utilisant les isotopes du plomb ^{210}Pb (radioélément naturel provenant de la désintégration de ^{238}U) et du césium ^{137}Cs (utilisé comme marqueur radioactif anthropique). D'autres éléments à demi-vie plus courte tels que le thorium ^{234}Th et le beryllium ^7Be ont été également utilisés pour appréhender le processus de remaniement récent des sédiments. Ces éléments sont donc assimilés à des chronomètres de la sédimentation et de la bioturbation et nous servent, de plus, à estimer les taux d'accumulation et de mélange des sédiments dans l'étang de Thau (Schmidt *et al.*, 2007). Cette partie de notre étude a été réalisée en collaboration avec le docteur S. Schmidt de l'université Bordeaux I, UMR CNRS 5805 EPOC – environnements et paléoenvironnements océaniques.

Après une courte présentation des origines dans l'environnement des radioéléments utilisés, nous exposerons brièvement les modèles mathématiques de datation au ^{210}Pb . Ensuite sont présentés l'examen des profils des radioéléments et les résultats de l'étude de la dynamique sédimentaire et de la datation des sédiments dans l'étang de Thau. Dans la deuxième partie, ces premiers résultats

géochronologiques nous serviront pour explorer l'histoire de la contamination de l'étang de Thau par des contaminants organiques.

3.1. Principe de l'approche de la dynamique sédimentaire par les radioéléments

3.1.1. Origine des radioéléments

Le ^{210}Pb est un isotope radioactif naturel qui provient de la chaîne de désintégration du ^{238}U (Ivanovich et Harmon, 1992). Il est issu de la désintégration du ^{226}Ra et du ^{222}Rn , les deux isotopes intermédiaires dans la chaîne du ^{238}U . Dans les sédiments marins et lacustres, l'activité en ^{210}Pb totale peut être séparée en deux composantes (Figure 2.10).

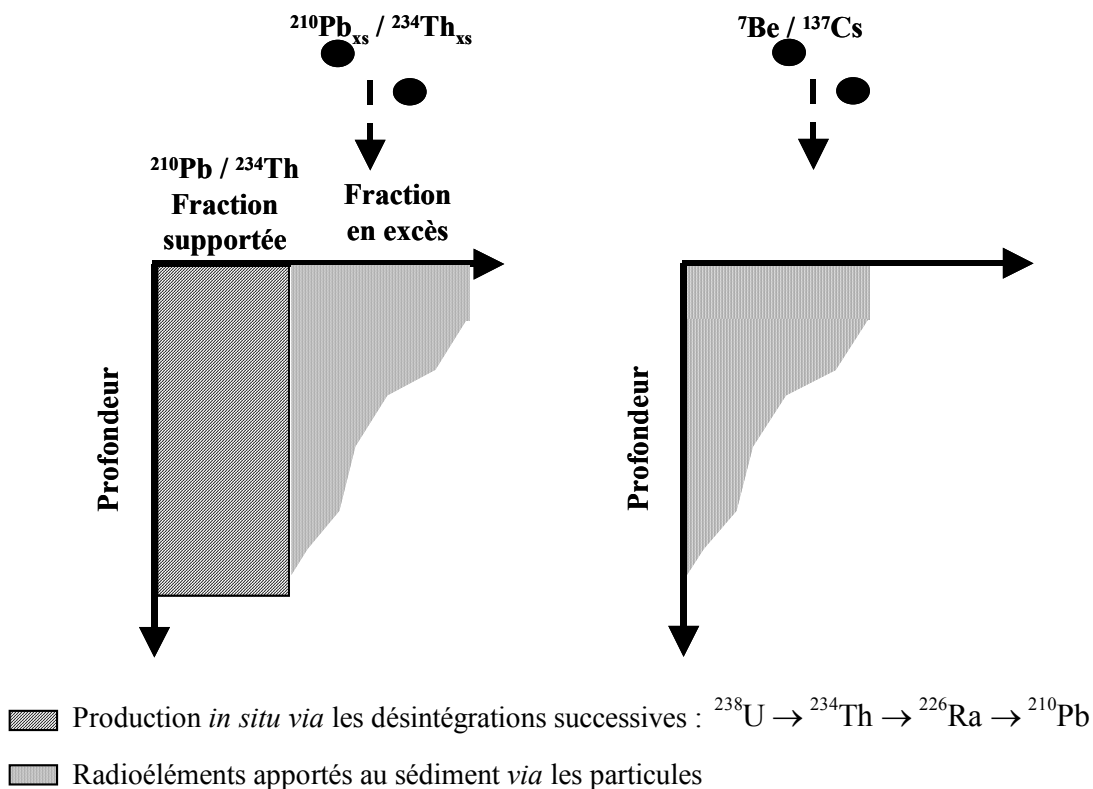


Figure 2.10 (d'après Schmidt colloque PNEC, 2007) – Schéma illustrant les sources des radioéléments présents dans le compartiment sédimentaire. La production *in situ* est assimilée à la fraction supportée, et les apports atmosphériques sont assimilés à la fraction en excès.

La première composante est d'origine autochtone, c'est le plomb formé *in situ* par la désintégration du ^{226}Ra . La seconde composante est atmosphérique, c'est le plomb formé dans l'atmosphère par la désintégration du ^{222}Rn . Le ^{222}Rn est un gaz inerte qui s'échappe rapidement dans l'atmosphère à partir des roches et des sols superficiels. Sa demi-vie, de 3,82 jours, est courte, et il se désintègre rapidement, par intermédiaire d'isotopes à très courtes périodes, en ^{210}Pb . Le plomb atmosphérique montre une grande affinité avec les aérosols. Il est donc rapidement déposé à la surface de la terre *via* les retombées

sèches et humides. Le temps de résidence du ^{210}Pb dans l'atmosphère varie de quelques jours à quelques semaines. La première origine du ^{210}Pb est donc assimilée à la fraction supportée dans le sédiment. L'élément est produit par la désintégration successive de l'élément père, ^{238}U . Cette fraction de ^{210}Pb est en équilibre séculaire avec le ^{226}Ra . La seconde origine, *via* les apports atmosphériques, est assimilée à la fraction en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Ce composé produit essentiellement dans l'atmosphère est associé aux particules qui sédimentent. Une fois le sédiment déposé et enfoui, cette fraction de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ est rapidement isolée des apports atmosphériques, elle n'est donc pas renouvelée. Elle se désintègre alors selon une demi-vie de 22,3 ans. L'étude de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ va ainsi permettre d'estimer la vitesse et le taux de sédimentation. Pour déterminer son activité, on mesure l'activité totale du ^{210}Pb (exprimée en mBq.g^{-1} de poids sec) à laquelle on retranche l'activité du ^{210}Pb de la fraction supportée *via* la détermination du ^{226}Ra . On détermine l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ selon la relation :

$$^{210}\text{Pb}_{\text{xs}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{tot}} - ^{226}\text{Ra}$$

Dans le compartiment sédimentaire, le ^{234}Th , comme le ^{210}Pb , a deux origines (Figure 2.10). Il est produit dans le sédiment lors de la désintégration de ^{238}U avec lequel il est en équilibre séculaire (fraction supportée). Le ^{234}Th est également formé dans la colonne d'eau, où il s'associe rapidement aux particules en suspension qui vont sédimenter, constituant la fraction en excès. Le ^{234}Th se désintègre selon une demi-vie très courte de 24 jours. On utilise le $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ pour étudier les processus de resuspension, les dépôts à court terme et le taux de bioturbation des sédiments. Pour déterminer l'activité du $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$, on mesure l'activité totale du ^{234}Th ($^{234}\text{Th}_{\text{tot}}$) et on lui retranche celle de la fraction supportée. Celle-ci est égale à l'activité de l'élément père (^{238}U), avec lequel il est en équilibre séculaire.

$$^{234}\text{Th}_{\text{xs}} = ^{234}\text{Th}_{\text{tot}} - ^{238}\text{U}$$

Le ^7Be est un cosmonucléide produit naturellement dans l'atmosphère par des radiations et des réactions complexes. Ce radionucléide arrive à la surface de la terre lors des précipitations, et est rapidement associé aux particules dans le milieu aquatique. Le ^7Be se désintègre selon une demi-vie très courte de 53 jours. Comme le $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$, il est utilisé dans l'étude des dépôts à court terme en particulier pour déterminer le taux de bioturbation des sédiments récents.

Enfin, le ^{137}Cs est un radionucléide anthropique. Il provient des essais d'armes nucléaires dans l'atmosphère. Une grande quantité de ^{137}Cs a également été émise dans l'atmosphère en 1986, lors de l'accident de la centrale nucléaire de Tchernobyl. Sa demi-vie est de 30,2 ans. Les émissions de ^{137}Cs issues des activités nucléaires (essais nucléaires et accidents) ne sont pas constantes au cours du temps. Les dates références sont 1952, date des premiers essais, 1963, qui marque l'intensité maximale des essais et 1986, correspondant à l'accident de Tchernobyl. Le ^{137}Cs est utilisé comme *proxi* pour la datation des sédiments récents.

3.1.2. Estimation de la vitesse et du taux de sédimentation et datation au plomb-210

Le profil de l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans une carotte sédimentaire peut être utilisé pour estimer la vitesse et le taux de sédimentation, à condition de pouvoir bien séparer le ^{210}Pb total en ces deux composantes : supportée et en excès. La décroissance de l'activité du plomb-210 en excès reflète le taux de la désintégration radioactive de l'élément, tandis que l'activité d'un isotope ascendant tel que ^{226}Ra peut être assimilée à la fraction supportée du plomb-210 en postulant un équilibre séculaire entre les deux isotopes dans la colonne sédimentaire. La méthode de base de la datation au plomb-210 a été proposée par Goldberg (1963). Il s'avère que les applications chronologiques sont valables pour la datation d'une centaine d'années, soit environ cinq fois la période du ^{210}Pb . Par ailleurs, les modèles mathématiques de la datation des sédiments au plomb-210 sont établis sous les hypothèses de certaines conditions environnementales : Une sédimentation continue et ordonnée dans le temps, une absence de redistribution mécanique ou chimique du radioélément dans les sédiments et un flux initial constant (Robbins, 1978). Le développement d'un modèle approprié pour la datation au ^{210}Pb exige également une bonne compréhension des processus physiques concernant la formation de la colonne sédimentaire, ainsi que des processus de remaniement physique et biologique des sédiments superficiels. Lors de la formation de la colonne sédimentaire, le tassement/compaction des sédiments influence la quantité de particules solides accumulées sur chaque couche de la colonne sédimentaire. La relation entre la vitesse de sédimentation (l'accroissement de la colonne sédimentaire), exprimée en $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$, et le taux d'accumulation de sédiment, exprimé en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, n'est donc pas directe. En fait, ces deux grandeurs sont liées par la porosité des sédiments. Les phénomènes de dépôt et d'érosion des sédiments de surface, induits par les courants hydriques, influencent directement l'accumulation des sédiments *via* leur redistribution latérale. La prise en compte de ces processus dans le modèle de datation est souvent négligée, lorsqu'on suppose par exemple que la totalité du plomb-210 en excès provient des apports atmosphériques. Enfin, le profil du ^{210}Pb dans la carotte sédimentaire peut être perturbé par le remaniement des structures sédimentaires par le mélange biologique (bioturbation). Ainsi, la présence d'une couche mélangée dans les sédiments superficiels rend parfois la datation imprécise et délicate. Il apparaît donc que la modélisation géochronologique pose des problèmes de complexités diverses. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons sommairement quelques bases des modèles de la datation au plomb-210. Pour le développement plus complet de cette problématique, on doit se référer aux ouvrages et publications de références (Robbins, 1978 ; Ivanovich et Harmon, 1992 ; Appelby et Oldfield, 1992).

Modèles géochronologiques

L'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans la colonne sédimentaire décroît avec le temps selon la relation classique de la loi de désintégration radioactive :

$$C_{xs}^t = C_{xs}^0 e^{-\lambda t} \quad \text{Eq 2.1}$$

où C_{xs}^0 (mBq.g⁻¹ de poids sec) est l'activité initiale du radionucléide en excès dans le sédiment au temps $t=0$ et C_{xs}^t (mBq.g⁻¹ poids sec) l'activité du radionucléide en excès dans des sédiments de l'âge t et λ la constante de désintégration du radionucléide (temps⁻¹). A partir de cette relation il existe plusieurs modèles pour déterminer la vitesse ou le taux de sédimentation et l'âge des sédiments.

➤ Modèle CFCS (Constant Flux and Constant Sedimentation)

Ce modèle a été proposé à l'origine par Goldberg (1963) et ensuite développé et appliqué par Robbins *et al.* (1977). C'est un modèle simple appelé « modèle à flux constant – de sédimentation constante » où l'on considère que les facteurs qui gouvernent l'accumulation de sédiments sont constants. La vitesse de sédimentation peut être exprimée en cm.a⁻¹ par $\omega = x/t$, où ω est la vitesse de sédimentation, x la profondeur en cm et t le temps écoulé depuis le dépôt. Dans la colonne sédimentaire, on détermine l'activité à chaque niveau, c'est-à-dire que l'on obtient la décroissance du radioélément en fonction de la profondeur x .

A partir de Eq 2.1, on déduit la relation suivante :

$$C_{xs}^t = C_{xs}^0 e^{-\lambda \frac{x}{\omega}} \text{ ou encore } \ln C_{xs}^t = \ln C_{xs}^0 - \frac{\lambda}{\omega} x \quad \text{Eq 2.2}$$

Quand la relation de l'activité du ²¹⁰Pb_{xs} est représentée sur une échelle logarithmique en fonction de la profondeur x , le profil en ²¹⁰Pb_{xs} sera une droite dont la pente est λ / ω . La vitesse de la sédimentation moyenne peut donc être déterminée à partir de la constante de désintégration du ²¹⁰Pb ($\lambda = 0,03114 \text{ a}^{-1}$) et de la pente. On déduit ainsi l'âge des sédiments en fonction de la profondeur et de la vitesse de la sédimentation.

Pour s'affranchir des variations de la porosité dans la colonne sédimentaire, liées au tassement, on exprime la profondeur (x) comme m , la masse sèche cumulée par unité d'aire en g.cm⁻², et la sédimentation r comme le taux de sédimentation en g.cm⁻².an⁻¹. Le taux de sédimentation (flux de masse) est donc exprimé comme $r = m / t$. En poursuivant le même raisonnement que plus haut, la relation de l'activité en ²¹⁰Pb_{xs} représentée en fonction de la masse sèche de sédiments dans une carotte sédimentaire nous permet d'estimer le taux de la sédimentation moyenne en g.cm⁻².a⁻¹.

➤ Modèle CRS (Constant Rate of Supply)

Le modèle CRS à flux constant a été d'abord appliqué à des sédiments de lacs par Appleby et Oldfield (1978) et il est probablement le plus utilisé aujourd'hui pour la datation au plomb-210 de sédiments marins et lacustres. Le modèle CRS suppose que le flux en ²¹⁰Pb_{xs} vers le sédiment est constant, mais que le taux de sédimentation peut varier. Ce modèle se base ainsi sur l'inventaire du ²¹⁰Pb_{xs} sur toute la

colonne sédimentaire. L'inventaire (en mBq.cm^{-2}) du plomb-210 en excès à partir d'une profondeur x (déposé au temps t) jusqu'au fond de la colonne sédimentaire est :

$$A(x) = \int_t^{\infty} F e^{-\lambda t} dt = A(0) e^{-\lambda t} \quad \text{Eq 2.3}$$

où $A(0)$ est l'inventaire complet du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sur l'ensemble de la colonne sédimentaire, F ($\text{mBq.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) le flux constant du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ et λ la constante de désintégration du ^{210}Pb ($0,03114 \text{ a}^{-1}$). La relation entre l'inventaire complet et le flux ^{210}Pb est exprimée comme :

$$A(0) = \frac{F}{\lambda} \quad \text{Eq 2.4}$$

A partir de l'Eq 2.3 on obtient l'âge de chaque niveau :

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A(0)}{A(x)} \quad \text{Eq 2.5}$$

où, pour rappel, $A(x)$ est l'inventaire intégré en-dessous de la couche x jusqu'au fond de la carotte sédimentaire. On détermine le taux de sédimentation selon Appleby et Oldfield (1978). Le taux de sédimentation r (en $\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) est déduit pour un horizon de la colonne sédimentaire à la profondeur x (cm). $A(x)$ est l'inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (mBq.cm^{-2}) au-dessous de la profondeur x et $C(x)$ est l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ pour cet horizon. Le flux de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans le premier horizon est :

$$F = C_0 r \quad \text{Eq 2.6}$$

Selon la loi de désintégration radioactive la relation entre C_0 et $C(x)$ est :

$$C_0 = C(x) e^{\lambda t} \quad \text{Eq 2.7}$$

A partir de la relation Eq 2.4 puis Eq 2.3 on obtient :

$$F = A(0) \lambda = A(x) e^{\lambda t} \lambda \quad \text{Eq 2.8}$$

Dans cette équation, on substitue F par Eq 2.6 puis par C_0 à partir de l'Eq 2.7 on obtient alors le taux de sédimentation.

$$r = \frac{A(x) \lambda}{C(x)} \quad \text{Eq 2.9}$$

➤ Modèle CIC (Constant Initial Concentration)

L'hypothèse de base de ce modèle est que la concentration initiale de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans chaque couche de sédiment est constante (Robbins et Eglington, 1975). En suivant le même raisonnement que pour le modèle CRS, on calcule l'âge pour chaque horizon en utilisant les équations :

$$C(x) = C(0) e^{-\lambda t} \quad \text{et} \quad \text{Eq 2.10}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C(0)}{C(x)} \quad \text{Eq 2.11}$$

où $C(0)$ (mBq.g^{-1}) est l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en surface et $C(x)$ l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ dans l'horizon x .

Le choix d'un modèle de datation au $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ repose sur la connaissance des facteurs environnementaux qui contrôlent l'accumulation du plomb et sur une bonne évaluation des profils en $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ du site étudié. En pratique, la datation exacte d'une carotte sédimentaire au ^{210}Pb avec un de ces modèles simples est possible seulement si les mécanismes de la sédimentation correspondent majoritairement à une des hypothèses évoquées précédemment.

3.1.3. Estimation du taux de bioturbation et du transport latéral

➤ Bioturbation

La distribution du ^{234}Th et du ^7Be dans les sédiments sont des indicateurs de la sédimentation et du taux de mélange à l'échelle du mois. Le modèle utilisé pour estimer le taux de bioturbation repose également sur l'hypothèse d'un système à l'état stationnaire (Lecroart *et al.*, 2007 ; Schmidt *et al.*, 2002 et 2007 ; Smith *et al.*, 1998). Le calcul du taux de bioturbation (D_b en $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$) se fait à partir des profils de ^7Be et de $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ selon l'équation :

$$A(x) = A(0)e^{-x\sqrt{\frac{\lambda}{D_b}}} \quad \text{Eq 2.12}$$

où $A(0)$ est l'activité (en $\text{mBq} \cdot \text{g}^{-1}$) de ^7Be et $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$ à l'interface eau-sédiment, λ est la constante de désintégration des radioéléments et x la profondeur en cm. On déduit de cette équation le taux de bioturbation.

$$D_b = \frac{\ln 2}{t_{1/2}\lambda^2} \quad \text{Eq 2.13}$$

où $t_{1/2}$ est le temps de demi-vie du radioélément, exprimé en jours

➤ Transport latéral « *focusing factor* »

Une partie des apports sédimentaires peut être issue de la remise en suspension et de la redistribution de sédiments. Dans certains cas, un taux de sédimentation plus élevé que le taux d'accumulation moyen du site peut s'expliquer par ces apports latéraux de sédiment (Elderfield, 2004). Ce processus a été souvent pris en compte dans les études de la dynamique sédimentaire des Grands Lacs nord-américains (Wong *et al.*, 1995 ; Simcik *et al.*, 1996 ; Schneider *et al.*, 2001). Dans ces études, pour corriger le taux de sédimentation par rapport aux phénomènes d'érosion et de dépôt, on a appliqué un facteur, appelé en anglais « *focusing factor* » (FF). Le FF exprime simplement le ratio entre un flux déterminé en $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ et le flux en ^{210}Pb attendu, résultant d'un dépôt atmosphérique régional représentatif pour le site d'étude :

$$FF = \frac{C_0 r}{A_{\text{atm}} \lambda} \quad \text{Eq 2.14}$$

où C_0 est l'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ déterminée à la surface du sédiment, r le taux de sédimentation, A_{atm} le dépôt atmosphérique régional en ^{210}Pb et λ est la constante de désintégration du ^{210}Pb . Cette relation

suppose donc que l'on connaît pour la région d'étudiée le taux moyen des retombées atmosphérique en ^{210}Pb .

3.2. Étude de la dynamique sédimentaire dans l'étang

3.2.1. Détermination de la sédimentation au $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$

L'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ a été déterminée sur des horizons sélectionnés dans les six carottes sédimentaires prélevées aux stations T11, T12 et C4 en 2004 et en 2005. Les profils du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en fonction de la profondeur sont représentés sur la Figure 2.11 et ceux établis en fonction de la profondeur et de la masse de sédiments cumulée sur la Figure 2.12. Cette double représentation permet la détermination de la vitesse de sédimentation et du taux de sédimentation dans les carottes sédimentaire de l'étang.

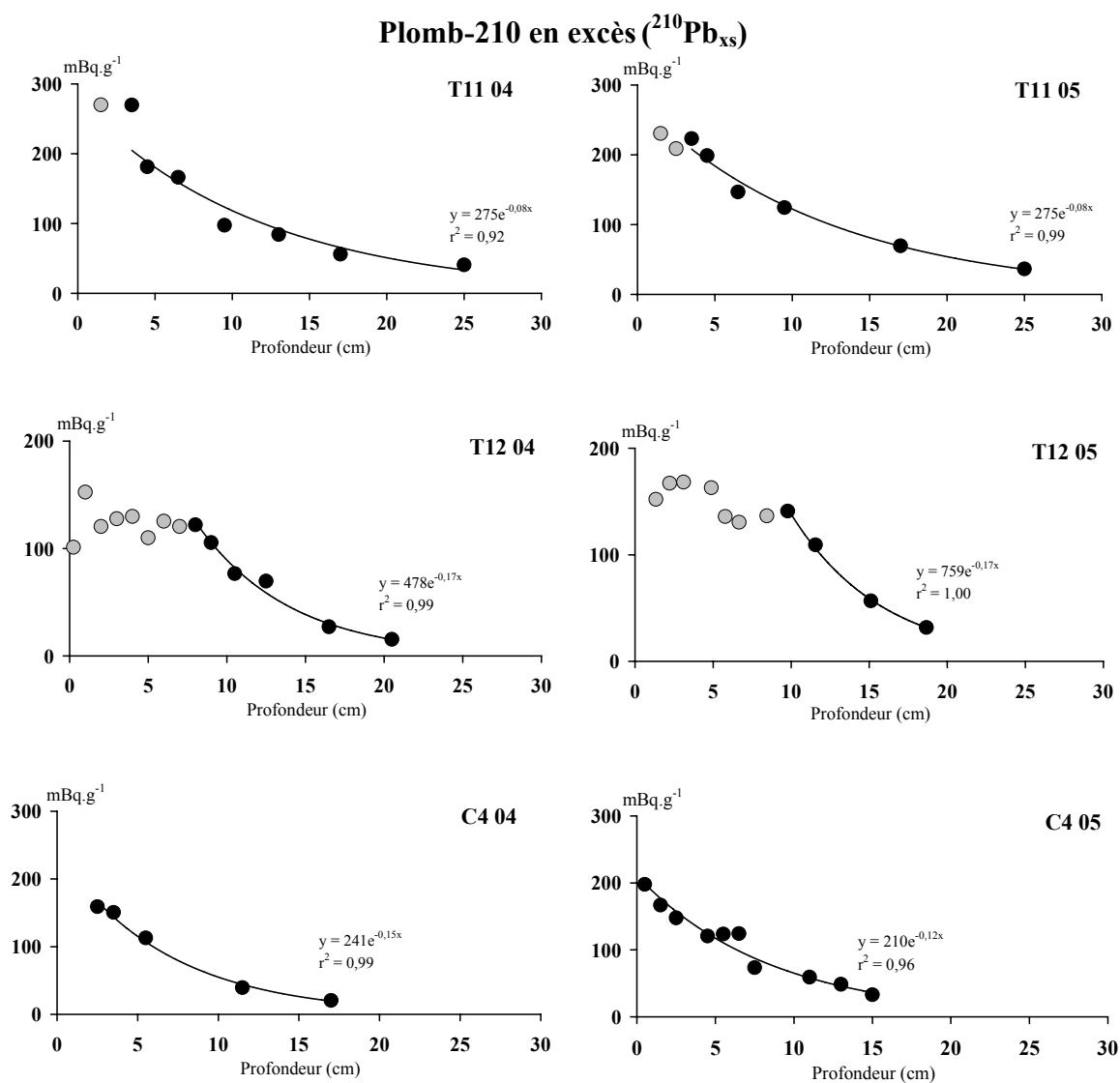


Figure 2.11 – Profils du plomb-210 en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) dans les sédiments des six carottes T11, T12 et C4 (2004 et 2005) en fonction de la profondeur (en cm).

Les trois stations T11, T12 et C4 présentent des profils distincts de distribution de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Par contre, sur une même station, la distribution du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ne présente pas de différences significatives entre 2004 et 2005. Dans chaque profil, on distingue clairement une décroissance continue et exponentielle du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ étalé sur les différentes profondeurs. Cette décroissance de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ commence visiblement en dessous de la couche de mélange.

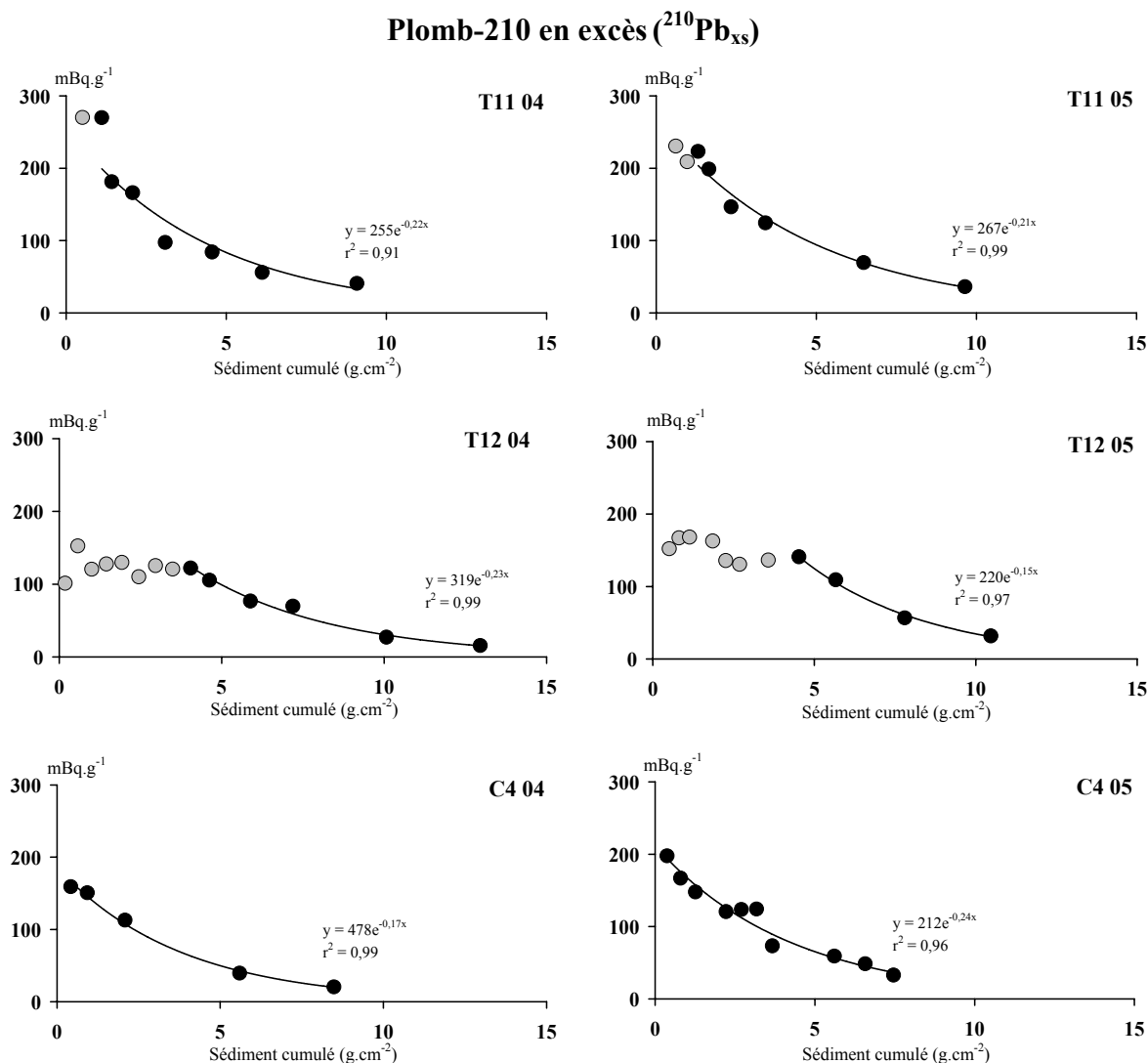


Figure 2.12 – Profils du plomb-210 en excès ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) dans les sédiments des six carottes T11, T12 et C4 (2004 et 2005) en fonction de la masse cumulée de sédiment (en g.cm^{-2}).

Les travaux de Schmidt *et al.*, (2007) indiquent un potentiel de remaniement sédimentaire allant jusqu'à 9 cm de profondeur dans les sédiments de l'étang de Thau. En effet, l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ en T12 montre une faible variation, jusqu'à 9 cm de profondeur, pour les deux carottes sédimentaires (2004 et 2005) suggérant une bioturbation relativement importante pour cette station. En T11 par contre, l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ varie seulement sur les 2 à 3 premiers cm et indique une couche mélangée de faible épaisseur. En C4, la décroissance exponentielle du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ commence dans les premiers horizons des deux carottes (2004 et 2005) et, d'après ces résultats, la couche mélangée superficielle n'est pas distinguée sur cette

station. Cependant, d'après l'étude de Schmidt *et al.* (2007), le site C4 peut être caractérisé par une couche mélangée d'une épaisseur de 2 à 3 cm.

Les vitesses et les taux de sédimentation dans l'étang de Thau ont été calculés en première approche en considérant les hypothèses du modèle CFCS (Tableau 2.1). En effet, la décroissance exponentielle de l'activité en ^{210}Pb dans les couches non mélangées de sédiments suppose un régime de sédimentation suffisamment stable pour permettre l'application de ce modèle. La plus forte sédimentation, de 0,37 et 0,38 cm.a^{-1} , a été déterminée sur la station T11. La plus faible vitesse de sédimentation a été déterminée dans le petit étang en T12 (0,18 et 0,19 cm.a^{-1}). La station C4, au centre de l'étang, présente des vitesses intermédiaires (0,21 et 0,27 cm.a^{-1}). De telles vitesses de sédimentation sont comparables à celles déterminées par Monna (1996) dans l'étang de Thau, comprises entre 0,1 et 0,4 cm.a^{-1} . Par ailleurs, selon une étude plus récente (Schmidt *et al.*, 2007) réalisée dans le cadre du projet Microbent (stations C4 et C5), la vitesse moyenne au centre de l'étang a été estimée à 0,25 cm.a^{-1} , proche de celle déterminée lors de la présente étude.

Tableau 2.1 – Vitesse de sédimentation, taux de sédimentation et focusing factor calculés pour les cinq carottes sédimentaires.

	Vitesse de sédimentation (cm.a^{-1})	Taux de sédimentation ($\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$)	Focusing factor
T11 04	0,37	0,14	3,8
T11 05	0,38	0,15	3,5
T12 04	0,19	0,14	1,4
T12 05	0,18	0,12	1,8
C4 04	0,21	0,12	1,9
C4 05	0,27	0,13	2,6

Les taux de sédimentation dans l'étang de Thau (en $\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$) sont compris entre 0,12 et 0,15 $\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$ pour l'ensemble des stations. La prise en compte de la porosité du sédiment sur la colonne sédimentaire diminue sensiblement la variation de la sédimentation. Il est difficile de savoir si la sédimentation de Thau peut être considérée comme caractéristique des systèmes lagunaires. Dans une étude menée sur 22 lagunes aux États-Unis, Nichols (1989) a déterminé des vitesses de sédimentation comparables, entre 0,16 et 0,4 cm.a^{-1} . Par contre, la sédimentation de la lagune de Venise (Frignani *et al.*, 2001) est nettement plus forte, avec 2,1 cm.a^{-1} . Par rapport aux zones côtières du golfe du Lion, où les taux de sédimentation sont compris entre 0,06 au large et 0,24 $\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$ au niveau de la limite du plateau continental (Lipiatou et Saliot, 1991 ; Radakovitch *et al.*, 1999), l'étang de Thau affiche une sédimentation intermédiaire. Cependant, la sédimentation au niveau de la limite du plateau continental est fortement influencée par des apports deltaïques du Rhône (Lipiatou et Saliot, 1991 ; Radakovitch *et al.*, 1999). En effet, la vitesse de sédimentation est nettement plus élevée : elle est supérieure à 0,6 cm.a^{-1} et atteint 20 cm.a^{-1} dans la zone du pro-delta du Rhône (Tolosa *et al.*, 1995 ; Radakovitch *et al.*, 1999).

Les dépôts et les érosions de sédiments induits par les courants hydriques de fond ne sont pas actuellement bien déterminées dans la lagune de Thau. Suivant la présentation du paragraphe précédent, nous avons estimé le facteur de correction de la sédimentation (*focusing factor*) en calculant pour chaque station le rapport entre un flux déterminé en ^{210}Pb et le flux atmosphérique moyen attendu. Nous avons utilisé le flux atmosphérique en ^{210}Pb de $0,01 \pm 0,001 \text{ Bq.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$ ou $0,32 \pm 0,032 \text{ Bq.g}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ proposé par Radakovitch *et al.* (1999) pour le golfe du Lion. Les *focusing factors*, ainsi calculés pour les trois stations T11, T12 et C4, sont présentés dans le Tableau 2.1. D'une manière générale, ce coefficient est supérieur à 1 pour les trois stations, ce qui indique plutôt des zones de dépôt *via* des apports latéraux. D'après ces résultats, le transport latéral apparaîtrait comme non négligeable dans le bilan d'accumulation sédimentaire. Il semble que les apports latéraux sont nettement plus importants sur la station T11 (*FF* entre 3,8 et 3,5), située dans la partie la plus profonde de l'étang et néanmoins relativement décentrée, proche des berges. Selon cette estimation, plus de 70 % des particules qui sédimentent sur cette station seraient issues de transports latéraux. Pour assurer la comparaison avec les données publiées dans la littérature, nous avons utilisé le facteur de *focusing factor* pour la correction de flux en contaminants organiques estimés dans nos carottes sédimentaires (cf. paragraphes suivants).

3.2.2. Détermination du taux de bioturbation

Récemment, Schmidt *et al.* (2007a et b) ont détaillé des résultats de leurs travaux sur la dynamique sédimentaire de l'étang de Thau. Les D_b (coefficient de biodiffusion ou de bioturbation en $\text{cm}^2.\text{a}^{-1}$) ont été également déterminés pour l'ensemble des carottes sédimentaires étudiées (Tableau 2.2).

Les D_b déterminés pour les trois stations (T11, T12 et C4) sont compris entre moins de 1 et $6,5 \text{ cm}^2.\text{an}^{-1}$ et sont situés dans l'intervalle déterminé par Schmidt *et al.* (2007b) en C4 et C5. Il s'avère que l'intensité de la bioturbation est plus élevée en été avec une variabilité plus importante dans la partie sous l'influence directe des tables ostréicoles (C5) (Schmidt *et al.*, 2007b). Les variations saisonnières sont associées aux variations de l'activité biologique. Au centre de la lagune et dans la zone proche des tables ostréicoles, cette activité est caractérisée par la présence de *Capitella capitata*, *Scolecipis fuliginosa* et *Nereis caudata*, mais leurs populations ne semblent pas être stables (Deslous Paoli *et al.*, 1998 ; Duport *et al.*, 2007). En été, l'activité benthique est plus intense, vraisemblablement en raison du déficit en oxygène, qui conduit à une bio-irrigation plus importante des sédiments. Par contre, les processus de mélange biologique de sédiments semblent limités aux couches superficielles dans la lagune, à l'exception des Eaux Blanches. En effet, les profondeurs de pénétration des radioéléments à courte durée de vie (^7Be et $^{234}\text{Th}_{\text{xs}}$) restent relativement faibles dans la lagune, en moyenne étant inférieures à 3 cm (Schmidt *et al.*, 2007b). Dans le petit étang (station T12), le mélange est plus profond, la pénétration des radioéléments atteignant 9 cm. Dans cette zone de l'étang, une épaisseur de la couche de mélange de 8 à 9 cm a également été rapportée par Monna (1996).

Taux de bioturbation
($\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$)

Tableau 2.2 – Taux de bioturbation dans les trois stations T11, T12 et C4 (2004 et 2005).

T11 04	nd
T11 05	6,5
T12 04	2,1
T12 05	1,3 – 1,7
C4 04	nd
C4 05	nd

3.2.3. Repère stratigraphique de la datation à partir des profils en césium-137

Le ^{137}Cs a été analysé sur quelques horizons sélectionnés des carottes sédimentaires. Les profils de la distribution du ^{137}Cs sont présentés sur la Figure 2.13. On recherche dans ces profils les horizons caractéristiques des repères marquant l'histoire de la contamination de sédiments par le ^{137}Cs .

Les concentrations faibles voire nulles en ^{137}Cs correspondent à la période antérieure aux premiers apports anthropiques de césium-137, liés au début des essais nucléaires dans l'atmosphère intervenus en 1952. Dans quatre carottes sédimentaires (T11 et T12 2004 et 2005), la profondeur supérieure à 20 cm correspond visiblement à cette période, tandis que, en C4, cet horizon se situe plutôt en dessous de 10 cm où l'activité de ^{137}Cs apparaît insignifiante. Dans la carotte 2005 de la station T11, l'horizon de 21 cm est daté de 1950-1952 (modèles CFCS et CIC) et de 1941 (modèle CRS). Dans les deux cas, cela correspond bien à la période antérieure aux essais nucléaires. La décroissance rapide du ^{137}Cs observée au centre de la lagune (en C4) ne peut pas être expliquée par un taux de sédimentation radicalement différent sur cette station. D'ores et déjà, ces résultats incitent à concevoir un artefact associé aux carottes sédimentaires de la station C4, ou à considérer que le régime sédimentaire envisagé n'est pas crédible (voir aussi la discussion sur la datation dans le paragraphe suivant).

Les profils du ^{137}Cs dans les couches plus récentes n'apportent pas les renseignements escomptés. Il apparaît que la résolution d'observation n'est pas suffisante pour séparer et bien positionner les deux pics attendus en ^{137}Cs , marquant d'une part le maximum des essais nucléaires (en 1962-1963) et d'autre part l'accident de Tchernobyl (en 1986). En effet, à la station T11, on observe des concentrations plus fortes en ^{137}Cs seulement dans les horizons compris entre 4,5 et 13 cm, et il y est difficile de distinguer des pics, alors qu'en T12 on remarque plutôt une couche mélangée, probablement confondue avec les plus fortes concentrations en ^{137}Cs , situées vraisemblablement dans la couche bioturbée (Tchernobyl) et juste au-dessous de cette couche (1962-1963). Enfin, en C4, on remarque que les niveaux les plus forts en ^{137}Cs sont présents à la surface des sédiments.

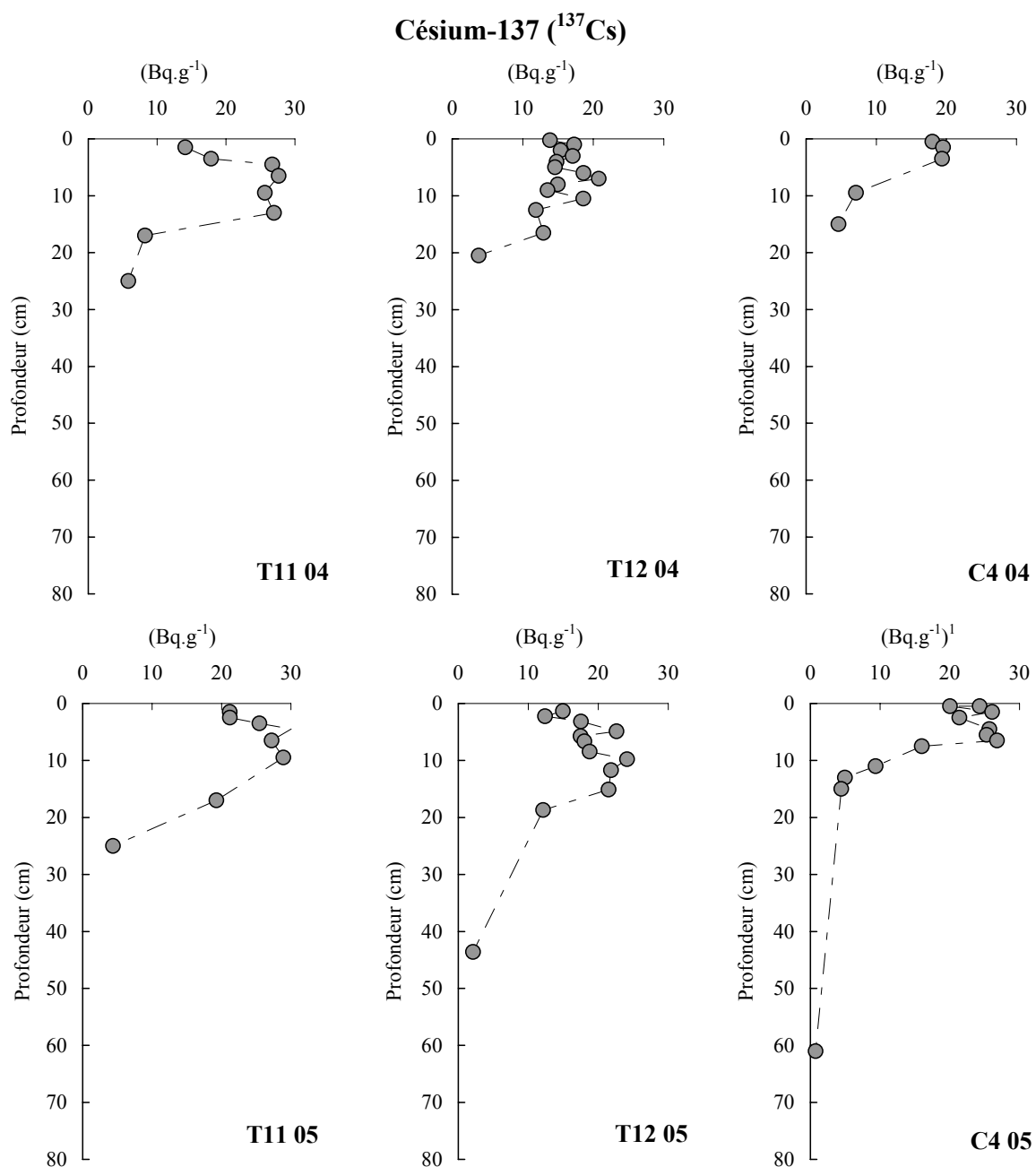


Figure 2.13 – Profil de l'activité du césium-137 (^{137}Cs) dans les six carottes sédimentaires T11, T12 et C4 (2004 et 2005) en fonction de la profondeur (en cm).

En conclusion, les seuls repères pour les carottes de l'étang se situent autour de 20 cm (T11 et T12) et de 10 cm (C4), où les concentrations en ^{137}Cs très faibles correspondraient aux années antérieures à 1952. On note, par contre, que quelques profils sédimentaires de ^{137}Cs déjà publiés pour certains sites, aussi bien aux États-Unis qu'en Europe, apportent des repères temporels très bien discernés (Michel, 1999 ; Lima *et al.*, 2003). Sur la Figure 2.14, est présenté le profil de ^{137}Cs déterminé par Michel (1999) dans le lac Blelham Tarn au Royaume-Uni. Ce profil est très distinctement marqué par des pics visiblement associés à l'accident de Tchernobyl et la période des essais nucléaires aériens. On remarque

également la très bonne résolution temporelle de cette carotte. Ce type de profil en ^{137}Cs est utile pour une éventuelle validation ou un ajustement stratigraphique de la datation effectuée au ^{210}Pb .

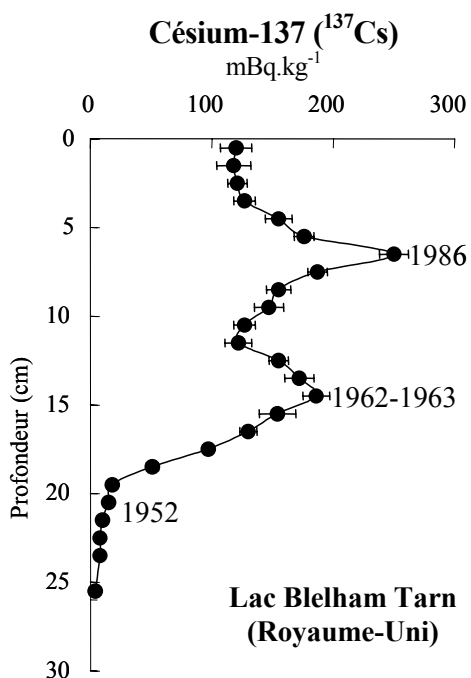


Figure 2.14 – Profil de l'activité du césium-137 (^{137}Cs) dans une carotte sédimentaire du lac Blelham Tarn au Royaume-Uni en fonction de la profondeur (en cm) (Michel, 1999).

3.2.4. Datation des sédiments de l'étang de Thau

Les résultats et la discussion présentés dans les paragraphes précédents montrent que la datation par le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ des carottes sédimentaires peut être compliquée par de nombreux paramètres parfois difficiles à appréhender. Ce sont les paramètres intrinsèques à la méthode de datation et, surtout, les paramètres liés aux conditions environnementales de l'étude (bioturbation, resuspension, redistribution de sédiments par des courants de fond et des turbulences ou encore remaniement anthropique). Ainsi, même si les taux de sédimentation ont pu être calculés pour les trois stations d'étude, la datation des carottes T12 (Eaux Blanches) et C4 (centre de l'étang) se révèle relativement délicate. En T12, la présence d'une couche bioturbée épaisse d'environ 9 cm complique sensiblement la datation. En effet, il est difficile d'attribuer un âge exact à cette couche, tandis qu'on peut supposer que la carotte C4 04 est tronquée – cette hypothèse apparaît plus clairement lors de l'examen des profils en contaminants sur cette station. La station C4 est située dans la zone proche du canal de navigation de l'étang, et on ne peut pas exclure que le prélèvement ait été effectué sur les sédiments dragués.

Les caractéristiques chimiques et la décroissance d'allure exponentielle du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ de la carotte T11 portent à croire que l'accroissement de la colonne sédimentaire sur cette station traduit bien l'accumulation de sédiment en fonction du temps. La datation des deux carottes 2004 et 2005 en T11 a été effectuée en utilisant les trois modèles CFCS, CIC, et CRS et les résultats sont présentés dans le Tableau 2.3. Les résultats sont quasiment identiques pour les deux années, confirmant ainsi que les deux carottes représentent la même chronologie sédimentaire. Notons, par ailleurs, que les deux modèles

CFCS et CIC donnent sensiblement les mêmes résultats, avec toutefois un écart un peu plus important au fond de la carotte 2005 (cette carotte était nettement plus profonde en 2005 qu'en 2004). Par contre, la chronologie du dépôt sédimentaire établie avec le modèle CRS s'écarte rapidement du modèle à taux constant. Si, dans la partie superficielle, cet écart reste relativement faible (3 à 5 ans dans les 10 premiers cm), il est déjà d'une dizaine d'années à 20 cm et d'environ 40 ans au fond de la carotte 2005. Il faut toutefois garder à l'esprit que la datation des couches âgées de plus de 120 ans correspond à l'extrême limite de la validation de la méthode de datation au ^{210}Pb et donc que les années antérieures à 1880 en T11 sont communiquées seulement à titre indicatif (Tableau 2.3). Différentes études ont démontré que l'enveloppe des âges fournie par ces trois modèles est en général relativement fiable (Robbins, 1978 ; Appleby et Oldfield, 1978 ; Dominik *et al.*, 1981). Il s'avère également que le modèle CRS est plus pertinent si on l'utilise sur les 80 dernières années (Radakovitch, 1995). Il est donc relativement difficile de conclure de manière définitive pour les carottes T11 sur la pertinence du choix pour la datation, entre les modèles à taux constants et le modèle CRS. C'est d'autant plus difficile que nous n'avons pas vraiment d'autres repères stratigraphiques valides pour ces carottes (cf. commentaires sur le ^{137}Cs). Il est tout à fait possible que la chronologie fournie par le modèle CRS soit un peu plus exacte pour les sédiments plus récents, tandis que le modèle CFCS reflète mieux les conditions sédimentaires plus anciennes. Dans les paragraphes suivants, la cohérence des données radiochronologiques sera confrontée à l'historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau. Pour cet examen, nous avons sélectionné la datation déterminée par le modèle à taux constant, principalement sur la carotte la plus complète de T11 2005. Cependant, nous allons voir que les profils des contaminants pour d'autres carottes sédimentaires (T12 et C4) fournissent également des éléments d'information cohérente, malgré la difficulté de la datation de ces carottes. Pour terminer, la résolution temporelle du registre sédimentaire en T11 (Tableau 2.3) est à considérer. Cette résolution temporelle dans une carotte sédimentaire dépend du taux de sédimentation et de l'épaisseur de son découpage en couches successives. Pour estimer la résolution temporelle en T11, la concentration des sédiments pour chaque couche (en g.cm^{-2}) est divisée par le taux de sédimentation moyen de cette carotte (en $\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Cette estimation fournit en effet une résolution relativement bonne (entre 2 et 2,5 ans) pour des horizons superficiels entre la surface et 10 cm, et une résolution plus faible (entre 4,4 et 6,5 ans) pour des couches plus profondes. En conclusion, les données radiochronologiques fournissent des éléments d'information concernant la dynamique sédimentaire au sein de l'étang de Thau. Ces résultats permettent d'aborder l'examen des profils en contaminants dans la colonne sédimentaire de l'étang.

Tableau 2.3 – Exemples de la datation calculée avec les modèles CFCS, CIC et CRS pour les carottes T11 2005 et 2004 ; les dates antérieures à 1880 sont données à titre indicatif.

2005	Horizon	Intervalle (cm)	Couche (g.cm ⁻²)	Cumul (g.cm ⁻²)	Modèle			Résolution (an)
					CFCS	CIC	CRS	
T11 H1	0-1	0,30	0,30	2003	2003	2003	2	
T11 H2	1-2	0,31	0,61	2001	2001	2000	2	
T11 H3	2-3	0,35	0,97	1998	1999	1997	2	
T11 H4	3-4	0,34	1,31	1996	1997	1995	2	
T11 H5	4-5	0,34	1,65	1994	1994	1992	2	
T11 H6	5-6	0,32	1,97	1992	1992	1990	2	
T11 H7	6-7	0,37	2,34	1989	1990	1987	2	
T11 H8	7-8	0,36	2,70	1987	1987	1984	2	
T11 H9	8-9	0,36	3,06	1984	1985	1981	2	
T11 H10	9-10	0,36	3,42	1982	1983	1978	2	
T11 H11	10-12	0,33	4,08	1978	1979	1973	4	
T11 H12	12-14	0,37	4,82	1973	1974	1967	5	
T11 H13	14-16	0,40	5,63	1967	1968	1961	5	
T11 H14	16-18	0,42	6,48	1961	1963	1954	6	
T11 H15	18-20	0,45	7,38	1955	1957	1947	6	
T11 H16	20-22	0,39	8,16	1950	1952	1941	5	
T11 H17	22-24	0,38	8,92	1945	1947	1935	5	
T11 H18	24-26	0,36	9,64	1940	1942	1929	5	
T11 H19	26-28	0,38	10,40	1935	1938	1923	5	
T11 H20	28-30	0,39	11,18	1930	1932	1917	5	
T11 H21	30-32	0,39	11,95	1925	1927	1911	5	
T11 H22	32-34	0,38	12,71	1920	1923	1905	5	
T11 H23	34-36	0,37	13,44	1915	1918	1899	5	
T11 H24	36-38	0,37	14,18	1910	1913	1894	5	
T11 H25	38-40	0,36	14,90	1905	1908	1888	5	
T11 H26	40-42	0,37	15,64	1900	1903	1882	5	
T11 H27	42-44	0,38	16,41	1895	1899	1876	5	
T11 H28	44-46	0,48	17,38	1888	1892	1868	6	
T11 H29	46-48	0,43	18,24	1883	1887	1862	6	
T11 H30	48-50	0,43	19,11	1877	1881	1855	6	
T11 H31	50-52	0,45	20,02	1871	1875	1848	6	
T11 H32	52-54	0,42	20,87	1865	1870	1841	6	
T11 H33	54-56	0,45	21,78	1859	1864	1834	6	
T11 H34	56-58	0,49	22,75	1852	1857	1826	6	
T11 H35	58-60	0,48	23,70	1846	1851	1819	6	
T11 H36	60-62	0,48	24,66	1839	1845	1811	6	
T11 H37	62-64	0,48	25,62	1833	1839	1804	6	
T11 H38	64-66	0,48	26,59	1826	1832	1796	6	
T11 H39	66-68	0,45	27,50	1820	1827	1789	6	
T11 H40	68-70	0,44	28,37	1814	1821	1782	6	
T11 H41	70-72	0,43	29,23	1809	1815	1775	6	
T11 H42	72-74	0,44	30,12	1803	1810	1768	6	

Tableau 2.3 – suite

2004				Modèle			Résolution
Horizon	Longueur (cm)	Couche (g.cm ⁻²)	Cumul (g.cm ⁻²)	CFCS	CIC	CRS	(an)
T11H1	0-0,5	0,23	0,23	2002	2001	2002	2
T11H2	0,5-1,5	0,28	0,51	2001	2000	2000	2
T11H3	1,5-2,5	0,29	0,80	1999	1998	1997	2
T11H4	2,5-3,5	0,31	1,11	1997	1996	1995	2
T11H5	3,5-4,5	0,31	1,43	1995	1994	1992	2
T11H6	4,5-5,5	0,32	1,74	1993	1992	1989	2
T11H7	5,5-6,5	0,33	2,08	1991	1990	1987	2
T11H8	6,5-7,5	0,34	2,42	1989	1988	1984	2
T11H9	7,5-8,5	0,33	2,75	1986	1985	1981	2
T11H10	8,5-9,5	0,34	3,10	1984	1983	1978	2
T11H11	9,5-11	0,71	3,81	1980	1979	1972	5
T11H12	11-13	0,75	4,56	1975	1974	1966	5
T11H13	13-15	0,78	5,34	1970	1969	1959	5
T11H14	15-17	0,79	6,12	1965	1964	1953	5
T11H15	17-19	0,74	6,87	1960	1959	1947	5
T11H16	19-21	0,76	7,62	1955	1954	1940	5
T11H17	21-23	0,72	8,35	1951	1950	1934	5
T11H18	23-25	0,73	9,08	1946	1945	1928	5
T11H19	25-27	0,72	9,80	1941	1940	1922	5
T11H20	27-29	0,75	10,56	1936	1935	1916	5
T11H21	29-31	0,71	11,27	1932	1931	1910	5
T11H22	31-33	0,76	12,03	1927	1926	1903	5
T11H23	33-35	0,81	12,84	1922	1921	1897	5
T11H24	35-37	0,76	13,60	1917	1916	1890	5

4. Profils sédimentaires en contaminants

Le travail présenté ici fournit des résultats originaux sur l'historique de la contamination des sédiments par les PCB, OCP et HAP au sein de l'étang de Thau. Il s'avère que ces résultats sont en bon accord avec les connaissances actuelles concernant l'historique de cette contamination en Europe et dans le monde. Ainsi, l'étude nous livre également des renseignements représentatifs des changements et de l'évolution de la contamination à plus grande échelle.

La présentation des résultats par famille chimique sera développée en quatre points :

- profils T11 (2004 et 2005), T12 et C4 (2004) en fonction de la profondeur ;
- historique et tendances de la contamination développés à partir des carottes datées de la station T11 ;
- inventaire et quantification de flux dans la colonne sédimentaire ;
- étude des sources et des empreintes chimiques de la contamination et de leur évolution.

Ce choix de présentation par famille permet de faire ressortir des différences notables entre les composés de synthèse, exclusivement anthropiques, tels que les PCB et le DDT, et les composés HAP, pour lesquels on identifie également une origine naturelle et le fond géochimique préindustriel. L'examen des profils des hydrocarbures aromatiques polycycliques est par ailleurs plus développé car l'évolution de leurs apports est étroitement liée à l'évolution, de l'utilisation des énergies fossiles en France. Les nombreux indices géochimiques caractérisant les sources et les origines des HAP seront donc examinés. Enfin, les profils des contaminants dans les carottes sédimentaires constituent des séquences stratigraphiques des dépôts sédimentaires étudiés. Ce type d'interprétation est pris en compte dans cette présentation des résultats.

4.1. Historique de la contamination en PCB

4.1.1. Examen des profils sédimentaires

Les profils des PCB en fonction de la profondeur dans quatre carottes sédimentaires sont montrés dans la Figure 2.15. Les concentrations sont exprimées comme la somme des sept congénères $\Sigma\text{CB_ICES}_7$: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180. Ces congénères sont des composés majoritaires et ont été choisis dans les divers programmes de surveillance du milieu marin (par exemple : OSPAR JAMP, 1992).

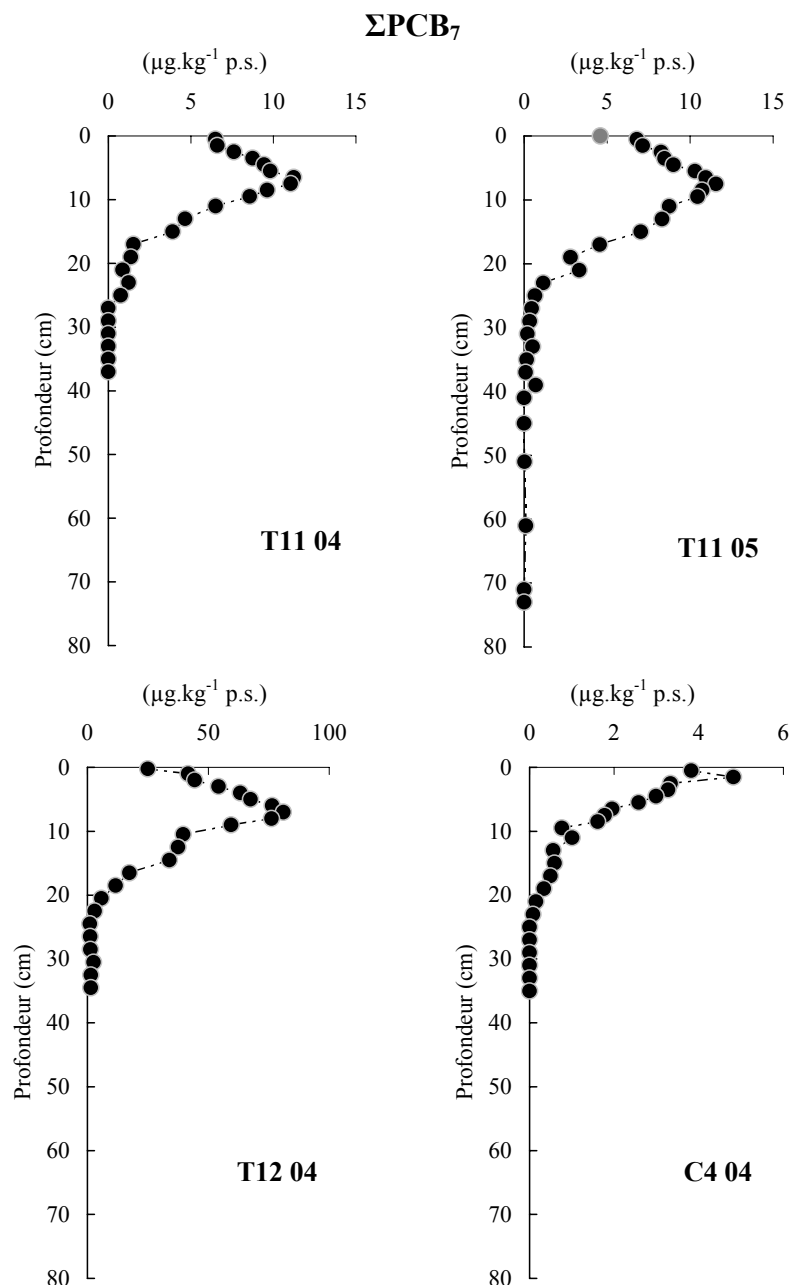


Figure 2.15 – Profils en fonction de la profondeur de la concentration en PCB (ΣPCB_7) dans les quatre carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005), T12 et C4 (2004).

L'allure générale de chaque profil des PCB dans les quatre carottes est clairement définie. En T11, les deux profils 2004 et 2005 sont remarquablement reproduits d'une année à l'autre, aussi bien pour les niveaux en PCB que pour l'allure des profils. Le profil en T12, correspondant à la station des Eaux Blanches, est presque identique à ceux de la station T11, à l'exception des concentrations, lesquelles sont environ sept fois plus fortes dans les couches entre la surface et 15 cm. On note une bonne conservation du profil dans la couche bioturbée relativement importante (environ 9 cm). Les profils T11 et T12 évoluent en trois tendances :

- i. les concentrations sont constantes et d'un niveau nul ou en dessous de la limite de détection dans le fond des carottes sédimentaires, entre 70-40 et 25 cm ;
- ii. les concentrations augmentent exponentiellement, de façon régulière, entre 25 et 7 cm ;
- iii. les concentrations diminuent de façon linéaire entre 7-8 cm et la surface. Ces profils sont caractérisés par la présence d'un pic des concentrations bien défini, situé entre 7 et 8 cm. Les niveaux maximaux pour la ΣPCB_7 sont en T11 et T12 respectivement de 11 et 81 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. et de 6,3 et 42 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s à la surface (3 premiers cm).

L'allure du profil en PCB à la station C4 est différente de celle des autres carottes sédimentaires. En effet les concentrations diminuent systématiquement dès la surface et jusqu'à l'horizon 20 cm. Toutefois, à partir de cette profondeur les concentrations sont constantes, soit nulles, soit en dessous de la limite de quantification. L'interprétation de ce profil s'avère relativement délicate. La singularité de ce profil par rapport à T11 et T12 est également observée pour les autres familles de contaminants (Figure 2.22 pour les OCP et Figure 2.26. pour les HAP).

4.1.2. Évolution historique et tendances temporelles

L'historique de la contamination par des PCB de l'étang de Thau est examiné à partir des carottes sédimentaires de la station T11. L'analyse géochronologique a mis en évidence pour cette station une bonne préservation des dépôts sédimentaires et les deux carottes ont pu être datées. En T12, la couche de mélange relativement importante rend la datation plus difficile, et le profil des contaminants en C4 est quant à lui atypique.

L'examen est réalisé à partir de la carotte T11 2005, plus profonde et analysée avec la meilleure limite de détection. La Figure 2.16 présente le profil des concentrations en PCB (ΣPCB_7) dans la carotte T11 2005, dont les horizons ont été datés avec le modèle CFCS.

D'après ces résultats, les trois tendances décrites précédemment correspondent aux périodes suivantes : avant 1935, les concentrations en PCB sont nulles ou en dessous de la limite de quantification ; après cette période, les concentrations commencent à augmenter. Cette augmentation exponentielle est presque entièrement régulière jusqu'aux environ de 1987 (daté à $1987 \pm 2,4$ ans selon les modèles CFCS et CIC et à 1984 en utilisant le modèle CRS). Après le pic, les concentrations diminuent jusqu'aux couches les plus récentes de la carotte sédimentaire, prélevée en 2005. Le profil des PCB dans l'étang de Thau reflète apparemment très bien l'évolution de la production, de la commercialisation et de l'utilisation en France des PCB (Breivik *et al.*, 2002). D'après l'étude menée par Breivik *et al.* (2002) sur les émissions globales de PCB dans le monde, la France a fait partie des pays industrialisés de l'hémisphère Nord ayant fortement consommé des PCB, comme d'autres pays d'Europe (principalement l'Allemagne), les pays de l'Est (principalement l'URSS – Russie), ainsi que les États-Unis et le Japon. La production française totale s'élève à 134 654 tonnes, soit environ 10 % de la production mondiale. La production française de PCB a commencé dans les années 1930 et s'est

arrêtée en 1984. Par ailleurs, d'après les données de l'OCDE (Organisation de coopération et de développement économiques) communiquées par Marchand *et al.* (1990), la production en France fut la plus intense dans les années 1970, avec environ 9 600 tonnes en 1973. Au début des années 1980, les premières restrictions sont mises en place, et la production diminue de façon significative. Elle passe de plus de 6 000 tonnes en 1980 à environ 3 700 tonnes en 1984. L'interdiction de commercialisation et d'utilisation des équipements contenant des PCB date de 1987 pour la France (décret 87-59 du 2 février 1987). Cependant, un stock très important de PCB est encore présent sur le territoire national dans les différentes installations industrielles (principalement dans de grands transformateurs et une multitude de plus petits condensateurs). Depuis 2002, la France a entrepris un plan d'élimination et de décontamination systématique des appareils contenant des PCB. Ce plan doit s'achever en 2010 (MEDD, 2002).

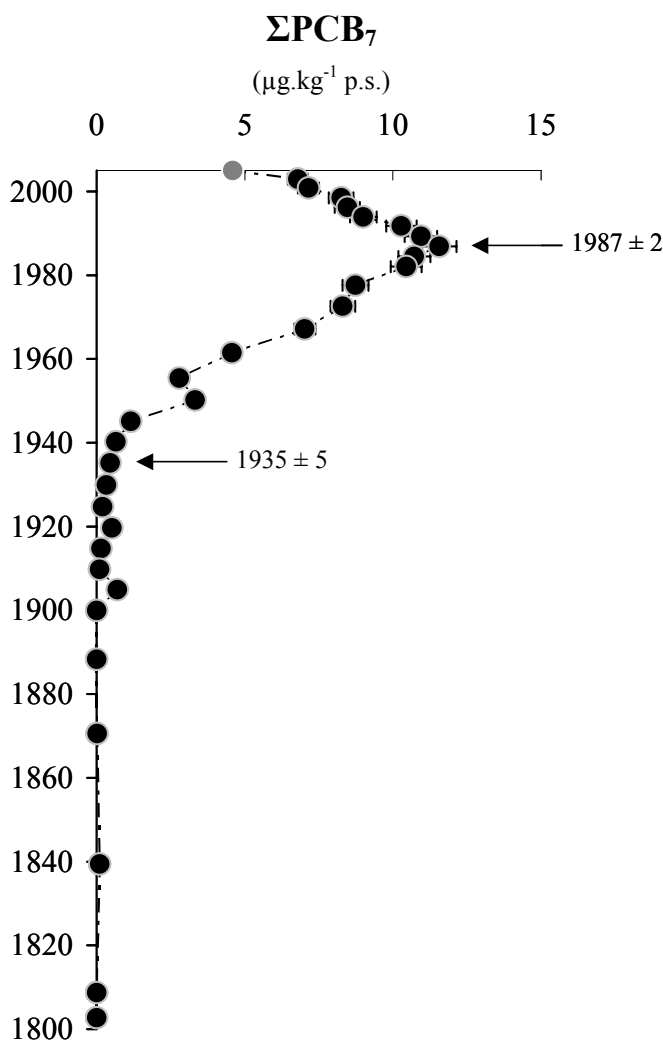


Figure 2.16 – Profil de la concentration en PCB (ΣPCB_7) dans la carotte sédimentaire T1120 05 datée (modèle CFCS).

ΣPCB_7 : CB28 + CB52 + CB101 + CB118 + CB138 + CB153 + CB180

● Analyse du sédiment non consolidé

Dans l'ensemble, on remarque que le profil des PCB dans la carotte sédimentaire de l'étang de Thau reconstitue assez fidèlement l'histoire de leur utilisation en France. Par ailleurs, en posant la question de

la comparaison de nos résultats avec d'autres données déjà publiées, on constate d'abord que relativement peu de profils de PCB sont bien définis dans les carottes sédimentaires datées, et ce malgré une bibliographie scientifique assez volumineuse concernant la contamination de sédiments lacustres et marins par les PCB. En Europe, on peut évoquer les travaux de Gevao *et al.* (1997), Rose et Rippey (2002), Grimalt *et al.* (2004) et Zennegg *et al.* (2007). Ces travaux mettent en évidence les différences régionales de l'historique de la contamination des sédiments par les PCB. Ces différences semblent être en bon accord avec les différences de production et d'utilisation de PCB dans chacun des pays concernés. Dans la carotte sédimentaire d'un lac au Royaume-Uni, Gevao *et al.* (1997) montrent le pic de la contamination en 1979 (± 2 ans) et les valeurs faibles avant 1950. En effet, la production de PCB au Royaume-Uni a commencé seulement en 1954, et elle est maximale entre 1965 et 1975, puis arrêtée en 1977 (Harrad *et al.*, 1994 ; Gevao *et al.*, 1997 ; Breivik *et al.*, 2002). Dans une autre étude des sédiments lacustres d'outre-Manche (nord-ouest de l'Ecosse), une tendance similaire a été observée avec un pic de contamination daté entre 1965 et 1979 (Rose et Rippey, 2002). D'après l'analyse d'une carotte sédimentaire couvrant une période allant de 1848 à 1999 dans lac Greifensee (Suisse), Zennegg *et al.* (2007) communiquent des profils de PCB (et de PCDD/F) également bien définis. Les concentrations faibles en PCB ont été observées dans les couches datées avant 1930. Une forte augmentation a été déterminée jusqu'aux années 1960, ce qui correspond à la période de contamination maximale par les PCB des sédiments du lac Greifensee. La plus forte chute des niveaux, apparue entre 1960 et 1980, est attribuée d'une part à la modernisation du traitement des rejets urbains (le lac Greifensee est localisé dans la région de Zurich) et d'autre part aux restrictions de l'utilisation des PCB, à partir des années 1970. Des tendances différentes ont été rapportées dans les lacs de haute montagne, dans les Pyrénées et dans les Tatry (Europe centrale) (Grimalt *et al.*, 2004). Dans les carottes sédimentaires de ces lacs (Redon dans les Pyrénées, Dlugi Staw, Starolesnianskie et Ladove dans les Tatry), on observe une croissance forte des niveaux à partir de 1950-1960, par contre on ne note pas de diminution significative dans les couches plus récentes des carottes sédimentaires de Redon et de Dlugi Staw. Dans le lac Ladove seulement, une chute des concentrations en PCB peut être notée tardivement, à partir de 1990 (Grimalt *et al.*, 2004). Dans ces lacs de haute montagne l'influence du bassin versant est faible, et ils reçoivent les PCB principalement *via* les retombés atmosphériques. Ces tendances peuvent également refléter que les restrictions de l'utilisation de PCB sont intervenues plus tardivement dans les pays d'Europe centrale (Breivik *et al.*, 2002).

Aux États-Unis et au Canada, depuis les travaux originaux de Eisenreich (1987) et de ses collaborateurs, un nombre plus important d'études a été consacré à la reconstitution historique de la contamination par les PCB dans des carottes sédimentaires prélevées surtout dans les lacs (pour en citer quelques-unes : Eisenreich *et al.*, 1989 ; Wong *et al.*, 1995 ; Muir *et al.*, 1996 ; Van Metre *et al.*, 1997 ; Rawn *et al.*, 2001 ; Schneider *et al.*, 2001 ; Van Metre et Mahler, 2004). Les profils des PCB dans les carottes des Grands Lacs reflètent souvent un historique concordant avec l'évolution de la production et des ventes de ces composés en Amérique du Nord (Eisenreich *et al.*, 1989 ; Wong *et al.*, 1995 ; Schneider *et al.*,

2001). Les pics de PCB se situent entre 1965-1969 dans le lac Ontario et en 1972 (± 4 ans) dans le lac Michigan (Eisenreich *et al.*, 1989 ; Schneider *et al.*, 2001). L'allure générale est identique à celle de Thau ou des autres sites fortement anthropisés, c'est-à-dire caractérisée par un début de l'accroissement des niveaux vers 1930, puis une augmentation exponentielle jusqu'aux pics. La décroissance des concentrations est ensuite régulière jusqu'aux couches les plus récentes, c'est-à-dire en 1998 dans le cas du lac Michigan. L'évolution des ventes de PCB aux États-Unis atteint le maximum dans les années 1968-1970 et a été arrêtée en 1977. D'autres études dans les lacs du Nord canadien, montrent différents profils des PCB dans les carottes sédimentaires (Muir *et al.*, 1996 ; Rawn *et al.*, 2001). Certains de ces profils reflètent bien les caractéristiques de la contamination associée à l'évolution de la production et de l'utilisation des PCB (par exemple dans le lac Kusawa, Muir *et al.*, 1996). Par contre, d'autres profils, surtout dans certains lacs arctiques (Sophia, Amituk et Hazen) localisés en zone éloignée de la source de la contamination, se caractérisent par les niveaux les plus forts en PCB déterminés à la surface des sédiments, datés entre 1982 et 1986 (Muir *et al.*, 1996). Une observation similaire a été évoquée précédemment pour certains lacs de hautes montagnes en Europe (Grimalt *et al.*, 2004).

En conclusion de ce paragraphe, on remarque surtout que, dans les zones plus fortement anthropisées, les différences régionales de la contamination historique des sédiments par les PCB semblent très bien refléter les écarts concernant les périodes de leur utilisation maximale et de leur réglementation dans les différents pays. En France, tel que le montre notre étude de l'étang de Thau, le pic de la contamination par les PCB est relativement tardif (entre 1984 et 1987), mais il semble bien correspondre à la date du décret de 1987 (interdisant la vente, l'achat et la mise sur le marché d'appareils neufs contenant des PCB) ainsi qu'à la date d'arrêt de leur production en 1984. Au Royaume-Uni et en Suisse, les concentrations de PCB dans les carottes sédimentaires commencent à décliner dès 1978 et 1960 respectivement, ces années concordant avec les efforts de la réglementation mise en oeuvre dans ces pays. De même, dans les Grands Lacs nord-américains, l'affaiblissement en PCB sédimentaires se détecte à partir de 1965-1972 ce qui coïncide avec le déclin des ventes de PCB aux États-Unis et au Canada. Cependant, l'histoire industrielle des PCB n'est pas la seule explication de leurs profils sédimentaires. Il apparaît clairement que, dans cet examen, on doit également prendre en compte l'influence des conditions environnementales (par exemple le transport, les processus diffusifs...) et parfois, des conditions locales (par exemple l'assainissement des rejets, la présence d'une source ...). Les incertitudes qui pèsent sur la datation et la résolution temporelle des carottes sédimentaires ne sont pas non plus à négliger. Certaines de ces questions se posent en particulier à l'échelle globale. En effet, dans les zones éloignées de sources de contamination (par exemple les lacs de haute montagne et les lacs arctiques), beaucoup de profils sédimentaires en PCB ne semblent pas être principalement liés à la réglementation. On peut supposer que, dans ces régions où la contamination est faible, les apports actuels en PCB *via* le transport atmosphérique représentent plus les processus de leur redistribution

globale (Wania et Mackay, 1996). Il semble qu'à cette échelle l'équilibre n'est pas atteint et que l'effet de la réglementation concernant les PCB dans ces régions éloignées pourrait se ressentir plus tard. Cela peut être aussi le cas pour des zones océaniques hauturières.

Quantification de tendances temporelles

Les profils sédimentaires en PCB, bien définis, nous permettent la quantification des tendances dans le temps. Les variations sont considérées comme décrivant une cinétique de premier ordre. Pour cette estimation, on prend en compte les profils sédimentaires des deux stations T11 (2004 et 2005) et T12 (2004). On distingue dans les profils deux périodes : une première est assimilée à la croissance des concentrations et une deuxième à la diminution des concentrations en PCB. Ce calcul prend en compte la somme des PCB analysés et quantifiés (vingt trois congénères).

- Le calcul de la croissance est présenté pour la station T11 (2004 et 2005) (Figure 2.17).

Ces résultats renseignent sur la dynamique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par les PCB. On remarque d'abord que la vitesse de la contamination a varié au cours du temps. Entre 1935 et 1965, les concentrations, faibles au départ, augmentent rapidement, avec un taux de premier ordre (k_1) égal à $0,103 \text{ a}^{-1}$ (en T11 2005). A partir de 1965 et jusqu'à la concentration maximale (vers 1987 ± 2 ans), la vitesse diminue presque quatre fois ($k_2 = 0,026 \text{ an}^{-1}$). Si les deux carottes T11 (2004 et 2005) exhibent des caractéristiques similaires concernant la dynamique de la contamination, la différence dans les cinétiques après 1965 n'est pas facile à expliquer (Figure 2.17). On considère toutefois que la carotte T11 (2005) est plus complète et sans doute plus représentative des tendances observées.

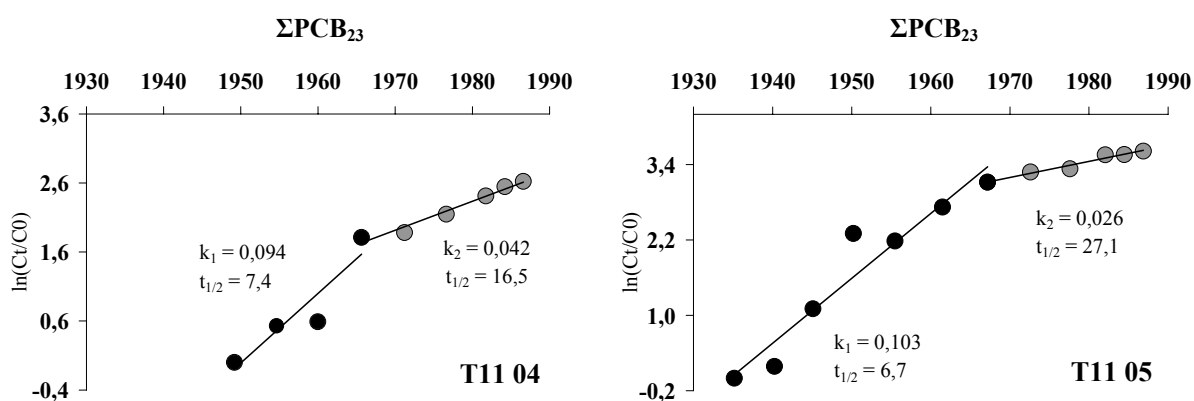


Figure 2.17 – Estimation de la vitesse d'augmentation des concentrations en PCB (ΣPCB_{23}) dans les sédiments des deux carottes sédimentaires de la station T11 (2004 et 2005). $t_{1/2}$ correspond au temps (en années) nécessaire pour doubler la concentration en PCB sédimentaires.

- Les vitesses de la décroissance de la contamination de sédiments par les PCB ont été calculées pour la station T11 (2004 et 2005) et pour la station T12 2004 (Figure 2.18).

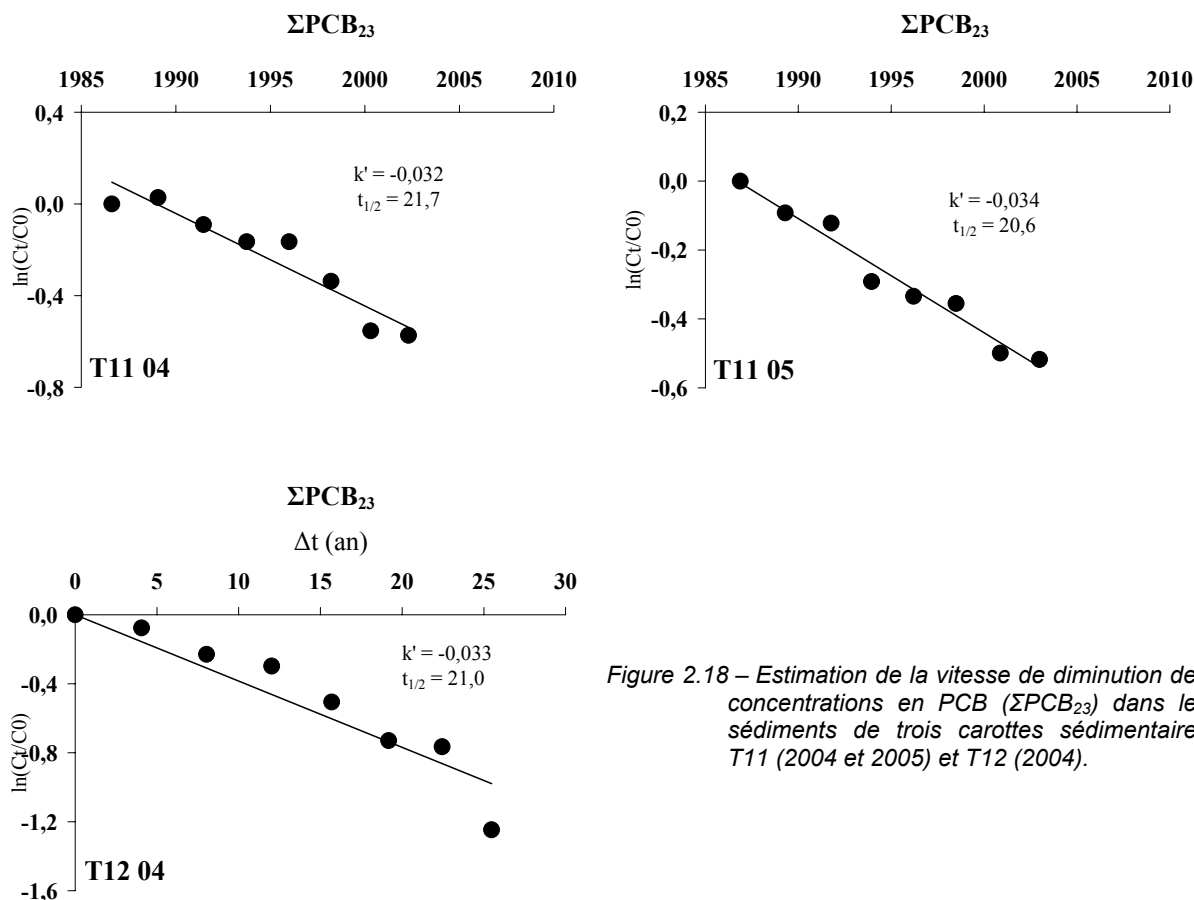


Figure 2.18 – Estimation de la vitesse de diminution des concentrations en PCB (ΣPCB_{23}) dans les sédiments de trois carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005) et T12 (2004).

On rappelle que cette dernière carotte sédimentaire n’a pas été datée. Cependant, on attribue un intervalle de temps d’environ 30 ans à la couche du dépôt correspondant dans cette carotte à la période de la diminution des concentrations en PCB (calcul effectué avec un taux de sédimentation de $0,13 \text{ g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$). Les taux de premier ordre de réduction des concentrations en PCB sont très proches en 2004 et 2005 à la station T11 ($k' = 0,032 \text{ a}^{-1}$ et $k' = 0,034 \text{ a}^{-1}$ pour 2004 et 2005). Cette décroissance est identique en T12 ($k' = 0,033 \text{ a}^{-1}$). Des résultats similaires pour les deux périodes non présentés dans la Figure 2.17 et la Figure 2.18 ont été obtenus pour chaque classe de PCB tri- à hexa-chlorés.

D’après ces résultats, si la vitesse de décroissance reste la même, le temps nécessaire pour un retour aux concentrations faibles de 1935 est d’environ 90 ans. En d’autres termes, un retour à des concentrations considérées comme très faibles (inférieures à $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1} \text{ p.s.}$) ne sera pas observé dans l’étang de Thau avant 2090. Une étude récente sur la diminution, sur les 30 dernières années environ, des niveaux en PCB dans les sédiments du lac Michigan (Canada) a été réalisée par Schneider *et al.* (2001). Le taux de premier ordre de la décroissance en PCB déterminé dans les sédiments du lac Michigan est proche de

notre résultat ($k = 0,027 \text{ a}^{-1}$ et $t_{1/2} = 22,3 \text{ ans}$). Par contre, la vitesse de la décroissance de la contamination par les PCB révélée par des études du biote en milieu marin (analyses rétrospectives des échantillons archivés et des données de la surveillance) est souvent plus rapide (Munschy *et al.*, 2005 ; Munschy *et al.*, 2006 ; Johansson *et al.*, 2006).

Dans l'étang de Thau, la cinétique de premier ordre de la décroissance en PCB dans les 25 dernières années est égale chez la moule à $0,087 \text{ a}^{-1}$ ($t_{1/2} = 8 \text{ ans}$) (Munschy *et al.*, 2006). Un taux encore plus rapide de déclin des PCB dans la colonne d'eau a été déterminé dans le lac Supérieur ($k = 0,20 \text{ a}^{-1}$, $t_{1/2} = 3,5 \text{ ans}$) (Jeremiason *et al.*, 1994). Il est possible que ces différences indiquent une dynamique complexe du cycle biogéochimique des PCB dans les écosystèmes marins et lacustres. Dans ces systèmes, les sédiments peuvent jouer le rôle de puits et de source pour les composés hydrophobes comme les PCB.

4.1.3. Inventaire et quantification de flux

Les résultats obtenus sur les carottes sédimentaires permettent le calcul de l'inventaire et l'estimation des flux en PCB dans l'étang de Thau. Ces données fournissent des indications quant aux stocks sédimentaires accumulés et à leur dynamique propre (cf. le chapitre I).

L'inventaire (exprimé en ng.cm^2) et les flux en PCB (exprimés en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) dans les trois stations de l'étang sont présentés dans le Tableau 2.4. Les résultats sont donnés pour la somme de 18 congénères pour mieux représenter la quasi-totalité des PCB analysés. L'inventaire a été déterminé sur la colonne sédimentaire de la surface au fond de la carotte, avec pour limite le dernier niveau des concentrations quantifiables. Les flux sont communiqués pour les sédiments de surface (la moyenne sur 3 cm) et pour les horizons correspondant au pic de la contamination, représentant ainsi les flux actuels et maximaux. Par ailleurs, on rapporte les flux corrigés et non corrigés par le facteur de *focusing factor* (*FF*). Dans le même tableau sont rassemblées les données de l'étang de Thau et les données publiées sur les inventaires et les flux en PCB dans les sédiments, ainsi que sur les flux dans la colonne d'eau et atmosphérique en Méditerranée.

Le Tableau 2.5 présente les données publiées sur les inventaires et les flux en PCB dans les sédiments, principalement lacustres, en Europe, aux États-Unis et au Canada. Les flux non corrigés sont présentés (par exemple pour les sites européens) lorsque le *FF* n'est pas disponible. Nous noterons que pour les lacs arctiques seuls quelques exemples sont présentés avec, pour les deux premiers, des lacs de faible et moyenne latitudes puis les lacs Sophia et Hazen, les plus polaires et relativement isolés, pouvant être considérés comme des lacs de référence de contamination en PCB.

Tableau 2.4 – Inventaire et flux en PCB dans les sédiments de l'étang de Thau, et les flux sédimentaires, dans la colonne d'eau et atmosphérique en Méditerranée nord-ouest. Les données représentent différentes sommes de PCB et les flux dans la colonne d'eau sont estimés sur la base des flux journaliers. Les inventaires et les flux de l'étang de Thau sont présentés corrigés par le focusing facteur.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux sed. g.cm ⁻² .a ⁻¹	Focusing	Inventaire ng.cm ⁻²	Flux _{surf} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} date
<i>Étang de Thau</i>							
T11	2004	0,14	3,8	15	4	5	1984-1989
T11	2005	0,15	3,5	26	5	7	1982-1987
T12	2004	0,13	1,4	500	59	121	
C4	2004	0,12	1,9	13	4		
<i>Mer Méditerranée</i>							
<i>Flux sédimentaires</i>							
Méd. N-O haute ^{1,5}	1987-1991	0,025			1-2,6		
Golfe du Lion ^{1,2}	1987-1991	0,06-0,24			4-12		
Pro-delta du Rhône ^{1,2}	1987-1991	≥ 1,00			390-1340		
Pro-delta de l'Ebre ¹	1987-1991				24-157		
<i>Flux sans la colonne d'eau</i>							
Méd. N-O haute ³	1993-1994				2-10		
Golfe du Lion	1988-1990						
<i>Flux atmosphérique</i>							
Med. N-O ⁴					0,64		

(1) Tolosa *et al.*, 1995 ; (2) Lipiatou et Saliot 1991 ; (3) Dachs *et al.*, 1997 ; (4) Albaigés, 2005 ; (5) Lipiatou *et al.*, 1997.

Dans le grand étang, les flux actuels en PCB sont relativement homogènes (en moyenne 4,3 µg.m⁻².a⁻¹). Par contre, dans le petit étang, aussi bien l'inventaire que le flux sont nettement plus forts (500 ng.cm⁻² et 59 µg.m⁻².a⁻¹ respectivement). Ce flux en PCB dans le petit étang correspond à des flux déterminés pour les zones fortement urbanisées ou industrialisées tels que, par exemple, dans le lac Ontario (entre 60 et 82 µg.m⁻².a⁻¹), tandis que les flux actuels de la partie centrale de l'étang de Thau se situent à des niveaux déterminés dans les parties moins contaminées du lac Michigan (5 µg.m⁻².a⁻¹, voir le Tableau 2.5). Cependant, les flux de PCB dans l'étang de Thau restent toujours dix à cinquante fois plus forts que les flux dans les lacs arctiques au Canada (Muir *et al.*, 1996). Par ailleurs, les apports actuels en PCB dans les sédiments de l'étang de Thau semblent être du même ordre de grandeur, quoique supérieurs, à ceux déterminés dans le golfe du Lion (entre 8 et 17 µg.m⁻².a⁻¹ et entre 4 et 12 µg.m⁻².a⁻¹ en flux non-corrigé respectivement dans le grand étang et le golfe du Lion (Tableau 2.4). On note également que le flux historique maximal de PCB dans le petit étang (121 µg.m⁻².a⁻¹) se distingue par son niveau deux fois plus élevé que celui du flux actuel. Il apparaît donc que la contamination de l'étang de Thau par les PCB reste à des niveaux relativement élevés, et que cette contamination était nettement plus élevée encore dans le passé.

Tableau 2.5 : Inventaires et flux sédimentaires en PCB dans les Grands Lacs d'Amérique du Nord, les lacs d'Europe et les lacs arctiques.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux séd. g.cm ⁻² .a ⁻¹	Focusing	Inventaire ng.cm ⁻²	Flux _{surf} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} date
<i>Grands lacs d'Amérique du Nord et d'Europe</i>							
Lac Supérieur ¹	1990	0,01	1,1	4	0,7		
Lac Michigan ²	1991-1992	0,04	1,5-2,4	80-90	21-29		
Lac Michigan ¹	1998	0,1-0,11	5,8-8,5	33-44	5	6-16	1970-1980
Lac Ontario ^{1,3}	1990	0,03-0,08	1,1-2,2	321-605	60-82	250-350	1970-1975
Lac Greifensee ⁴	2003				4	130	1960
Esthwaite Water ⁵	1995	0,99			20-30	60	1975-1980
<i>Lacs arctiques</i>							
L382 ⁶		0,01	2,0	3,5	1,1	1,4	1984
Lac Kusawa ^{6,7}	1992-1995	0,02	0,8-1,0	11-16	0,7-1,7	2,8-3,6	1963-1974
Lac Sophia ⁶		0,01	4,4	0,5	0,1	0,1	1982
Lac Hazen ⁶		0,03	2,0	1	0,3	0,3	1986

(1) Schneider *et al.*, 2001 ; (2) Golden *et al.*, 1993 ; (3) Wong *et al.*, 1995 ; (4) Zennegg *et al.*, 2007 ; (5) Gevaio *et al.*, 1997 ; (6) Muir *et al.*, 1996 ; (7) Rawn *et al.*, 2001.

4.1.4. Examen des empreintes

L'empreinte chimique des PCB peut se décrire par la proportion relative de chaque groupe d'homologues de congénères, caractérisé par le degré de chloration différent.

La Figure 2.19 présente la composition relative des homologues tri- à octa-substitués sur trois niveaux de la carotte T11 2005. Le niveau de surface correspond au premier cm de la carotte sédimentaire, le deuxième niveau à l'horizon où les plus fortes concentrations ont été observées (7,5 cm). Le dernier horizon correspond aux sédiments relativement anciens (vers 1950) où des faibles concentrations ont été déterminées, mais où chaque composé était encore quantifiable.

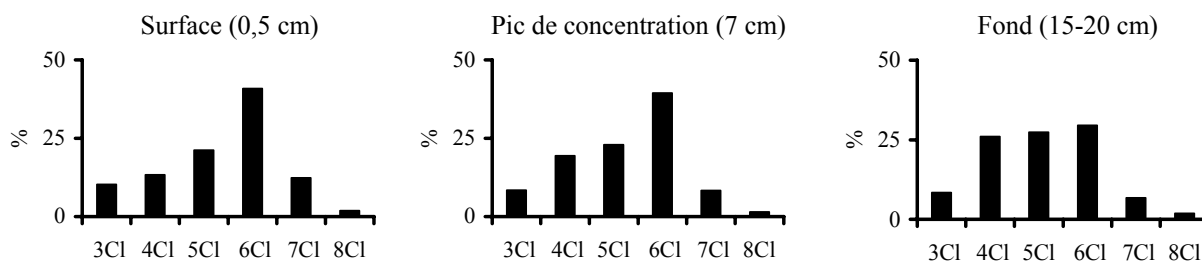


Figure 2.19 – Concentration (% par rapport à la somme des individuels) des homologues tri- à octa-chlorés pour trois niveaux de la carotte T11 2005, la surface, le pic de concentration et le fond.

Dans les sédiments de surface, les PCB sont majoritairement représentés par les homologues penta- et hexa-substitués. Cette composition est proche des mélanges techniques les plus chlorés, tels que Aroclor 1260 ou Clophen A60, dont l'empreinte est caractérisée par la prédominance des homologues hexa-

substitués. Cette composition est proche de celle observée par Tolosa *et al.* (1995) dans les sédiments méditerranéens. La composition a peu évolué au cours du temps, entre le pic de la contamination vers 1987 et la surface de sédiment échantillonné en 2005. Par contre, dans le fond de la carotte sédimentaire, on observe une augmentation du pourcentage en composés tétra- et penta-chlorés. Cette tendance est également observée dans la Figure 2.20 où chaque groupe de tri- à hepta- substitué est illustré par un congénère bien représenté dans le mélange, respectivement CB28, CB49, CB101, CB153 et CB180. Ces congénères quantifiés sur la quasi totalité des 30 cm permettent d’observer des profils relativement complets. On observe sur ces profils la diminution des hexa- et hepta-CB au profit des molécules moins chlorées. Au-delà de 25 cm, l’analyse est plus délicate car les niveaux sont très faibles, pouvant induire des artéfacts. Cependant, on remarque qu’à partir de 20 cm, où les concentrations en PCB deviennent très faibles, le CB180, pourtant bien représenté dans les mélanges, n’est plus quantifiable alors que les molécules moins chlorées (CB28 et CB49) le sont toujours bien que minoritaires.

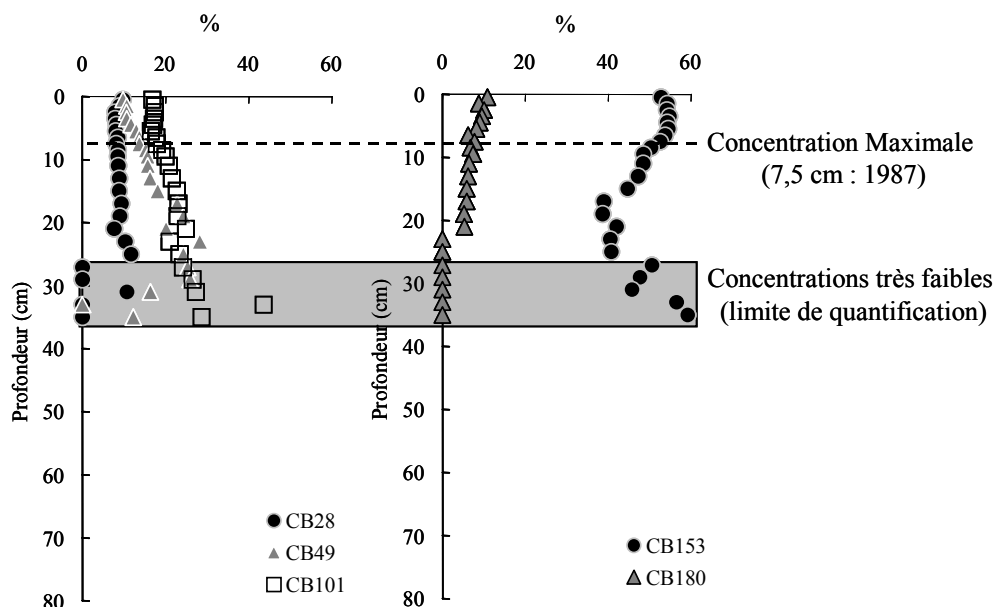


Figure 2.20 – Profils en fonction de la profondeur de cinq congénères PCB (CB28, CB49, CB101, CB153 et CB180) en pourcentage par rapport à la somme de concentration de ces cinq CB dans la carotte T11 2005.

Trois hypothèses pourraient expliquer les variations de composition de PCB dans le sédiment :

1. La consommation des PCB pourrait avoir évolué et changé au cours du temps avec l’utilisation de mélanges techniques plus ou moins chlorés.

Les PCB ont été commercialisés et utilisés pour diverses applications sous la forme de mélanges techniques. Chaque mélange est caractérisé par un degré de chloration obtenu selon les conditions de synthèse. Cette spécificité donne une empreinte caractéristique du mélange commercial. On ne peut pas exclure que les mélanges contenant plus de composés tétra- et penta-chlorés (par exemple Aroclor 1254 et 1248, Clophen A50 et A40 ou encore Fenchlor 54)

aient été utilisés en plus grande quantité au début de l'introduction des PCB sur les marchés (Erickson, 1997). Cependant, d'après Breivik *et al.* (2002), il est difficile d'estimer la production des PCB par mélange pour la France.

2. La dégradation des molécules aurait modifié la composition du mélange dans les sédiments.

Les PCB ont notamment été utilisés pour leurs propriétés stables, ce sont donc des composés persistants et peu dégradables. Dans le compartiment sédimentaire, il est cependant possible que ces molécules subissent des processus de dégradation en condition oxygène ou anoxique qui ont pour conséquence la perte d'atomes de chlore sur la molécule. Les sédiments de l'étang de Thau étant anoxiques, la dégradation possible est la déchloration réductrice. Ce type de dégradation est toutefois très lent et très limité. De plus, celle-ci pourrait ne pas avoir lieu sous condition sulfato-réductrice (Alder *et al.*, 1993). On peut trouver des données assez contradictoires quant à la persistance des PCB dans les carottes sédimentaires. Dans les conditions environnementales des sédiments lacustres et marins, les congénères plus chlorés sont généralement considérés comme plus stables (Schneider *et al.*, 2001 ; Pakdeesusuk *et al.*, 2005). Dans la carotte T11, on observe une contribution plus faible des composés hexa-chlorés dans les couches du fond. Il est donc peu vraisemblable que la déhalogénéation ait pu influencer les empreintes présentées en T11.

3. La diffusion moléculaire pourrait expliquer certaines variations dans la composition des PCB dans les sédiments.

L'influence de ce processus est sans doute difficile à discerner dans l'empreinte représentée par des groupes de congénères. Sans doute la mobilité diffusive est-elle à prendre en compte dans l'étude du comportement des composés individuels et de leur modélisation (cf. chapitre III). Les composés les moins chlorés sont plus solubles que leurs homologues de plus fort poids moléculaire. La diffusion des tri- et tétra-substitués vers les sédiments plus anciens, le long du gradient de concentration, pourrait influencer la composition du mélange dans les sédiments anciens. De plus, pour ces horizons, des concentrations faibles mais quantifiables sont observées pour le CB49 (Figure 2.20) mais également pour le CB28 (seulement à partir de 20 cm), tandis que des composés de plus fort poids moléculaire tels que le CB180, pourtant bien représenté dans les couches plus récentes, ne sont plus quantifiables en dessous de 20 cm (Figure 2.20). La diffusion des molécules les moins chlorées pourrait ainsi expliquer ce résultat. Des observations similaires ont été faites dans les sédiments de l'Esthwaite Water (Royaume-Uni) (Gevao *et al.*, 1997).

En conclusion de ce paragraphe, on constate que l'évolution de la composition des PCB dans des carottes sédimentaires peut avoir différentes origines. Notre étude n'avait pas pour ambition d'expliquer finement ces changements. On retient que, dans l'étang de Thau, l'hypothèse de l'évolution de l'utilisation des différents mélanges techniques aurait vraisemblablement joué le rôle prépondérant dans le changement des empreintes des PCB dans les carottes sédimentaires. On ne peut également exclure

l'hypothèse d'un éventuel rôle de la diffusion moléculaire des PCB les plus solubles vers les couches plus anciennes, dont les concentrations en PCB sont plus faibles.

4.2. Historique de la contamination en DDT

4.2.1. Examen des profils sédimentaires

Les profils de la contamination en DDT (dichloro-diphényl-trichloréthane) dans les quatre carottes sédimentaires sont représentés par un des produits de sa dégradation, le p,p'-DDE (p,p'-dichlorodiphényl-dichlor-éthylène) (Figure 2.21).

Actuellement Le DDT est interdit en Europe depuis assez longtemps, et la contamination de l'environnement par cet insecticide organochloré est souvent représentée par la somme de ses différents isomères (p,p'-DDT, o,p'-DDT...) et de leurs métabolites (p,p'-DDE, o,p'-DDE, p,p'-DDD...) ou par un de ces composés. Le DDE est l'un des métabolites du DDT produit lors de sa dégradation en milieu aérobie (Iwata *et al.*, 1993 ; Pereira *et al.*, 1996). Du fait de la grande stabilité chimique du p,p'-DDE, ce composé devient actuellement majoritaire dans l'environnement. En effet, dans les carottes sédimentaires de l'étang de Thau, nous n'avons pas pu systématiquement déterminer sur toutes les couches tous les isomères et métabolites du DDT. Le DDE a été trouvé aux concentrations les plus élevées et plus fréquemment. Ainsi, pour assurer une bonne représentativité et la comparabilité des résultats, nous avons sélectionné le p,p'-DDE pour l'examen des profils sédimentaires.

Les profils du p,p'-DDE en fonction de la profondeur dans les quatre carottes sédimentaires présentent une allure générale très comparable à celui des PCB pour les même carottes. L'histoire et la dynamique de la contamination de l'étang de Thau par ces composés comportent donc malgré leurs origines tout à fait différentes des traits conjoints. Au fond des carottes, dans les couches les plus anciennes, les concentrations en p,p'-DDE sont en dessous de la limite de quantification, reflétant le caractère entièrement anthropique du DDT. Les pics de concentration se situent à environ 10 cm dans les carottes de 2004 et entre 9 et 13 cm dans la carotte T11 2005. Ces pics de concentration du p,p'-DDE se trouvent systématiquement quelques centimètres en dessous de ceux observés pour les PCB. Après les pics, les niveaux diminuent régulièrement jusqu'à la surface. Il est à noter que les niveaux du p,p'-DDE en T11 et en T12 sont du même ordre de grandeur. On n'observe donc pas une contamination nettement plus forte dans le petit étang, comme il a été relevé pour les PCB. Enfin, le profil en C4, comme pour les PCB, est atypique et semble accrédi-ter l'hypothèse d'une carotte dont les couches supérieures ont été coupées

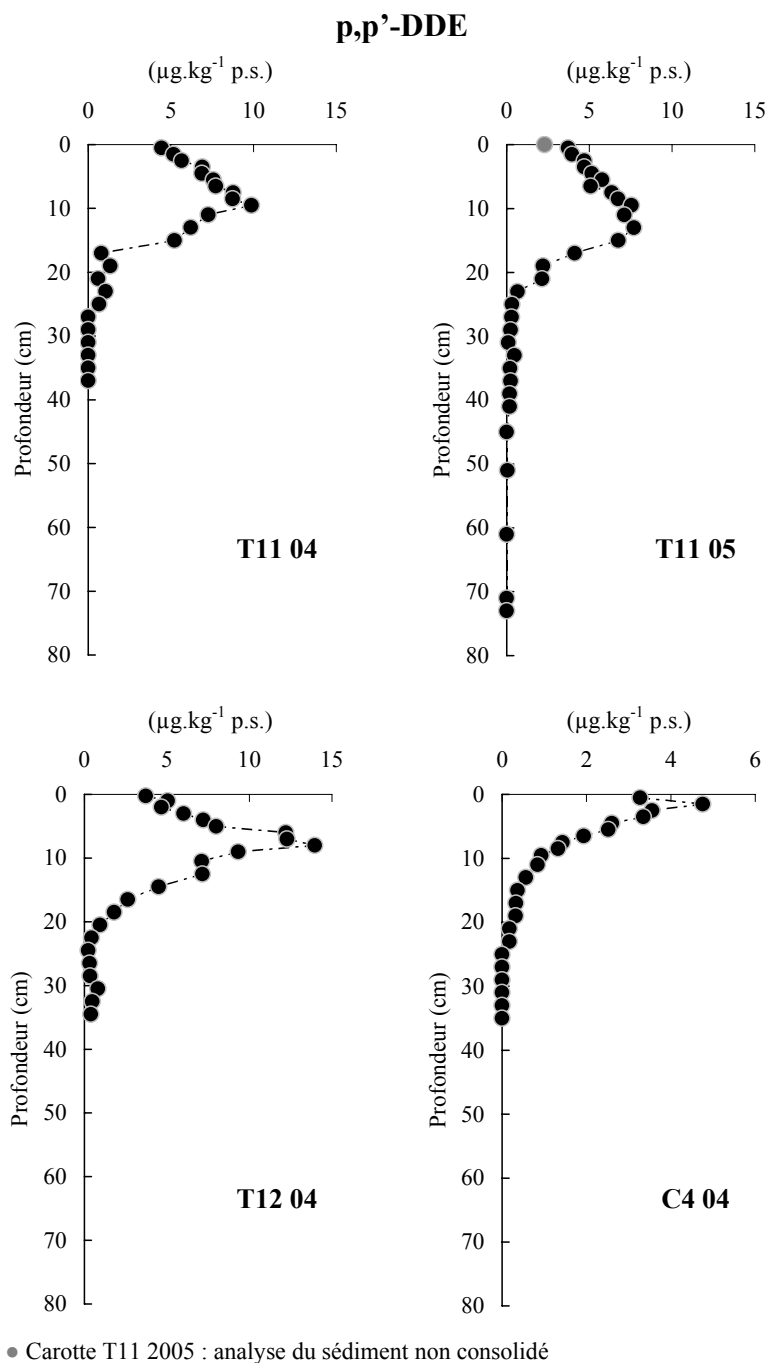


Figure 2.21 – Profils en fonction de la profondeur de la concentration en p,p'-DDE (exprimé en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) dans les quatre carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005), T12 et C4 (2004).

4.2.2. Evolution historique et tendances temporelles

L'histoire de la contamination est examinée à partir des deux carottes de la station T11 (2004 et 2005). Les profils des concentrations (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) dans les différents horizons datés (selon le modèle CFCS), sont présentés dans la Figure 2.22.

Dans ces carottes sédimentaires, le p,p'-DDE avant 1945 n'est pas détecté, ou il se trouve à des concentrations très faibles. A partir de 1945, les concentrations augmentent régulièrement jusqu'en

1973, et elles sont alors les plus fortes pendant presque 10 ans (jusqu'à 1982 environ pour T11 2005). D'après les deux carottes sédimentaires, les niveaux commencent à diminuer à partir du début des années 1980. Les propriétés insecticides du DDT ont été découvertes en 1939. Il fut rapidement et largement utilisé lors des campagnes de démoustication à la fin des années 1940 en particulier dans les zones humides du sud de la France. L'usage agricole du DDT en France a d'abord été limité en 1971, puis interdit en 1979 (Tolosa *et al.*, 1995). On remarque que les profils sédimentaires dans l'étang de Thau reflètent assez fidèlement cet historique de son utilisation et de sa réglementation en France. Les premiers niveaux significatifs observés dans les sédiments, et datés à partir du milieu des années 1940 sont bien corrélés avec le début de l'utilisation du DDT comme insecticide. En outre, la diminution observée dans les sédiments récents correspond à la période d'interdiction du DDT. La bonne concordance entre la datation et les profils sédimentaires des contaminants anthropiques (PCB et DDT) renforce l'idée d'une bonne conservation des séquences stratigraphiques des dépôts sédimentaires dans l'étang de Thau.

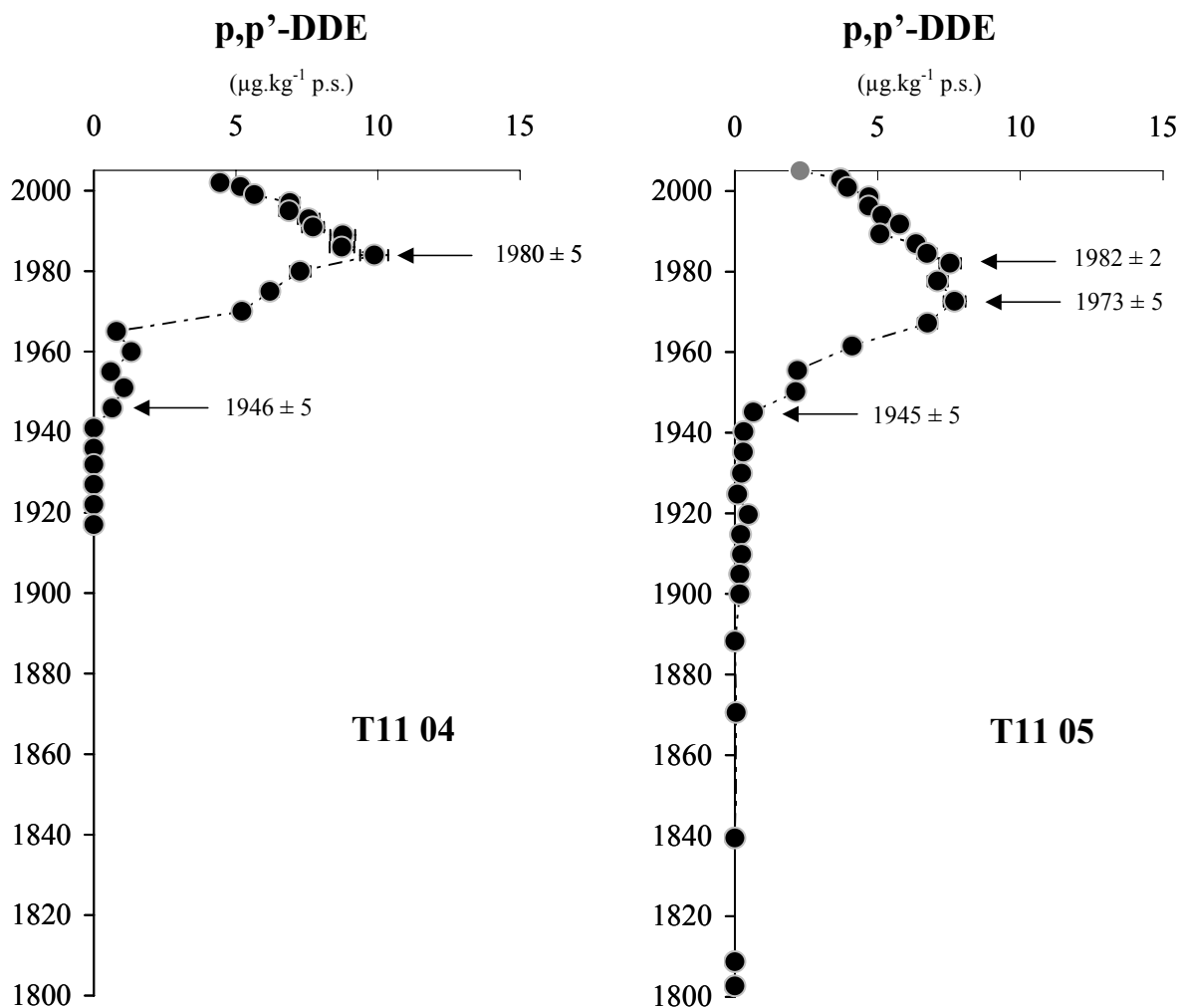


Figure 2.22 – Profils de la concentration en p,p'-DDE (exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) dans les sédiments des deux carottes sédimentaires datées de la station T11 (modèle CFCS).

Les résultats obtenus ici montrent également un profil bien défini dans les carottes sédimentaires datées (en T11). La bibliographie scientifique concernant la contamination des sédiments lacustres par le DDT est moins fournie que pour les PCB. Parmi les travaux communiqués, on peut citer Sanders *et al.* (1992), Golden *et al.* (1993), Wong *et al.* (1995) dont les sites d'études sont respectivement situés en Europe (Angleterre) et dans le nord des Etats-Unis (Grands Lacs), mais également Rawn *et al.* (2001) pour les lacs arctiques. Les résultats obtenus par Wong *et al.* (1995) dans des carottes sédimentaires prélevées dans le lac Ontario ont donné certains profils datés de la contamination en DDT relativement bien définis. Dans cette partie du monde, le DDT a été fortement utilisé à partir de la fin de la seconde guerre mondiale, avec un pic de production, entre 1958 et 1960. Il fut interdit en 1972 aux États-Unis et au Canada. Ces auteurs observent un pic des concentrations dans les sédiments situé entre 1955 et 1965 c'est à dire plus tôt que pour les PCB (1965-1970). Par contre, les profils dans des zones les plus isolées de la contamination, comme certains lacs arctiques (Hanson, Lindeman, Kusawa), montrent des niveaux maximaux dans les sédiments contemporains comme il été observé pour les PCB (Rawn *et al.*, 2001).

Pour conclure ce paragraphe sur l'historique de la contamination par le DDT, les sédiments semblent bien refléter l'histoire de son utilisation, avec des écarts entre les sites dus à des différences régionales. Dans l'étang de Thau le pic de la contamination semble bien correspondre à la date d'interdiction (1979). De même, dans les Grand Lacs (Ontario), la diminution survenant environ 10 ans plus tôt correspond à l'interdiction du DDT en Amérique du Nord (1970).

Quantification de tendances temporelles

Comme pour les PCB, les variations en p,p'-DDE dans les carottes sédimentaires sont considérées comme décrivant une cinétique de premier ordre. Lors de la période d'augmentation, C_0 est la concentration minimale quantifiable déterminée, vers les années 1940. Dans la phase de diminution, C_0 correspond à la concentration maximum du pic à partir de laquelle la décroissance débute.

- Les cinétiques de premier ordre pour la période d'augmentation sont présentées pour les carottes T11 2005 et T11 2004 (Figure 2.23).

Le taux d'augmentation de la contamination par le p,p'-DDE est relativement rapide, supérieur à $0,066 \text{ a}^{-1}$. On observe un léger décalage entre les deux carottes 2004 et 2005. En effet, le temps nécessaire pour doubler les concentrations est d'environ 6 ans pour T11 2005 et 10,5 ans pour T11 2004. Cette dynamique de la contamination des sédiments par le DDT est proche de celle observée pour les PCB dans la première phase entre 1930 et 1960 environ (Figure 2.17). Cependant, on n'observe pas de ralentissement de la contamination des sédiments par le DDT pendant toute la période comprise entre 1940 et 1980. Cette interprétation est cependant relativement limitée, surtout en raison de la résolution temporelle de ces analyses.

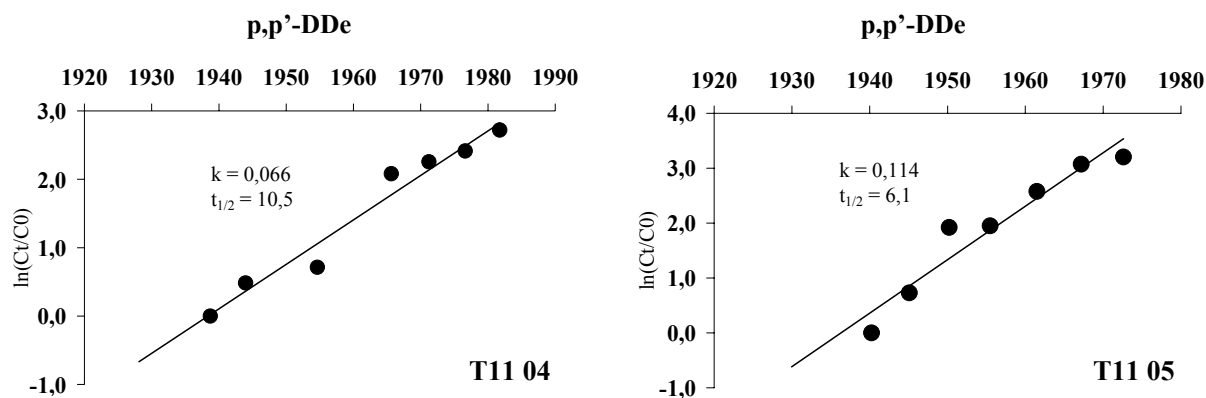


Figure 2.23 – Estimation de la vitesse d’augmentation des concentrations en DDT (p,p'-DDE) dans les sédiments des deux carottes sédimentaires de la station T11 (2004 et 2005).

➤ Les cinétiques de premier ordre pour la période de diminution sont présentées pour les trois carottes T11 2004 et 2005 et T12 2004 (Figure 2.24).

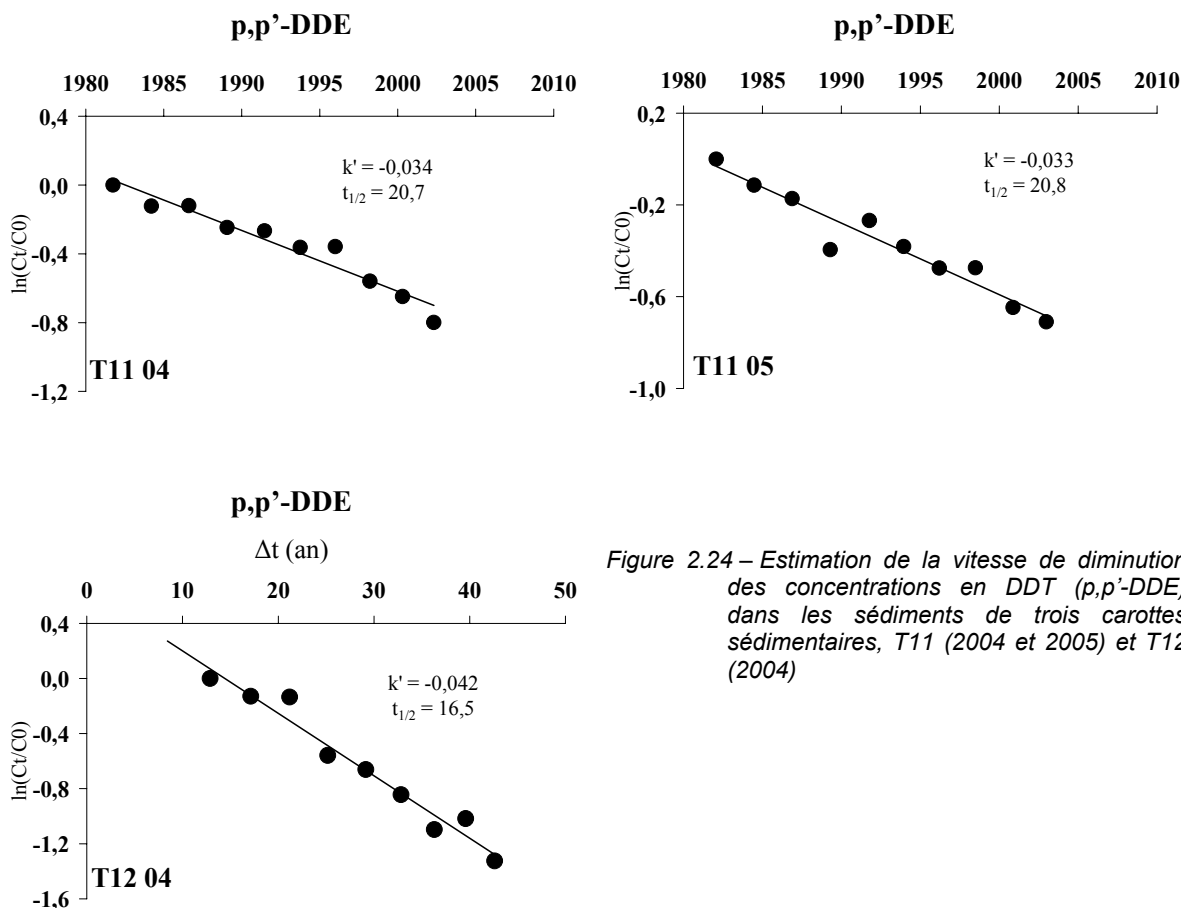


Figure 2.24 – Estimation de la vitesse de diminution des concentrations en DDT (p,p'-DDE) dans les sédiments de trois carottes sédimentaires, T11 (2004 et 2005) et T12 (2004)

La phase de décroissance de la contamination par le p,p'-DDE est mieux définie par les analyses. Cette période s’étale entre 1980 et 2004-2005 pour les carottes de la station T11 et correspond à environ 35 années d’accumulation de sédiments sur la station T12. Les taux de diminution dans les deux carottes sédimentaires de la station T11 sont sensiblement les mêmes ($k' \approx 0,034 \text{ a}^{-1}$), avec des demi-périodes de

20 ans. En T12, la cinétique de décroissance est un peu plus élevée ($k' = 0,042 \text{ a}^{-1}$; $t_{1/2} = 16,5 \text{ ans}$). Cette dynamique de la diminution de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par le DDT est remarquablement proche de celle déterminée pour les PCB. Etant données les origines différentes de ces deux groupes de contaminants organiques persistants, on peut déduire que le même régime sédimentaire contrôle l'accumulation des ces composés dans les sédiments de l'étang de Thau. Ce régime semble être relativement régulier dans le temps.

4.2.3. Inventaire et quantification de flux

L'inventaire (en ng.cm^{-2}) et les flux (en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) en DDT (Σ -p,p'-DDT, p,p'-DDE et p,p'-DDD) ont été déterminés dans les quatre carottes sédimentaires de l'étang de Thau T11 (2004, 2005), T12 (2004) et C4 (2004) (Tableau 2.6). L'inventaire et les flux ont été corrigés par le *focusing factor* (FF). Quelques données de la littérature sur les inventaires/flux du DDT ont été également rassemblées dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.6 – Inventaire et flux en DDT dans les sédiments de l'étang de Thau, et flux sédimentaires, dans la colonne d'eau et atmosphérique en Méditerranée nord-ouest. Les données représentent la somme de p,p'-DDT et de ses métabolites p,p'-DDE et p,p'-DDD. Les flux dans la colonne d'eau sont estimés sur la base des flux journaliers. Les inventaires et les flux de l'étang de Thau sont présentés corrigés par le focusing factor.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux séd. $\text{g.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$	Focusing	Inventaire ng.cm^{-2}	Flux _{surf} $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$	Flux _{max} $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$	Flux _{max} date
<i>Étang de Thau</i>							
T11	2004	0,14	3,8	14	3	5	1980
T11	2005	0,15	3,5	19	3	5	1973-1982
T12	2004	0,13	1,4	136	14	29	
C4	2004	0,12	1,9	12	4		
<i>Mer Méditerranée</i>							
<i>Flux sédimentaires</i>							
Méd. N-O haute ^{1,3}	1987-1991	0,025			1-2		
Golfe du Lion ^{1,3}	1987-1991	0,06-0,24			4-12		
Pro-delta du Rhône ^{1,3}	1987-1991	$\geq 1,00$			620-6 750		
Pro-delta de l'Ebre ^{1,3}	1987-1991				40-290		
<i>Flux dans colonne d'eau</i>							
Méd. N-O haute ²	1993-1994				1-2		
Golfe du Lion	1988-1990				-		
<i>Flux atmosphérique</i>							
Méd. N-O ⁴					-		

(1) Tolosa *et al.*, 1995 ; (2) Dachs *et al.*, 1997 ; (3) Albaigés., 2005.

Le flux actuel en DDT dans les sédiments de T11 ($\approx 3 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) est presque deux fois plus faible que celui en PCB (à la même station). Ce flux est parfaitement équivalent au flux déterminé dans le golfe du

Lion (Tolosa *et al.*, 1995), c'est-à-dire compris entre 4 et 12 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ pour un flux non corrigé par le *focusing factor*. Il est difficile de savoir si ce niveau d'apport en DDT peut être considéré comme représentatif d'une situation régionale.

Tableau 2.7 – Inventaires et flux sédimentaires en DDT dans les Grands Lacs d'Amérique de Nord, les lacs d'Europe et les lacs arctiques.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux sed. $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	<i>Focusing</i>	Inventaire $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$	Flux _{surf} $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	Flux _{max} $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$	Flux _{max} date
<i>Grands lacs d'Amérique du Nord et d'Europe</i>							
Lac Supérieur ¹	1990	0,01	1,1	2	0,3		
Lac Michigan ¹	1991-1992	0,03-0,04	1,3-2,4	50-90	10-11		
Lac Ontario ¹	1990-1991	0,03-0,07	1,1-2,0	210-220	14		
Lac Ontario ²	1990	0,07-0,08	2-2,2	173-221	14	60-100	1955-1970
Esthwaite Water ³	1990	0,07	-	-	16	178-193	1953-1958
<i>Lacs arctiques</i>							
Lindeman ⁴	1992-1995	0,21	4,9	4	0,2		
Lac Kusawa ⁴	1992-1995	0,02	0,8	72	0,1		
Lac Hanson ⁴	1992-1995	< 0,01	1,4	2	0,4		

(1) Golden *et al.*, 1993 ; (2) Sanders *et al.*, 1992 ; (3) Wong *et al.*, 1995 ; (4) Rawn *et al.*, 2001.

Par ailleurs, on observe dans l'étang des différences entre la partie centrale et la partie des Eaux Blanches (le flux en C4 ne peut pas être complètement considéré comme représentatif). Le flux en DDT dans le petit étang (14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ à la station T12) est nettement plus fort (cinq fois plus que sur la station T11). Ce niveau d'apport en DDT correspond à celui du lac Ontario (14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$, Golden *et al.*, 1993 ; Wong *et al.* 1995) et également de l'Esthwaite Water (16 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ Sanders *et al.*, 1992), déterminés en 1990. Enfin, on constate que les flux actuels du DDT dans l'étang de Thau sont entre de 30 à 140 fois plus forts que les apports en DDT dans les sédiments des lacs situés dans les zones éloignées du nord du Canada (Rawn *et al.*, 2001).

4.2.4. Composition du mélange DDT et de ses métabolites

Le DDE est l'un des métabolites du DDT produit lors de sa dégradation en milieu aérobie (Iwata *et al.*, 1993 ; Pereira *et al.*, 1996). Le rapport des concentrations entre le DDT et son métabolite (DDE) est couramment utilisé pour indiquer si les apports sont récents ou anciens. Un rapport p,p'-DDE / (p,p'-DDE + p,p'-DDT) supérieur à 0,75 indique un apport ancien (Stranberg *et al.*, 1998 ; De Mora *et al.*, 2004). La Figure 2.25 présente ce rapport pour deux carottes sédimentaires, dans le grand étang (T11 2005) et l'étang des Eaux Blanches (T12 2004).

Dans les sédiments de la carotte sédimentaire T11 2005 le rapport est systématiquement supérieur à 0,80, et il est constant. Ce résultat suggère que les apports en DDT sont déjà partiellement dégradés au moment de leur dépôt. Rapidement enfoui dans les sédiments anoxiques le DDT ne se dégraderait pas significativement dans la colonne sédimentaire pour cette station. En T12 le résultat est différent, avec des ratios plus faibles et des variations importantes, entre 0,44 et 0,83 mais le rapport est globalement inférieur à 0,75. Il semble que le DDT soit moins dégradé que pour la station T11, malgré une activité biologique plus intense. Cette différence pourrait s'expliquer par des sources différentes du DDT, issu du lessivage des berges du bassin versant, dont l'état de dégradation ne serait pas partout le même. Par ailleurs, dans le cas des Eaux Blanches, on ne peut exclure l'hypothèse d'un effet d'inhibition de la biodégradation lié à une forte contamination du site (Pereira *et al.*, 1996).

$$p,p'-DDE / (p,p'-DDE + p,p'-DDT)$$

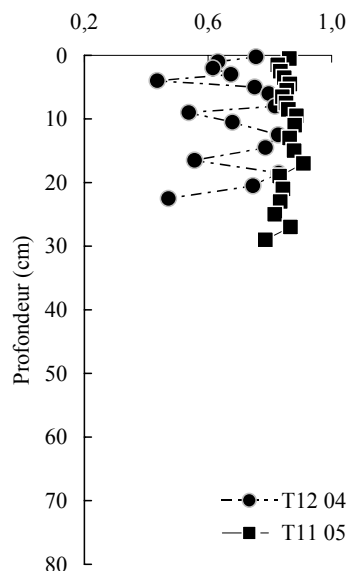


Figure 2.25 – Profil en fonction de la profondeur du rapport $p,p'-DDE / (p,p'-DDE + p,p'-DDT)$ dans les sédiments de deux carottes sédimentaires T11 (2005) et T12 (2004).

4.3. Historique de la contamination en HAP

4.3.1. Examen des profils sédimentaires

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques forment un groupe de composés diversifiés. Les profils sédimentaires en HAP peuvent varier en fonction de leurs origines (anthropique et naturelle) et de leurs sources (combustion ou activité pétrolière). Nous proposons d'abord un examen succinct des profils en HAP dans les différentes carottes, représentés par les sommes des composés parents (non substitués) et alkylés. Après la présentation et l'analyse plus détaillées de l'historique et de la dynamique (tendances et flux) de la contamination des sédiments par les HAP, nous reviendrons donc sur les divers profils en composés individuels ou leurs groupes lors de l'examen des sources de la contamination.

Les profils sédimentaires en HAP parents (quatre carottes) et alkylés (seulement pour la station T11 2005) sont montrés Figure 2.26. Les concentrations sont exprimées par la somme des composés parents non-substitués de quatre à six noyaux aromatiques (ΣHAP_{13} : Fl, Py, BaAn, Chr/Triph, BePy, BaPy, IPy, DBA, BPér, BbjFl et BkFl) et par la somme de leurs homologues alkylés ($\Sigma\text{C-HAP}$: alkyl-fluoranthènes/pyrènes, alkyl-chrysènes/triphénylènes et alkyl-benzofluoranthènes (C-Fl/Py + C-Chry/Triphén + C-BFl)).

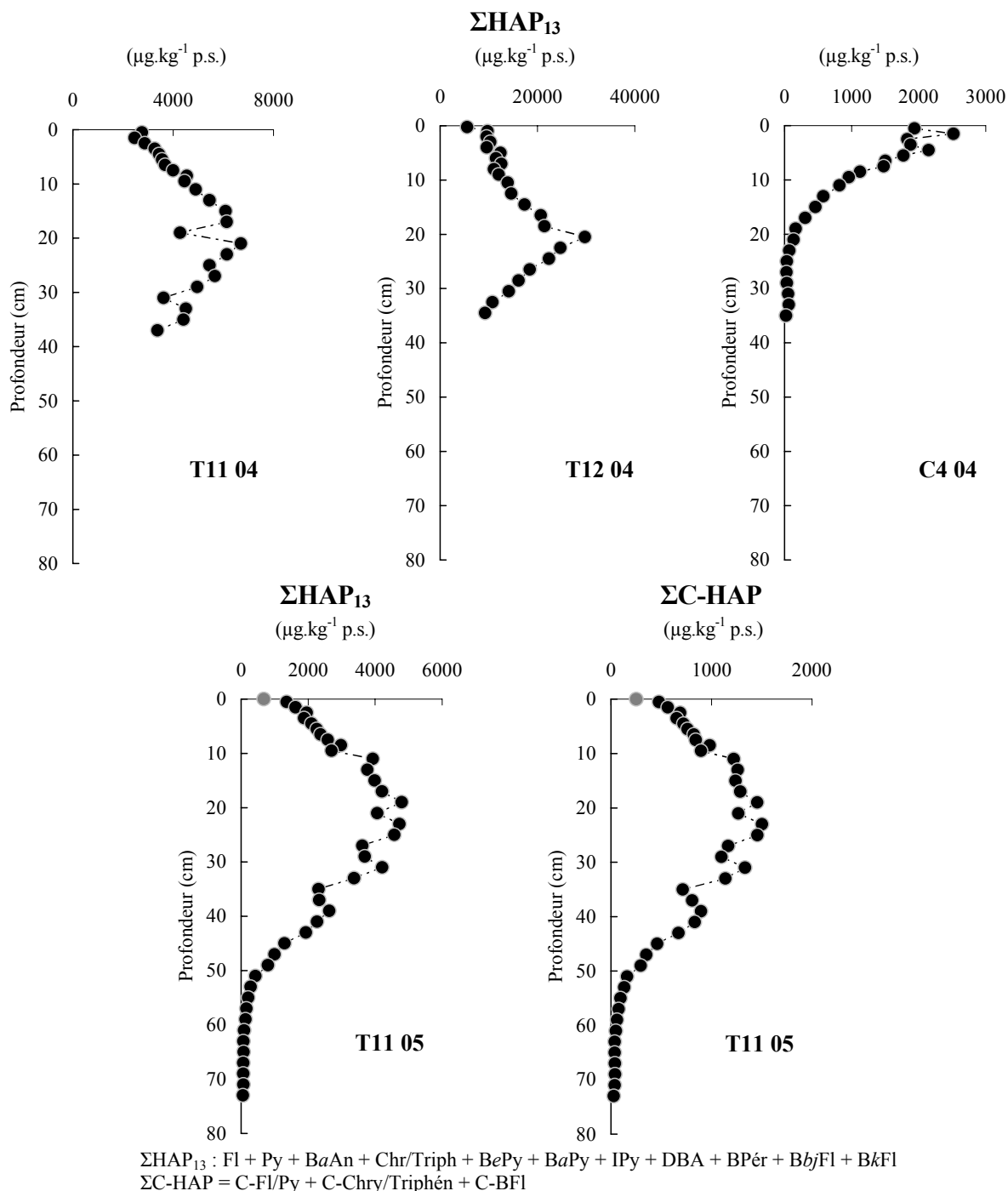


Figure 2.26 – Profils en fonction de la profondeur des HAP (ΣHAP_{13}) dans les quatre carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005), T12 et C4 (2004) et profil de la concentration en HAP alkylés ($\Sigma\text{C-HAP}$) dans la carotte sédimentaire T11 2005.

Les carottes sédimentaires prélevées en 2004 ont été de toute évidence trop courtes (environ 40 cm de profondeur) pour reconstituer des profils ΣHAP_{13} en entier. En effet, ces profils (HAP parents aux stations T11 et T12) ne sont pas complets, et, dans ces carottes, les concentrations ΣHAP_{13} ne descendent pas aux niveaux du fond géochimique pré industriel (les profils des composés alkylés ne sont pas montrés sur la Figure 2.26, mais présentent globalement le même aspect). En général, ce constat ne peut être fait qu'a posteriori. Cela dit, les profils 2004 nous ont servi pour l'évaluation des tendances et des flux en HAP (cf. paragraphes suivants). Ces données confirment également une très forte contamination des sédiments du petit étang par les HAP (cf. chapitre 1), et, telle que révélée par le profil en T12 2004, cette contamination peut être considérée comme ancienne (le pic est, à environ 20 cm, de 29 734 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.). Elle situe l'étang de Thau parmi les sites naturels fortement impactés par les HAP. Au regard des résultats déjà commentés (datation, PCB, DDT...), le profil de la carotte C4 ne nous semble pas être représentatif. En fait, ce profil en C4, confirme davantage l'hypothèse, posée par les observations précédentes, d'une carotte sédimentaire tronquée.

Le carottage plus profond (plus de 70 cm de profondeur) a été réalisé en 2005 à l'aide du carottier Gemax (cf. annexe 1). Nous avons pu effectuer les analyses de la carotte T11 (les données pour la carotte T12 2005 ont été obtenues plus tard). Les profils en T11 2005 en ΣHAP_{13} non substitués et $\Sigma\text{C-HAP}$ alkylés montrent un aspect complet et relativement riche. On note également que les deux profils (HAP parents et alkylés) présentent une parfaite similitude. Dans les couches profondes (entre 73 et 55 cm), les concentrations sont faibles et presque totalement constantes, représentatives des niveaux préindustriels. Toutefois, dans ces horizons profonds, nous avons pu déterminer la présence et les niveaux de tous les HAP étudiés. Une augmentation notablement régulière en HAP est déterminée entre les horizons 55 et 40 cm. Une plus grande variation des concentrations est observée entre 40 et 20 cm, avec toutefois une tendance générale à l'augmentation. Ainsi, entre les horizons 25 et 18 cm, on constate les concentrations maximales en HAP parents et alkylés dans la carotte T11. Enfin, la décroissance est relativement continue de 20 cm à la surface.

Les profils en HAP dans les sédiments de l'étang de Thau semblent être originaux. Ces profils fournissent l'opportunité d'un examen détaillé de l'historique de la contamination par les HAP incluant la quantification des tendances et des flux, mais permettent également l'étude de l'évolution des sources. Une telle richesse relative des analyses en HAP parents, alkylés et hétérocycliques soufrés réalisées sur une même carotte sédimentaire datée est à notre connaissance assez unique.

4.3.2. Evolution historique et tendances temporelles

Le profil de ΣHAP_{13} dans la carotte sédimentaire T11 datée (modèle CFCS) est présenté sur la Figure 2.27. Les HAP, contrairement au PCB et aux pesticides organochlorés, peuvent être d'origine naturelle, dérivant de précurseurs biogéniques *via* des processus de diagenèse ou la combustion naturelle des végétaux (Simoneit, 1977 ; Laflamme et Hites, 1978 ; Wakeham *et al.*, 1979 ; Lipiatou et Saliot, 1991).

Les concentrations faibles et presque constantes ($64,7 \pm 7,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) observées dans les couches profondes de la carotte T11 correspondent à la période comprise entre 1800 et 1833 ± 6 ans (à noter que cette datation est au-delà de la limite de la méthode au plomb-210). On peut considérer ces niveaux comme les concentrations en ΣHAP_{13} du fond géochimique préindustriel. Nous avons utilisé ces niveaux pour déterminer le degré de la contamination contemporaine des sédiments de surface dans l'étang de Thau (cf. chapitre I). Cependant, si l'on admet que ces niveaux sont faibles par rapport aux niveaux dans les couches supérieures, on ne peut pas supposer pour les derniers horizons une origine des HAP exclusivement diagénétique ou provenant de la combustion naturelle. En effet, des activités domestiques anciennes comme la combustion de bois ont pu contribuer aux faibles apports des HAP dans l'étang de Thau. La carte de Cassini (1778) montre la présence d'habitations autour de l'étang de Thau, en particulier à Sète (orthographié Cette sur la carte) près de l'étang de Eaux Blanches. Dans une autre étude menée sur l'historique des apports en HAP dans les lacs de montagne, Fernández *et al.* (2000) ont caractérisé des flux en HAP dans les couches profondes, identifiés comme les niveaux de référence. Ces auteurs communiquent en particulier les flux de référence de deux lacs isolés de haute montagne dans les Pyrénées (lac Redon) et les Alpes (lac Noir) : 7 et $5 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$ respectivement (datés avant 1910). Le flux dans les couches profondes de la carotte T11 (non corrigé par le *focusing factor*) est plus de dix fois supérieur ($93 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$) à celui de ces deux lacs. Par ailleurs, les faibles niveaux de ΣHAP_{13} dans les sédiments des couches profondes de l'étang de Thau sont de même ordre de grandeur que les niveaux en HAP pyrolytiques (somme des composés parents entre fluoranthène et coronène) déterminés par Tolosa *et al.* (1996) dans les pro-deltas du Rhône et de l'Ebre. Dans ces sites, les concentrations en $\Sigma\text{HAP}_{\text{pyro}}$ dans les horizons datés 1840-1920 et 1880-1920 sont de $132 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. et $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. respectivement. Toutefois, étant donné les larges intervalles, les niveaux communiqués par Tolosa *et al.* (1996) comprennent sans doute une fraction d'HAP anthropiques de la période du début de l'industrialisation. Néanmoins, les niveaux du fond géochimique pour les ΣHAP_{13} déterminés dans l'étang de Thau peuvent servir de référence pour la période préindustrielle. Les concentrations commencent à augmenter faiblement entre 1830 et 1860 dans les sédiments de l'étang de Thau (Figure 2.27). Pendant cette période, les niveaux triplent (environ $5,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. par an, $n = 6$, $r^2 = 0,98$).

A partir de 1860, les concentrations en HAP augmentent, et cette tendance générale est observée jusqu'en 1955 (Figure 2.27). Cependant, on distingue nettement deux phases : l'augmentation est tout à fait régulière jusqu'en 1900 puis elle se caractérise par plusieurs variations significatives. Cette forte augmentation de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par les HAP observée à partir de 1860 correspond au début des activités industrielles. A cette période, il s'agit notamment de l'utilisation du charbon comme source d'énergie pour l'éclairage des villes et l'alimentation des premières industries. Selon les données du BRGM, des usines de gazéification de la houille (charbon de terre) et quelques industries (fonderies et fours à chaux) ont été recensées autour de l'étang des Eaux Blanches (BASIAS : Inventaires historiques régionaux des sites industriels et activités de service ;

<http://basias.brgm.fr/>). Les dates de mises en service sont autour des années 1850. Par ailleurs, le charbon est la première source d'énergie en France du début de l'industrialisation, à la fin du XIX^e siècle jusqu'aux environ des années 1960.

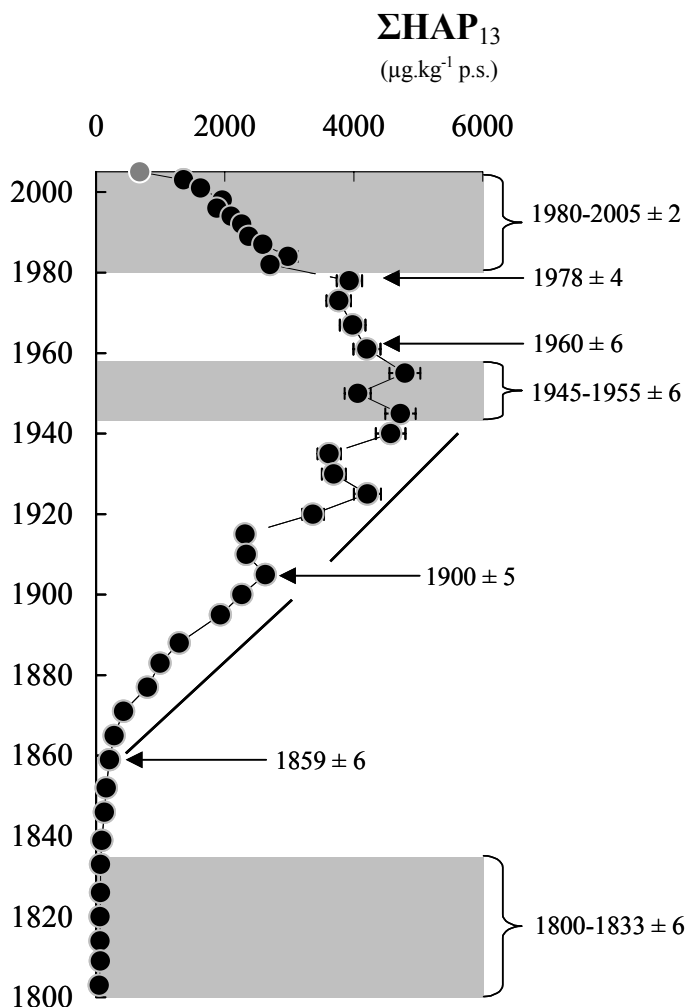


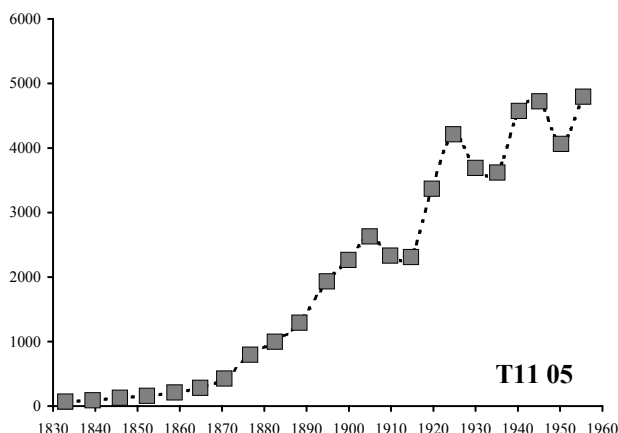
Figure 2.27 – Profil de la concentration en HAP (ΣHAP_{13}) dans la carotte sédimentaire T11 2005 datée (modèle CFCS).

La Figure 2.28 présente les variations de la production charbonnière en France (Moniez, 1959) comparées aux variations des concentrations en HAP observées dans les sédiments de l'étang de Thau. Les variations des concentrations observées dans les sédiments de l'étang de Thau reflètent très bien les variations de la production charbonnière en France pour la période 1830-1960. La première période (1860-1900) de la production charbonnière correspond à la forte croissance industrielle, et son démarrage et sa régularité sont bien reflétés par le profil des HAP sédimentaires. La seconde période (1900-1960) est caractérisée par des chutes de la production du charbon, qui correspondraient à la première guerre mondiale puis à la crise de 1929 suivie par la seconde guerre mondiale. Les fortes variations des concentrations en HAP semblent correspondre à ces périodes des chutes de la production charbonnière en France. Un ralentissement général de la contamination à partir de 1900 est également concordant avec le fléchissement de la production du charbon. La production charbonnière atteint son

record historique d'environ 57 millions de tonnes en 1955. On observe alors dans l'étang de Thau les concentrations en HAP les plus fortes.

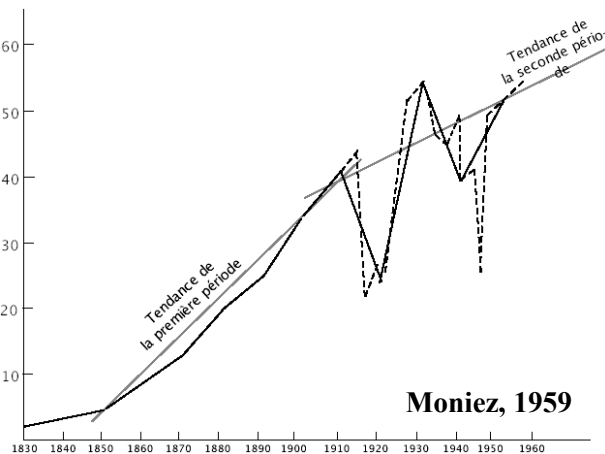
Concentration en HAP (ΣHAP_{13}) dans les sédiments de l'étang de Thau entre 1830 et 1960

($\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.)



Production charbonnière française entre 1830 et 1960

(Million de tonnes)



ΣHAP_{13} : Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + Bb/Fl + BkF

Figure 2.28 – Concentration en HAP (ΣHAP_{13}) dans les sédiments de la carotte T11 05 datée et production charbonnière française (d'après Moniez, 1959) de 1830 à 1960.

Dans les sédiments plus récents, vers 1960 ± 6 ans, les concentrations en HAP commencent à diminuer (Figure 2.27). Cette décroissance continue jusqu'aux couches des sédiments contemporains. Pour toute cette période, la diminution des concentrations en HAP observées dans les sédiments de l'étang de Thau reflète le changement de la consommation énergétique en France, en particulier la diminution de la consommation charbonnière. En effet, les sources énergétiques ont évolué et se sont diversifiées en France à partir des années 1950. En 1957, la houille couvre encore 71,8 % des besoins énergétiques, le reste étant couvert par le pétrole et le gaz naturel (Moniez, 1959). En 1960, 3 ans seulement après, le charbon ne représente plus que 56 % de la consommation (De Ladoucette, 2004). Cette période concorde avec le développement de l'énergie nucléaire et la forte importation du pétrole. En 1980, le pétrole est l'énergie primaire dominante (51%) contre 18 % seulement pour le charbon (Tiffon, 1983 ; communiqué par Kourchid, 1998). Par ailleurs, on remarque que, d'après le profil des concentrations en HAP, on observe une légère augmentation de la concentration datée en 1978 ± 4 ans, suivie d'une diminution importante des HAP. Cette observation pourrait être expliquée par la crise pétrolière de 1973-1974 et par un retour temporaire à l'utilisation du charbon comme source énergétique (De Ladoucette, 2004). A la suite de cette crise, la politique énergétique de la France se concentre donc sur l'énergie nucléaire, ce qui expliquerait la diminution importante des concentrations en HAP dans les sédiments les plus récents. En 2002, la part du charbon dans la consommation électrique en France n'est plus que de 4 %, contre 78 % pour le nucléaire (De Ladoucette, 2004).

Quantification de tendances temporelles

Pour compléter cette analyse de l'historique, les tendances de la contamination en HAP ont été quantifiées pour les deux carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005). On examine successivement les périodes de la croissance et de la décroissance des concentrations en HAP.

- Les cinétiques de premier ordre pour la période d'augmentation des HAP sont présentées dans la Figure 2.29.

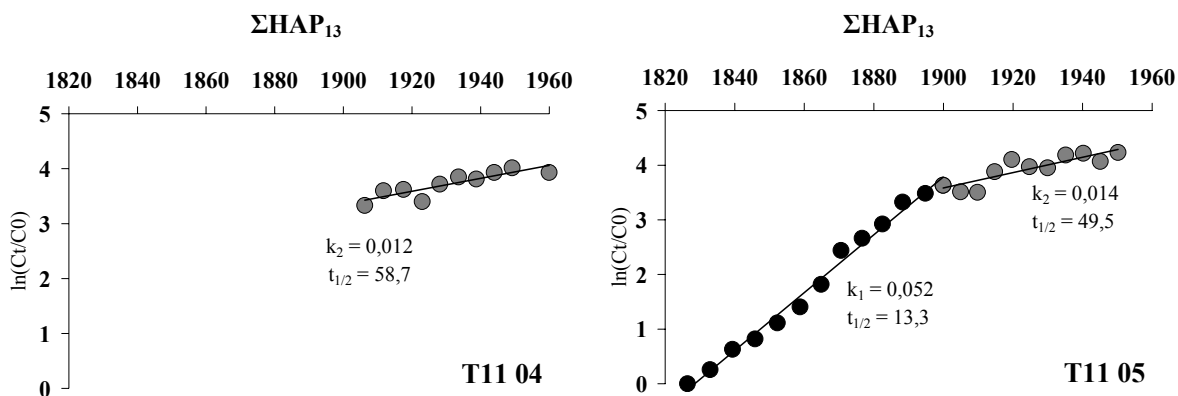


Figure 2.29 – Estimation de la vitesse d'augmentation des concentrations en HAP (ΣHAP_{13}) dans les sédiments des 2 carottes sédimentaires de la station T11 (2004 et 2005).

Dans la carotte T11 2005, on distingue deux périodes d'augmentation : d'environ 1830 à 1900 puis d'environ 1900 à 1955. Dans la carotte T11 2004, plus courte, une seule période a pu être déterminée. Au cours de la première période, les concentrations en HAP augmentent plus rapidement avec un taux de premier ordre k_1 de $0,052 \text{ a}^{-1}$. Le temps nécessaire pour doubler les concentrations est d'environ 13 ans. A partir de 1900, le taux diminue sensiblement, et k_2 est compris entre $0,012$ et $0,014 \text{ a}^{-1}$, le temps nécessaire pour doubler la concentration en HAP est compris entre 50 et 60 ans.

- Les cinétiques de premier ordre pour la période de diminution des HAP sont présentées dans la Figure 2.30.

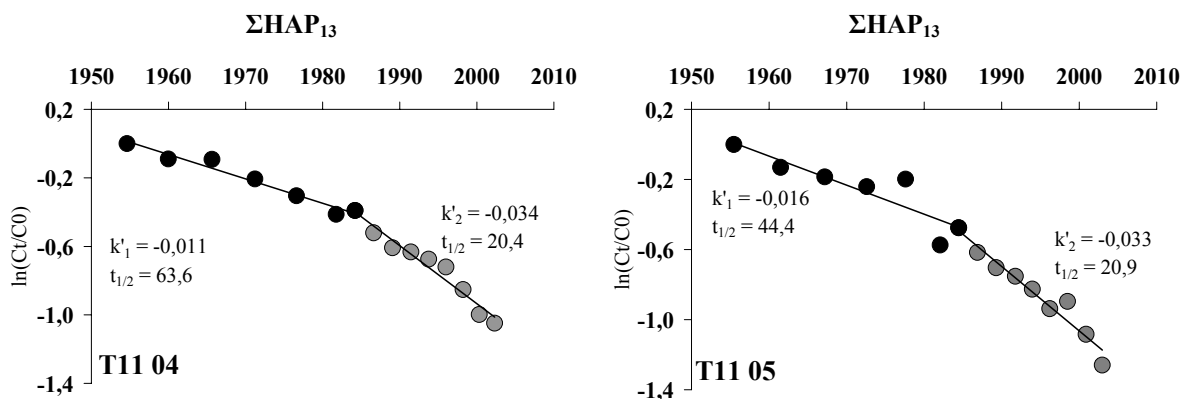


Figure 2.30 – Estimation de la vitesse de diminution des concentrations en HAP (ΣHAP_{13}) dans les sédiments des deux carottes sédimentaires de la station T11 (2004 et 2005).

Deux phases de la diminution de la contamination par les HAP peuvent également être relevées :

- i. une première phase, plus lente, entre le milieu des années 1950 et le début des années 1980. Le taux de décroissance est alors de 0,011 et 0,016 a⁻¹ pour T11 2004 et 2005 respectivement, et le t_{1/2} est compris entre 44 et 64 ans environ.
- ii. une deuxième phase à partir du début des années 1980 où la diminution des concentrations dans le sédiment est plus rapide. Le taux de diminution est alors quatre fois plus important, et la demi-période t_{1/2} est de l'ordre de 20 ans.

On peut conclure que, dans l'ensemble, le profil des HAP dans les sédiments de Thau est bien préservé et permet une relativement bonne reconstitution historique des émissions de HAP liées à l'utilisation des énergies fossiles en France. La diminution de la contamination observée ne peut être due à une diminution des activités industrielles et urbaines, lesquelles ont crû fortement pendant la période considérée. Cette tendance ne peut être liée qu'à des changements dans la consommation énergétique, avec une diminution de l'utilisation du charbon au profit de sources primaires émettant moins d' HAP, comme l'énergie nucléaire, le gaz naturel et même le pétrole. Cependant, l'augmentation de la consommation, surtout du pétrole, forte émettrice d'HAP, ne semble pas encore renverser la tendance à la décroissance de la contamination des sédiments dans l'étang de Thau. Il est aussi probable que l'assainissement des rejets urbains et l'arrêt des rejets directs ont également contribué à la diminution de la contamination de la lagune par les HAP. Enfin, on a constaté que cette diminution s'accélère à partir des années 1980 et reflète vraisemblablement le tournant à la suite du choc pétrolier de 1973 et du développement de l'énergie nucléaire.

De nombreuses études ont présenté l'historique et les tendances concernant la contamination par des HAP des sédiments marins et lacustres en Europe et en Amérique du Nord (Simcik *et al.*, 1996 ; Fernandez *et al.*, 2000 ; Schneider *et al.*, 2001 ; Lima *et al.*, 2003 ; Van Metre *et al.*, 2004 ; Wakeham *et al.*, 2004 ; Gallon *et al.*, 2005 ; Usenko *et al.*, 2007). Dans les grandes lignes, nos résultats s'accordent bien avec les résultats déjà publiés. Ainsi, l'influence historique de la contamination de l'environnement par les HAP, due à l'utilisation du charbon, est en général bien documentée. Cependant, peu d'études présentent une aussi bonne résolution des profils sédimentaires, nécessaire pour mieux comprendre l'histoire de cette contamination et surtout pour quantifier ses tendances. On peut citer ici l'étude de Lima *et al.* (2003) et celle de Schneider *et al.* (2001). La première fournit le profil en HAP dans l'estuaire Pettaquamscutt (États-Unis), présentant probablement la meilleure résolution jamais atteinte. Leur profil présente une grande similitude avec le profil en HAP dans la lagune de Thau, mais comporte des différences temporelles vraisemblablement liées à des différences dans l'histoire de l'industrialisation régionale. Dans l'estuaire Pettaquamscutt, les apports en HAP sont presque constants entre 1820 et 1890, puis la contamination augmente fortement et de manière régulière jusqu'en 1935. Le maximum se situe entre 1950 et 1960, après quoi les apports commencent à décroître. La crise

pétrolière est plus nettement marquée par une augmentation des niveaux en HAP dans les années 1970 (Lima *et al.*, 2003). La grande différence avec le profil de Thau se situe dans les couches plus récentes, car, dans les sédiments de surface du Pettaquamscutt, on note une nette augmentation des apports en HAP. Dans ces sédiments, les concentrations dans les couches récentes passent en quelques années de celles des années 1920 à celles de 1950, tandis que les niveaux dans les sédiments de surface de l'étang de Thau sont actuellement ceux d'environ 1900 et ne montrent pas de fléchissement de la tendance à la décroissance. Dans les sédiments du lac Michigan, Schneider *et al.* (2001) ont également déterminé des taux de diminution pour les HAP. Leurs résultats (cinétique de premier ordre, $k = 0,017 \text{ an}^{-1}$) sont très proches de ceux concernant la première phase de décroissance de la contamination en T11 2005 ($k = 0,016 \text{ a}^{-1}$). Par contre, on ne note pas dans le lac Michigan d'accélération de la décontamination des sédiments par les HAP après 1980, comme celle déterminée dans la lagune et probablement liée au développement de l'énergie nucléaire. D'une manière plus générale, la question des tendances actuelles de la contamination de l'environnement global par les HAP reste ouverte. L'évolution de la contamination des sédiments par des HAP dans la lagune de Thau sera davantage nuancée lors de l'examen des sources de la contamination.

4.3.3. Inventaire et quantification de flux

Une large base de données sur la dynamique de la contamination de la Méditerranée occidentale par les HAP a été produite depuis deux décennies (Saliot, 2005). Ces données fournissent l'information nécessaire pour tenter d'établir les bilans de masses en HAP à l'échelle de la Méditerranée nord-ouest (Lipitatou *et al.*, 1997 ; Albaigés, 2005). Dans le chapitre I, nous avons présenté une première tentative de bilan de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par les HAP. Ces données apparaissent cohérentes au regard des estimations à plus grande échelle. Dans le présent paragraphe, un complément d'information est apporté sur les inventaires et les flux en HAP contemporains et passés dans la lagune de Thau. Dans le Tableau 2.8 sont présentés les données relatives à notre étude, ainsi que les flux en HAP sédimentaires, dans la colonne d'eau et atmosphériques en Méditerranée.

Par ailleurs, des exemples sélectionnés des flux sédimentaires en HAP dans des lacs de haute montagne en Europe (Pyrénées, Alpes et Tatras), d'un lac arctique, certains des Grands Lacs et un estuaire nord-américain sont présentés dans le Tableau 2.9. L'ensemble de ces données permet de conduire un examen des apports en HAP dans l'étang de Thau à partir du contexte des différentes estimations déjà publiées. Les apports actuels dans la partie centrale de l'étang sont à peu près quatre fois plus faibles que ceux dans le petit étang, où les flux actuels et passés en HAP sont exceptionnellement forts ($11\,600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ actuel et $32\,600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ pour le flux maximal). En effet, le flux actuel n'est comparable qu'avec des flux sédimentaires dans le pro-delta du Rhône, où le taux de sédimentation très fort peut être responsable d'un flux en HAP aussi élevé (maximum communiqué $18\,000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ Tableau 2.8).

Tableau 2.8 – Inventaires et flux en HAP dans les sédiments de l'étang de Thau, et flux sédimentaires, dans la colonne d'eau et atmosphériques en Méditerranée nord-ouest. Les données représentent différentes sommes des HAP et les flux dans la colonne d'eau sont estimés sur la base des flux journaliers. Les inventaires et les flux de l'étang de Thau sont présentés corrigés par le focusing factor.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux séd. g.cm ⁻² .a ⁻¹	Focusing	Inventaire ng.cm ⁻²	Flux _{surf} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} date
<i>Étang de Thau</i>							
T11	2004	0,14	3,8	16802	918	2167	
T11	2005	0,15	3,5	19549	700	1931	1955-1960
T12	2004	0,13	1,4	257610	8307	23277	1955-1960
C4	2004	0,12	1,9	6149	1643		
<i>Méditerranée</i>							
<i>Flux sédimentaires</i>							
Méd. N-O haute ^{1,2,7}	1987-1991	0,025			160-190		
Golfe du Lion ^{1,2}	1987	0,06-0,24			290-680		
Pro-delta du Rhône ^{1,2}	1987-1988	≥ 1,00			1400-18000		
<i>Flux dans la colonne d'eau</i>							
Méd. N-O haute ^{3,4}	1987				100-332		
	2001-2002				3-64		
Golfe du Lion ⁵	1988-1990				43-3800		
<i>Flux atmosphérique</i>							
Méd. N-O ⁶					15-35		

(1) Lipiatou et Saliot, 1991 ; (2) Tolosa *et al.*, 1996 ; (3) Lipiatou *et al.*, 1993 ; (4) Bouloubassi *et al.*, 2006 ; (5) Raoux *et al.*, 1999 ; (6) Lipiatou et Albaigés, 1994 ; (7) Lipiatou *et al.*, 1997.

Par contre, les flux dans le grand étang semblent relativement homogènes (entre 2 500 et 3 500 µg.m⁻².a⁻¹). Ce flux peut être également qualifié d'élevé, puisqu'il entre dans la fourchette très étendue des flux sédimentaires en HAP rapportés pour le pro-delta du Rhône (Tolosa *et al.*, 1996). Il est également équivalent à des flux contemporains déterminés dans le lac Michigan (entre 2 100 et 3 100 µg.m⁻².a⁻¹ de HAP, en flux non corrigé par le *focusing factor*), sur les stations où le taux de sédimentation est de même ordre de grandeur que celui de l'étang de Thau. Les rives du lac Michigan abritent une forte population urbaine et de nombreuses industries. Ce constat conduit à considérer que, en effet, les apports actuels en HAP dans l'étang de Thau sont équivalents aux apports présents en zones à forte pression anthropique. Ces apports sont dix à vingt fois plus élevés que les flux sédimentaires en HAP dans la Méditerranée nord-ouest. Cependant, ce type de comparaison doit être fortement nuancé. Ainsi, si l'on considère dans l'étang de Thau les flux corrigés par le *focusing factor* (entre 700 et 900 µg.m⁻².a⁻¹) comme représentatifs des apports atmosphériques, et en supposant un taux de sédimentation équivalent dans les lacs de haute montagne (lac Redon dans les Pyrénées et lac Noir dans les Alpes, Tableau 2.9), on constate que les flux en HAP dans ces lacs seraient de même ordre de grandeur (entre 900 et 1 100 µg.m⁻².a⁻¹, calculés à partir des données de Fernandez *et al.*, 2000, Tableau 2.9). Ce résultat amène à concevoir une certaine homogénéité de la contamination des particules atmosphériques par les

HAP en Europe occidentale, car les deux lacs (Redon à 2 240 m et Noir à 2 750 m d'altitude) reçoivent sans doute principalement les apports en HAP *via* des retombés atmosphériques. Par contre, en s'appuyant toujours sur les données de Fernandez *et al.* (2000), on constate que ce n'est pas le cas pour l'Europe centrale, où les apports en HAP dans les lacs de montagne (dans les Tatras à 1 783 et 2 000 m) sont très élevés. L'utilisation de charbon comme source de l'énergie explique ces observations (Fernandez *et al.*, 2000). En effet, en 2002, la Pologne approvisionne toujours par le charbon plus de 60 % de ses besoins en énergie primaire (Paszczka ; 2003).

Tableau 2.9 – Inventaires et flux sédimentaires HAP dans des lacs de haute montagne et dans les Grands Lacs nord-américains.

Station/Site	Année de prélèvement	Taux sed. g.cm ⁻² .a ⁻¹	<i>Focusing</i>	Inventaire ng.cm ⁻²	Flux _{surf} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} µg.m ⁻² .a ⁻¹	Flux _{max} date
<i>Lacs de haute montagne^{1*}</i>							
Redon (Pyrénées)	1993	0,013		400	78	96	1981-1988
Noir (Alpes)	1993	0,011		450	80	96	1962-1969
Tatras (Europe centrale)	1993	0,007-0,01		4 000-7 000	1 000-1 800	1 000-1 800	1973-1991
ArresjØen (Arctique)	1993	0,002		50	7	7	1978-1993
<i>Lac Michigan et estuaire Pettaquamscutt</i>							
Lac Michigan ²	1991	0,04	2,4	5 500	550	700	
	1992	0,04	1,5	6 200	650	100	
	1992	0,03	1,3	7 800	700	150	
	1998	0,11	8,5	2 100	250	450-50	1940-1950
Lac Michigan ³	1998	0,10	5,9	7 800	520		
Pettaquamscutt ⁴	1999	-	1,3		200-300	450-500	1955-1960

(1) Fernandez *et al.*, 2000 ; (2) Schneider *et al.*, 2001 ; (3) Simcik *et al.*, 1996 ; (4) Lima *et al.*, 2003. * flux non corrigé par le *focusing factor*.

4.4. Sources et empreintes des HAP

Les analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les carottes sédimentaires de l'étang de Thau fournissent une information riche concernant l'évolution de leurs empreintes chimiques et de divers indices géochimiques. Ces changements caractérisent souvent les modifications des sources de ces composés dans l'environnement. Dans le présent paragraphe nous allons tenter de mettre en évidence quelques éléments permettant de mieux comprendre cette évolution qualitative des HAP dans la lagune. On recherchera des HAP caractéristiques de la combustion du bois, du charbon et du pétrole, ce qui n'est pas facile à distinguer avec des méthodes classiques. En effet, une telle différenciation des composés pose souvent le problème du mélange entre ces différences sources (Larsen et Baker, 2003). Par ailleurs, nous présentons les profils sédimentaires de quelques HAP considérés comme

diagénétiques ou pouvant servir comme marqueurs des sources de la matière organique. Nous commençons cet examen par la caractérisation des HAP et la représentation d'un fond géochimique préindustriel, ce qui permet de relever d'emblée quelques caractéristiques de la composition des HAP dans les horizons les plus anciens des sédiments de l'étang de Thau.

4.4.1. Caractérisation du fond préindustriel des HAP

Dans les couches profondes de la carotte T11 2005, nous recherchons d'abord, dans les séries de phénanthrènes alkylés, des indices caractéristiques de la combustion du bois. Benner *et al.* (1995) ont rapporté la caractérisation et des empreintes des diméthylphénanthrènes (DMP ou C2-P) dans les différents matériaux de référence (particules de diesel SRM 1650, particules urbaines SRM 1649) ainsi que dans des échantillons de fumées de combustions du chêne et du pin. Par ailleurs, nous avons analysé un échantillon de référence SRM 1649a (Standard Reference Material de NIST, particules atmosphériques urbaines) ainsi qu'un échantillon de sol industriel contaminé provenant d'une usine de gazéification du charbon, le site de Husarviken à Stockholm en Suède. Cet échantillon identifié « HSS » a été gracieusement fourni par docteur S. Lundstedt de l'université d'Umeå ; L'usine de Husarviken a produit du gaz de ville à partir du charbon entre 1893 et 1972 : le sol du site est fortement contaminé par le goudron de la houille et par les HAP (Lundstedt, 2003 ; Lundstedt *et al.*, 2003). Nous présentons les fragmentogrammes (chromatogrammes obtenus par la spectrométrie de masse en mode de scrutation d'ion sélective) des DMP (ion m/z 206) dans les différents horizons de la carotte T11 2005 (à la surface, au niveau du pic de contamination à 18-20 cm, et au fond de la carotte dans l'horizon 72-74 cm) et dans les différents échantillons de références : SRM 1649a, sol HSS, combustions du chêne et du pin sur la Figure 2.31. Les références des bois et l'identification des composés sont faits d'après Benner *et al.* (1995).

Ces fragmentogrammes fournissent une indication nette de changement d'empreinte chimique des DMP dans les sédiments les plus anciens. La présence, surtout, du 1,7-diméthylphénanthrène en plus forte proportion que les autres composés est marquante dans ces couches sédimentaires. On remarque également que le 1,7-DMP est prédominant dans la série des DMP issus de combustions du chêne et du pin (Figure 2.31, Benner *et al.*, 1995). Le 1,7-DMP a été en effet identifié en tant que marqueur de source de la combustion du bois (Laflamme et Hites, 1978 ; Simoneit et Mazurek, 1982). La formation de ce composé, ainsi que du rétène (1-isopropyl-7-méthylphénanthrène $C_{18}H_{18}$), à partir des acides résiniques (pimarique et abiétique) dans les conditions de la combustion du bois a été proposée par Laflamme et Hites (1978). Ces acides sont présents en concentration élevée dans les conifères. Par contre, une répartition moléculaire des DMP différente se dégage dans les échantillons de sédiments de surface et dans l'horizon du pic de la contamination, ainsi que dans les échantillons de référence des particules urbaines et du sol contaminé par le coaltar (nom donné au goudron issu de la distillation de la houille).

Fragmentogramme des diméthylphénanthrènes

Etang de Thau

Matériaux de référence
Particules urbaines : SRM 1649a

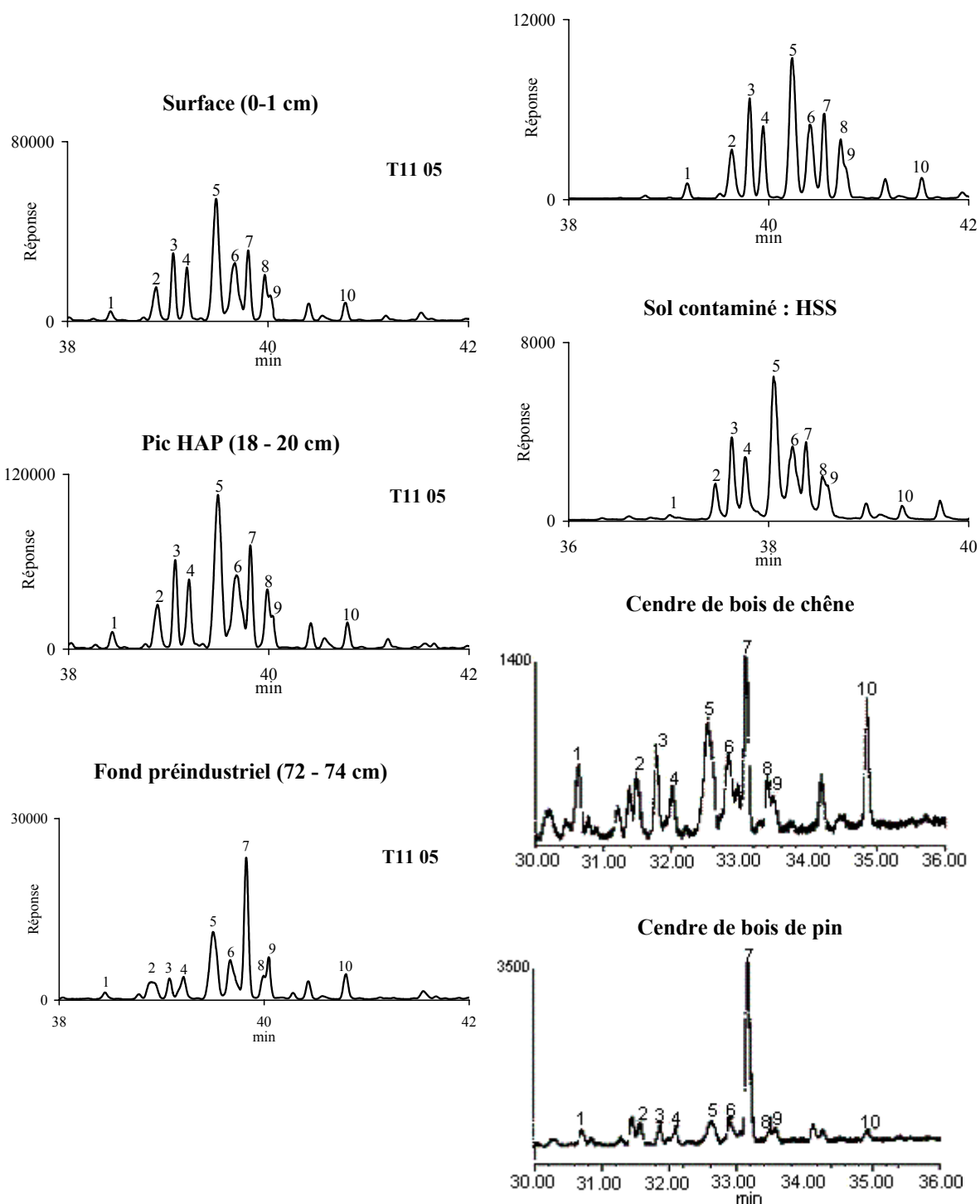


Figure 2.31 – Empreintes des DMP dans les sédiments pré industriels de l'étang de Thau (T11 2005) comparées aux empreintes de référence (combustion de bois) (Benner et al., 1995).

- (1) 3-éthylphénanthène
- (2) 2 et 9-éthylphénanthrènes et 3,6-diméthylphénanthrène ;
- (3) 2,6-diméthylphénanthrène
- (4) 2,7-diméthylphénanthrène ;
- (5) 1,3-, 2,10-, 3,9- et 3,10-diméthylphénanthrènes
- (6) 1,6- et 2,9-diméthylphénanthrènes ;
- (7) 1,7-diméthylphénanthrène
- (8) 2,3-diméthylphénanthrène ;
- (9) 1,9- et 4,9-diméthylphénanthrènes
- (10) 1,8-diméthylphénanthrène

Ces empreintes sont dominées par un pic non résolu de plusieurs DMP (1,3-, 2,10-, 3,9- et 3,10-DMP, Figure 2.31) et une proportion plus importante de 2,6-DMP, ce dernier étant identifié comme un composé issu davantage de combustibles fossiles (Benner *et al.*, 1995). De plus, la répartition moléculaire des DMP dans les sédiments et les échantillons de référence (sol HDD et SRM 1649a) est presque la même. Ces résultats indiquent sans ambiguïté une proportion plus importante des HAP issus de la combustion du bois dans les sédiments les plus profonds de l'étang de Thau (vers 1800-1830). Par contre, les empreintes des DMP dans les sédiments plus récents (correspondant à 1955 ± 6 ans et à 2003 ± 2 ans) ne permettent pas au premier abord de différencier les HAP originaires de la combustion de fuels fossiles tel que le pétrole et le charbon.

4.4.2. Indices géochimiques des HAP

Pour commencer cet examen, nous nous intéressons encore aux séries des phénanthrènes alkylés. L'évolution des sources de HAP le long de la carotte sédimentaire est appréciée grâce à l'examen des rapports des divers phénanthrènes alkylés et de composés parents (phénanthrène et anthracène). Les profils des rapports C1-PA/(C1-PA+PA) et C2-PA/(C2-PA+PA) en fonction de la profondeur pour la carotte sédimentaire T11 2005 sont présentés à la Figure 2.32.

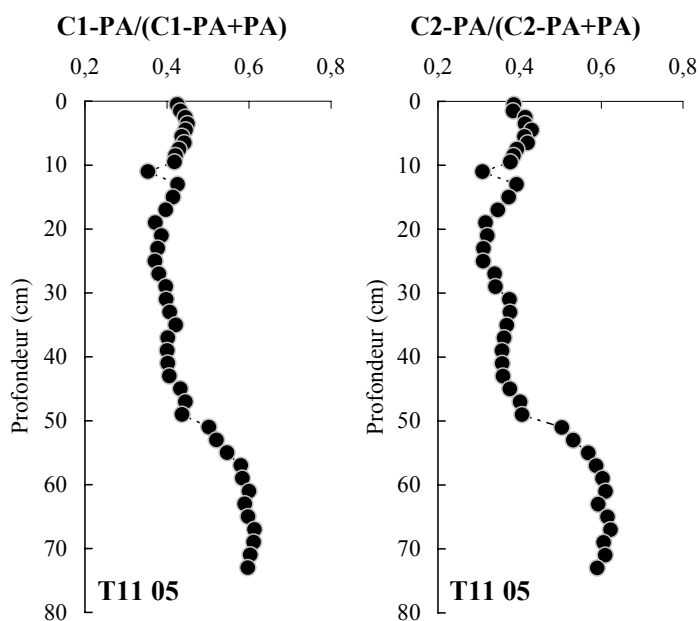


Figure 2.32 – Profils en fonction de la profondeur des indices géochimiques C1-PA/(C1-PA+PA) et C2-PA/(C2-PA+PA) dans les sédiments de la carotte T11 2005.

Les changements de ces rapports sont très nets au fond de la carotte et correspondent bien à l'intervalle où les concentrations en HAP commencent à augmenter avec le passage à l'ère industrielle (entre environ 65 et 50 cm c'est-à-dire entre environ 1830 et 1870). Les homologues alkylés sont légèrement prédominants au fond de la carotte, tandis que, sur le reste de la colonne sédimentaire ce sont les composés parents qui prédominent (les rapports $< 0,5$). Si le changement des rapports au fond de la carotte peut être attribué au changement des sources en HAP (on admet à partir de 1860 une plus forte proportion des HAP issus de la combustion de la houille), les variations relativement faibles des ratios

sur le reste de la carotte sont plus difficiles à interpréter. On note toutefois que les plus faibles rapports C2-PA/(C2-PA+PA) se situent entre 20-25 cm et que ces horizons correspondent aux plus fortes concentrations en HAP dans les sédiments de la lagune. Ensuite, une augmentation faible mais relativement régulière de ce rapport jusqu'aux horizons les plus récents pourrait être attribuée à la part plus grande des HAP issus de la combustion du pétrole.

La difficulté de la différenciation entre les HAP issus de la combustion de charbon et ceux issus de la combustion de pétrole peut également s'apprécier au regard de l'évolution d'autres indices géochimiques. Par exemple, dans la série des composés parents, les rapports entre le chrysène (Σ chrysène + triphénylène) et le benz[a]anthracène [Chr/(Chr+BaAn)] et l'indeno[1,2,3-cd]pyrène et le benzo[g,h,i]pérylène [IPy/(IPy+BPér)] ont été proposés entre autres comme des indices pouvant étayer ce type de distinction (Yunker *et al.*, 2002). Cependant, nous constatons que, dans la carotte sédimentaire (T11 2005) ces rapports ne varient presque pas sur toute la colonne sédimentaire (Figure 2.33) et ce malgré un changement évident des sources de la contamination des sédiments de Thau par les HAP. Plus précisément, le rapport, IPy/(IPy+BPér) montre le long de la carotte sédimentaire de très faibles variations (moyenne de $0,53 \pm 0,02$), et ce, quelles que soient les variations des concentrations en HAP. D'après la littérature, ce rapport discriminerait trois sources de HAP : les rejets directs du pétrole brut ou de ses dérivés ($< 0,2$), la combustion de pétrole (entre 0,2 et 0,5) et la combustion de charbon et de végétaux ($> 0,5$) (Sicre *et al.*, 1987 ; Gogou *et al.*, 1996 ; Yunker *et al.*, 2002). En ce qui concerne le Chr/(Chr+BaAn), on note seulement son augmentation significative dans les couches en dessous de 50 cm, tandis que ce rapport varie peu sur le reste de la colonne sédimentaire. La proportion plus importante, au fond de la carotte sédimentaire, du chrysène et surtout de ses homologues alkylés pourrait être liée à leurs origines diagénétiques (par exemple, dans la série des chrysènes, Laflamme et Hites (1979) et Wakeham *et al.* (1980a) ont identifié des composés de type triméthyltétrahydrochrysènes m/z 274, connus pour être dérivés de précurseurs naturels des végétaux supérieurs, tels que les triterpénoïdes β et α amyrynes). Nous n'avons pas recherché dans nos échantillons ces marqueurs biogéochimiques spécifiques dans la série des chrysènes, mais nous pouvons affirmer que les rapports des chrysènes alkylés C1-Chr et C2-Chr montrent des profils semblables à ceux des phénanthrènes alkylés (non montrés sur la Figure 2.33). Dans l'ensemble, on constate que ni la période de forte croissance des apports en HAP originaires du charbon, ni la période de leur décroissance, accompagnée sans doute par une augmentation des HAP issus de l'incinération de pétrole, ne sont reflétées par les importantes variations des rapports examinés.

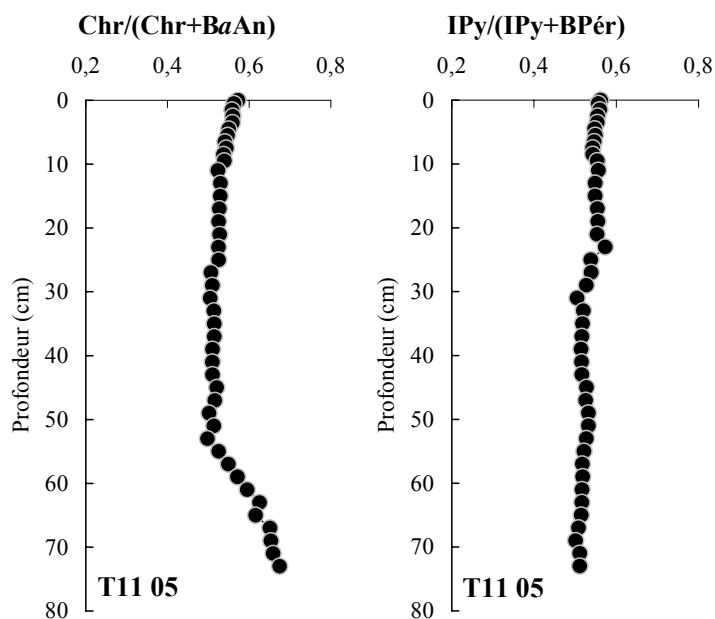


Figure 2.33 – Profils des indices géochimiques $Chr/(Chr+BaAn)$ et $IPy/(IPy+BPér)$ en fonction de la profondeur dans les sédiments de la carotte T11 2005.

Dans une revue récente, Yunker *et al.* (2002) proposent une représentation croisée des nombreux indices géochimiques, pour mieux discriminer les origines des hydrocarbures. Dans la Figure 2.34, on présente un exemple d’application de cette méthode à la carotte T11 2005. Les deux rapports $IPy/(IPy+BPér)$ et $BaA/(BaA+Chr)$ y sont présentés en fonction du rapport entre le fluoranthène et le pyrène ($Fl/Fl+Py$). Notons qu’ici le chysène inclut la somme du chryène et du triphénylène. On trace sur chaque diagramme des intervalles pour délimiter les sources des composés. Un rapport $Fl/(Fl+Py)$ inférieur à 0,4 indique une source pétrolière et supérieure à 0,5 indique la combustion de bois, de plantes ou de charbon. L’intervalle compris entre 0,4 et 0,5 serait indicateur d’une combustion de pétrole (Budzinski *et al.*, 1997 ; Yunker *et al.*, 2002). Pour le rapport $BaAn/(BaAn+Chr)$, une valeur inférieure à 0,2 indique une source pétrolière, supérieure à 0,4 la combustion et entre les deux, le mélange des deux sources (Sicre *et al.*, 1987 ; Gogou *et al.*, 1996 ; Yunker *et al.*, 2002). Enfin, le rapport $IPy/(IPy+BPér)$ inférieur à 0,4 indique des HAP issus de l’utilisation du pétrole, compris entre 0,4 et 0,5, la combustion de pétrole et supérieur à 0,5, la combustion de bois, de plantes ou de charbon (Sicre *et al.*, 1987 ; Gogou *et al.*, 1996 ; Yunker *et al.*, 2002).

Cette représentation permet de séparer les HAP dans la carotte sédimentaire T11 2005 en trois groupes, surtout grâce à la variation du rapport $Fl/(Fl+Py)$. Le premier groupe est constitué des HAP présents entre la surface et 23 cm, le deuxième, entre 25 et 53 cm et le troisième, de ceux présents entre 55 et 73 cm. Si cette séparation donne un regroupement relativement logique, l’identification des sources des composés ne semble pas tout à fait aboutie.

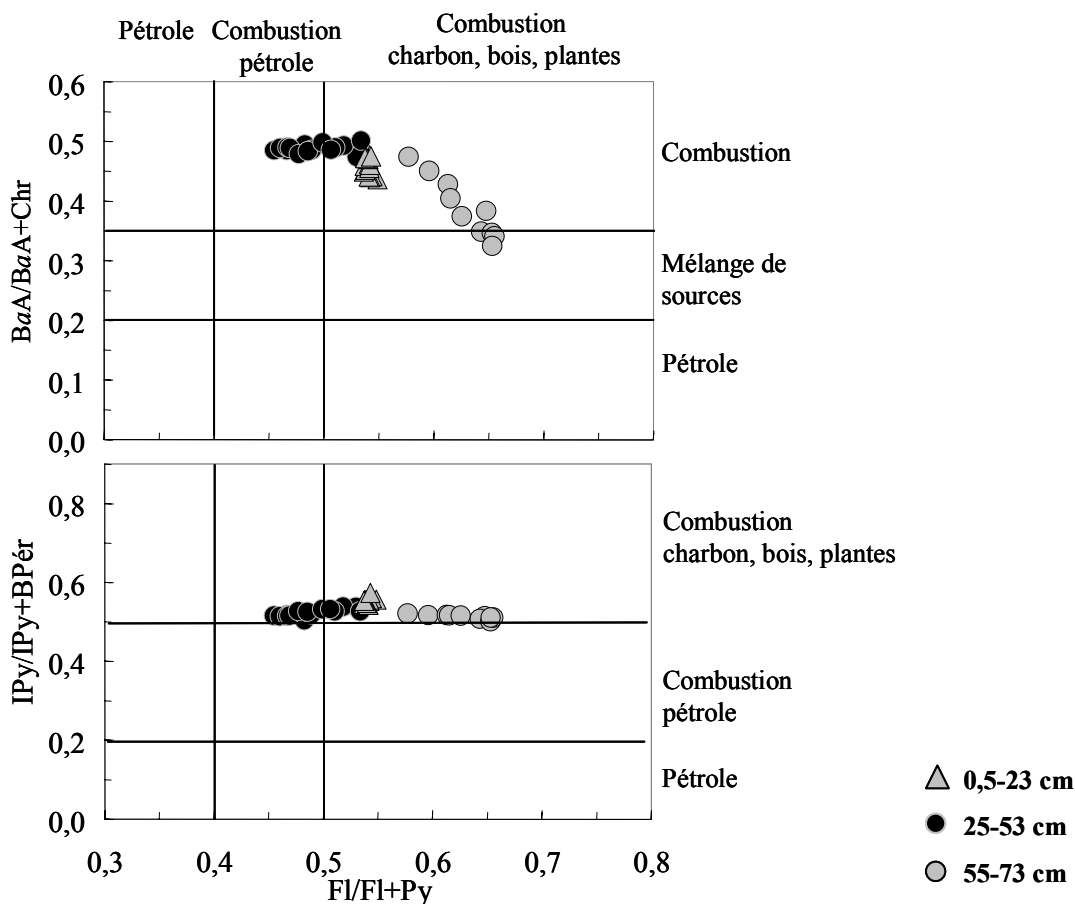


Figure 2.34 – Indices croisés pour les ratios $FI/(FI+Py)$, $BaA/(BaA+Chr)$ et $IPy/(IPy+BPér)$ dans les sédiments de la carotte T11 2005.

L'absence de HAP d'origine pétrolière dans la colonne sédimentaire de l'étang de Thau est révélée par l'ensemble des indices. Par contre, d'après le rapport $FI/(FI+Py)$, les HAP des horizons intermédiaires, entre 25 et 53 cm, semblent provenir majoritairement de l'incinération de pétrole. Ce constat ne s'accorde pas avec l'historique de la contamination, et on peut plutôt admettre que les HAP de ces couches sont principalement issus de la combustion de charbon. Dans ce sens, il n'est pas non plus totalement logique que les points représentant les couches supérieures (entre la surface et 23 cm) apparaissent comme fortement influencés par des sources identifiées « combustion de charbon, de bois, de plantes ». Ces exemples des résultats illustrent les limites d'application de certains indices géochimiques classiquement utilisés pour une discrimination des sources des HAP originaires de la combustion de différents matériaux et de différents carburants fossiles.

4.4.3. Les hétérocycles soufrés

Un des groupes de composés aromatiques que nous avons analysés sont des hétérocycles soufrés non substitués dibenzothiophène (DBT) et dibenzonaphtothiophènes (BNT, trois isomères) ainsi que les séries de leurs homologues alkylés (C1-, C2-, C3-DBT et C1-BNT). Les différents indices dans la série des hétérocycles soufrés et l'augmentation des niveaux de ces composés dans l'environnement marin

ont été parfois associés avec la contamination pétrolière (Sportsol *et al.*, 1983 ; Douglas *et al.*, 1996 ; Short *et al.*, 1996 ; Tronczyński *et al.*, 2004). En l'absence d'une forte contamination pétrolière, ces composés peuvent servir comme indicateur de la combustion d'énergies fossiles (charbon et pétrole). Les profils des concentrations en DBT et diméthyl dibenzothiophènes (Σ C2-DBT) dans la carotte T11 05 sont présentés à la Figure 2.35.

Le DBT présente un profil tout à fait comparable à celui de Σ HAP₁₃ parents ($r^2 = 0,97$, $n = 42$). Par contre, le profil des homologues soufrés alkylés est différent dans la partie supérieure de la colonne sédimentaire. A partir de 21 cm, les concentrations en Σ C2-DBT augmentent fortement et leur profil décroche clairement. On observe un large pic des concentrations, situé entre 20 et 10 cm. Les concentrations commencent à diminuer dès 10 cm, avec des niveaux cependant toujours plus importants pour les homologues alkylés.

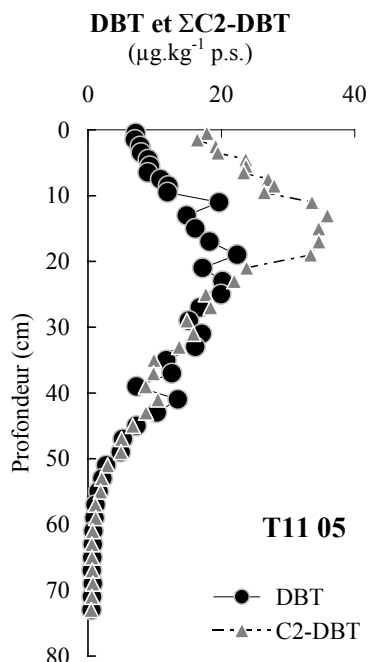


Figure 2.35 – Profils en fonction de la profondeur du DBT et de la somme des homologues di-alkylés dans les sédiments de la carotte T11 05

En effet, les profils du rapport Σ C2-DBT/(DBT+ Σ C2-DBT) dans trois carottes sédimentaires (Figure 2.36) montrent également que le composé parent est proche ou prédominant dans la colonne sédimentaire en dessous de 20 cm et que les homologues alkylés deviennent plus importants dans les horizons entre 20 et 9 cm.

Cette tendance est remarquablement reproduite dans les trois carottes sédimentaires. Dans ces couches sédimentaires, l'augmentation du rapport Σ C2-DBT/(DBT+ Σ C2-DBT) est prononcée, mais dans les couches récentes, de 8 cm jusqu'à la surface, le rapport est relativement constant. Une forte augmentation des niveaux des dérivés alkylés du dibenzothiophène est constatée entre 1955 et 1978 \pm 5 ans. Cette période peut être associée à une forte croissance de la consommation du pétrole. La diminution de la contamination par les hétérocycles soufrés alkylés après 1978 pourrait être associée

avec la modernisation du parc automobile (introduction du pot d'échappement catalytique) ainsi qu'une proportion plus importante de l'énergie nucléaire.

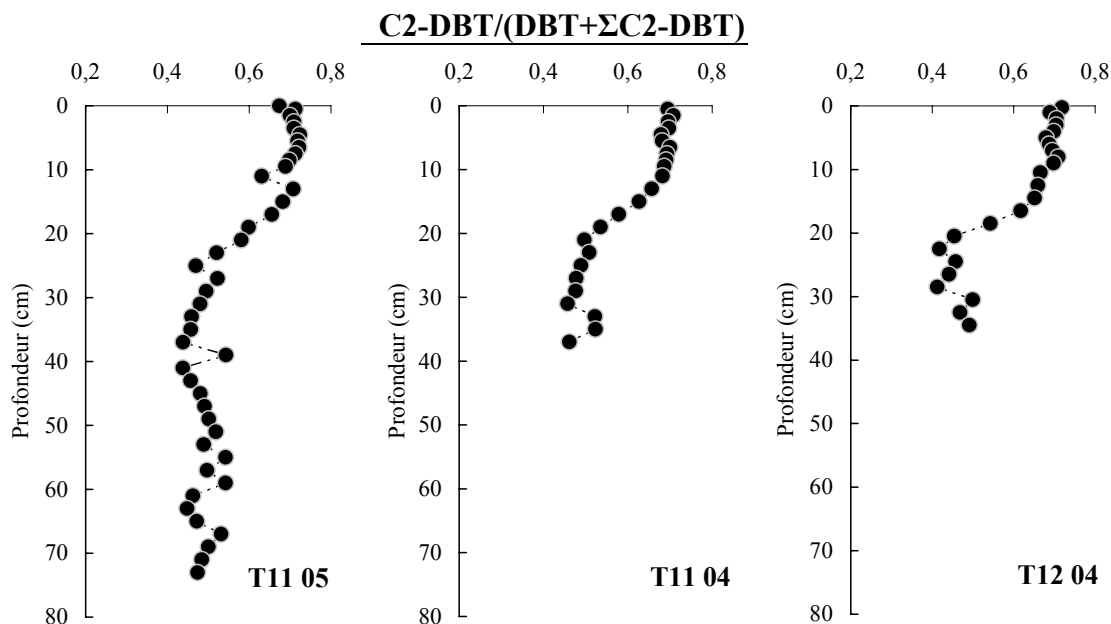


Figure 2.36 – Profils du rapport C2-DBT/(DBT+ Σ C2-DBT) dans les sédiments des trois carottes sédimentaires T11 (2004 et 2005) et T12 (2004).

Le rapport entre les homologues alkylés et le dibenzothiophène semble être un bon indice de la combustion de pétrole. Nous avons analysé ce rapport dans les particules de diesel (matériau de référence SRM 1650) et dans l'échantillon de sol HSS contaminé par le coaltar. Le rapport Σ C2-DBT/(DBT+ Σ C2-DBT) est de 0,87 et 0,27 respectivement pour ces deux échantillons. Même si le rapport dans les sédiments de Thau ne correspond pas parfaitement à ces références, cette comparaison aide à l'identification des HAP originaires de la combustion du pétrole.

4.4.4. HAP individuels anthropiques

Nous avons recherché dans les carottes sédimentaires de l'étang de Thau des indices géochimiques pouvant aider à l'identification des origines et des sources des HAP dans la lagune. Dans le présent paragraphe, nous présentons quelques profils des composés individuels anthropiques et dans le paragraphe suivant, les profils des composés qui peuvent appartenir, au moins en partie, aux HAP naturels. Les profils de plusieurs composés représentatifs de différents poids moléculaires (fluorène m/z 166, phénanthrène m/z 178, fluoranthène m/z 202, benzo[a]pyrène m/z 252, indeno[1,2,3-cd]pyrène m/z 276 et un groupe identifié m/z 302 C₂₄H₁₄) sont présentés dans la Figure 2.37.

L'évolution générale de ces composés dans la colonne sédimentaire de l'étang de Thau est bien reflétée par le profil de la somme des composés parents Σ HAP₁₃ (régression linéaire significative, r² compris entre 0,84 et 0,99). Par contre, on peut nuancer ce résultat en examinant plus en détail l'ensemble des profils. On distingue des différences notables dans la partie supérieure de la colonne sédimentaire entre

les composés à trois et quatre noyaux aromatiques (fluorène, phénanthrène, fluoranthène) et les composés à cinq et six noyaux aromatiques (benzo[*a*]pyrène, indeno[1,2,3-*cd*]pyrène, et m/z 302 $C_{24}H_{14}$). Les concentrations des composés à plus faible poids moléculaire varient relativement peu dans les 10 derniers cm et le maximum pour ces composés se situe entre 19 et 15 cm. En revanche, pour des composés plus lourds, la décroissance des niveaux est bien marquée dans les couches les plus récentes (< 10 cm), et les plus fortes concentrations se trouvent plus en profondeur. En effet, on remarque pour ces composés des variations plus prononcées dans les horizons entre 31 et 15 cm. On déduit de ces résultats que les apports actuels des composés à plus faible poids moléculaire ralentissent sensiblement la diminution de la contamination des sédiments de la lagune par les HAP. Ces apports pourraient être liés à la combustion du pétrole et marquent peut être l'intensification du trafic routier (à partir de 1980 environ). La décroissance de la contamination des sédiments par des composés plus lourds, due à la diminution de la combustion du charbon, ne semble pas être encore compensée par des apports actuels. Par contre, on constate que, parmi des composés de fort poids moléculaire, nous avons identifié la présence dans les sédiments de Thau de molécules à six noyaux aromatiques (m/z 302 $C_{24}H_{14}$) reconnues comme fortement toxiques (Allen *et al.*, 1998 ; Durant *et al.*, 1998). Les composés 302 ont été relativement peu étudiés. Ils ont été identifiés et quantifiés dans les particules urbaines (matériau de référence SRM 1649, NIST) et leur potentiel mutagène a été estimé dans cet échantillon de référence (Allen *et al.*, 1998 ; Durant *et al.*, 1998). Il s'avère que certains de ces composés sont potentiellement plus fortement mutagènes que le benzo[*a*]pyrène. Leur présence a été signalée dans les sédiments marins (Canton et Grimalt, 1992) et dans les matières en suspension de l'estuaire de la Seine (Tronczyński *et al.*, 1999).

Nous relevons que la contamination des sédiments de Thau par ces composés est relativement ancienne. La concentration dans le fond préindustriel est d'environ $8 \pm 2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. Certains horizons contiennent plus de 15 % de ces composés par rapport au total des HAP pyrolytiques ΣHAP_{13} . Dans des particules urbaines (SRM 1649), le niveau d'environ $3600 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. (la somme de 12 isomères) a été déterminé (Allen *et al.*, 1998). Dans les sédiments les plus contaminés dans la lagune (petit étang carotte T12 2004), les concentrations entre 1 000 et 3 000 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. en $\Sigma 302 C_{24}H_{14}$, s'avèrent du même ordre de grandeur que les concentrations dans les particules urbaines.

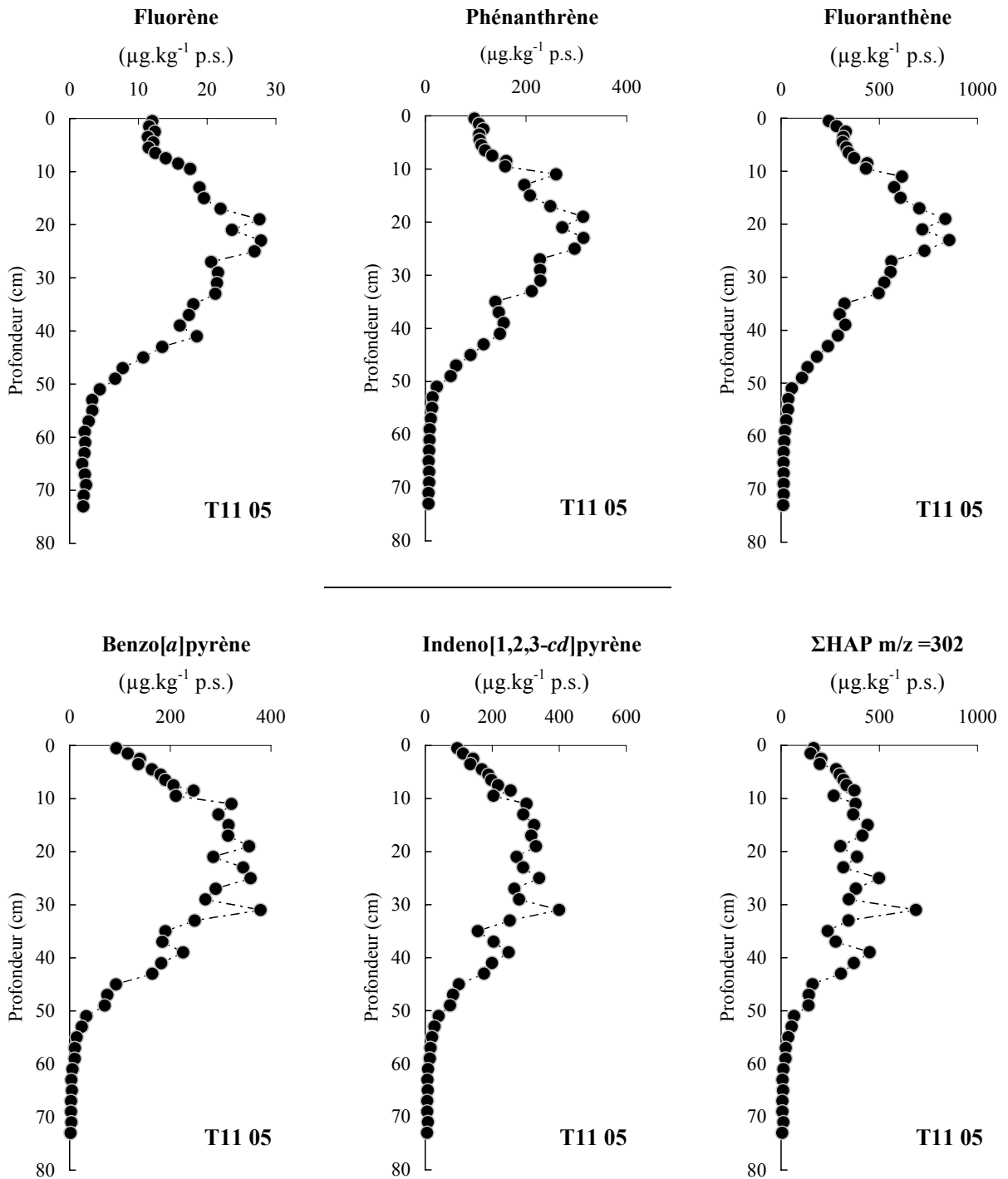


Figure 2.37 – Profils du fluorène, du phénanthrène, du fluoranthène, du benzo[a]pyrène, de l'indeno[1,2,3-cd]pyrène et de la somme des HAP de masse $m/z = 302$ dans les sédiments de la carotte T11 2005 en fonction de la profondeur.

4.4.5. HAP naturels biogéniques et diagénétiques

Dans les sédiments de l'étang de Thau, nous présentons les profils du pérylène et du rétène, deux HAP qui peuvent être considérés d'origine géochimique naturelle.

L'origine géochimique du pérylène reste un sujet de controverse. Dans les environnements aquatiques le pérylène peut être à la fois d'origine terrigène et biogène (Venkatesan, 1988). Wakeham *et al.* (1979) ont observé de fortes concentrations en pérylène dans des sédiments riches en organismes marins (diatomées) et pauvres en dérivés organiques continentaux. Dans l'environnement marin hauturier, les diatomées pourraient être le précurseur majeur du pérylène (Venkatesan, 1988). Dans l'environnement marin côtier, ce composé pourrait être majoritairement d'origine terrigène (Wakeham *et al.*, 1979 ; Laflamme et Hites, 1978). Sa formation *in situ*, à partir de précurseurs terrigènes et de pigments, a été envisagée – thèse étayée par les mêmes auteurs, qui ont montré l'augmentation significative des concentrations de pérylène avec la profondeur des sédiments.

Dans la lagune de Thau, le profil sédimentaire de pérylène révèle, sans aucun doute, une part anthropique importante de ce composé (Figure 2.38). Sur toute la colonne sédimentaire entre la surface et 50 cm de profondeur, le pérylène suit l'évolution des HAP anthropiques. Dans ces horizons, la part anthropique du pérylène est suffisamment importante pour masquer d'éventuelles variations des concentrations du pérylène naturel. Par contre, au fond de la carotte, de 50 à 73 cm, les concentrations de pérylène augmentent plus que 2 fois. Une telle augmentation est exceptionnelle, car les concentrations de tous les composés étudiés (plus de 150 molécules, avec la seule exception du rétène) décroissent dans ces couches profondes jusqu'au fond géochimique préindustriel. Dans la lagune de Thau, les apports continentaux sont ponctuels par opposition à l'influence globale de la mer (Jarry *et al.*, 1991). Les apports ponctuels de pérylène, par exemple lors des crues centennales, ne peuvent pas être décelés dans ce profil sédimentaire.

Le rétène (1-méthyl-7-isopropyl-phénanthrène $C_{18}H_{18}$) est l'un des composés, avec le 1,7-diméthylphénanthrène, dérivés des acides résiniques (pimarique et abiétique) *via* les processus de diagenèse précoce et de combustion de bois. Ces diterpénoïdes sont essentiellement issus de la résine de conifères présents dans les climats tempérés. Ainsi, le rétène peut se révéler être un traceur des apports terrigènes mais également de la combustion de bois (Wakeham *et al.*, 1980b). Les sources de combustion anthropique peuvent être minimales, car le rétène n'est pas un composé important dans les mélanges de HAP issus de la combustion de carburants fossiles (Wakeham *et al.*, 1980a). Dans leur étude sur les sources et le transport des HAP dans le delta du Rhône, Bouloubassi et Salot (1991) ont utilisé le rétène comme marqueur des apports continentaux naturels.

Le profil du rétène, dans les sédiments de l'étang de Thau, est très différent des autres composés HAP anthropiques (Figure 2.38). On observe de la surface jusqu'à 40 cm environ une augmentation régulière

du rétène, marquée par deux pics à 19 et 31 cm. Les plus fortes concentrations se trouvent dans les horizons entre 31 et 53 cm, puis on observe une diminution irrégulière jusqu'au fond. Le profil du rétène dans la carotte sédimentaire de Thau pourrait en partie refléter une variation des apports terrigènes. Ainsi, l'extension des surfaces agricoles utilisées a entraîné une destruction importante du couvert végétal naturel sur le bassin versant.

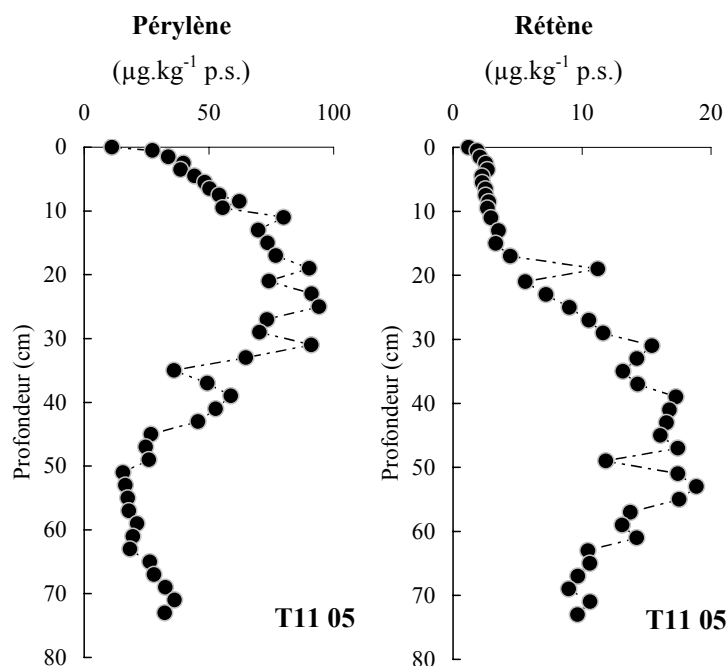


Figure 2.38 – Profils du pérylène et du rétène dans les sédiments de la carotte T11 2005 en fonction de la profondeur.

De telles modifications du bassin versant auront pu entraîner des changements de régime des apports détritiques dans la lagune. Monna (1996) a identifié dans les carottes sédimentaires de l'étang de Thau les marques terrigènes d'une crue exceptionnelle datée de 1875. Le maximum des concentrations en rétène sont datées entre 1865 et 1900 \pm 6. Une chute prononcée de niveaux apparaît vers 1877 \pm 6 ans. Deux autres épisodes détritiques mentionnés par Monna (1996) ont été datés respectivement de 1955 \pm 12 ans et de 1920 \pm 20 ans et nous notons deux pics de rétène datés de 1955 \pm 6 ans et de 1925 \pm 5 ans dans la carotte T11 2005. A ce stade il est difficile de savoir si le profil du rétène reflète les aménagements importants du bassin versant de la lagune et s'il marque des épisodes de crues exceptionnelles. Enfin, il est intéressant de noter que dans les couches profondes les concentrations en rétène et en pérylène montrent des tendances inverses. En fait, les éventuels apports du rétène issus de la combustion de bois au début du XIX (1800 - 1850), conjointement avec la modification des apports de leurs précurseurs terrigènes, pourraient être responsables de l'augmentation de sa concentration dans les sédiments profonds de Thau. En revanche, au fond de la carotte on observe seulement un fragment du profil de pérylène « naturel » marquant peut-être, dans les couches profondes, une phase de processus diagénétique.

4.4.6. Détermination des empreintes

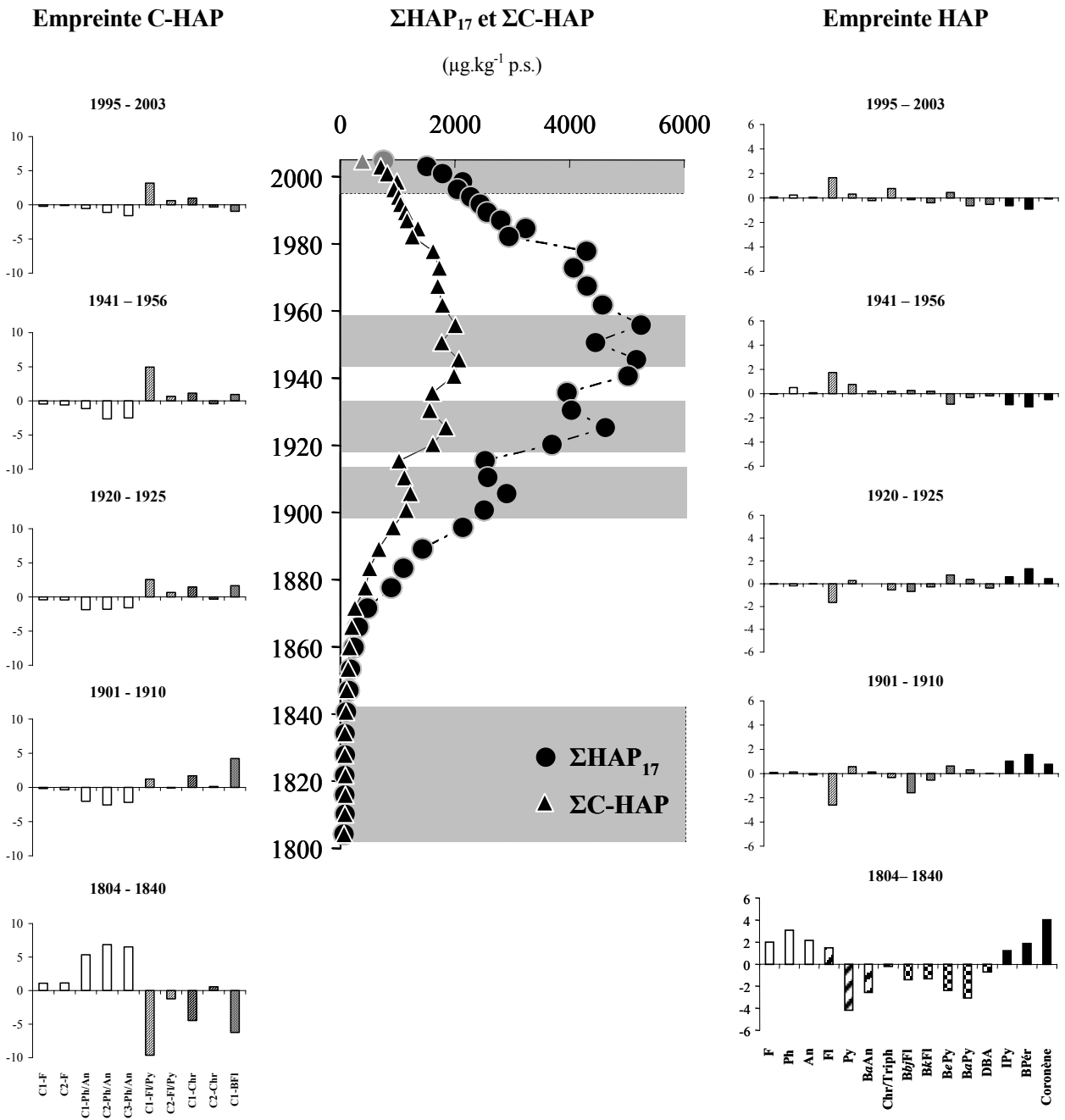
Nous terminons par la présentation de l'évolution des empreintes chimiques dans les séries des HAP parents et alkylés dans quelques horizons choisis de la colonne sédimentaire. La présentation des empreintes chimiques par abondance relative des composés a l'avantage d'être une méthode relativement robuste et d'utiliser les nombreux composés étudiés. Par contre, cette analyse manque de spécificité des divers indices géochimiques. L'analyse des covariances des multiples composés peut être également conduite *via* l'application des méthodes statistiques multivariées.

Nous considérons ici les empreintes chimiques comme la contribution relative (en pourcentage) d'un composé ou d'un groupe de composés par rapport au total. La variation des empreintes des HAP parents et alkylés pour les couches sélectionnées est appréciée par rapport à la composition moyenne calculée pour toute la colonne sédimentaire. Plus précisément, une « empreinte résiduelle » est examinée par la différence par rapport à la composition moyenne (Figure 2.39). Cette représentation permet de saisir même de très faibles variations.

Nous remarquons d'abord que la variation des empreintes le long de la colonne sédimentaire des homologues alkylés est *a priori* plus ordonnée que celle des composés parents. On note ainsi, dans les couches profondes (1800-1840), un enrichissement relatif des dérivés alkylés à trois cycles aromatiques (fluorènes et phénanthrènes/anthracènes) et un appauvrissement en dérivés alkylés à quatre et cinq noyaux aromatiques (fluoranthènes/pyrènes, chrysènes, benzofluoranthènes). Dans ce dernier groupe, une exception est le groupe des diméthylchrysènes (C2-Chr) qui montre un léger enrichissement. Les concentrations en HAP dans ces couches sont les plus faibles, et leur origine est attribuée à la combustion de bois. Cette variation d'empreinte corrobore davantage les résultats des indices géochimiques. Les diméthylchrysènes (C2-Chr) apparaissent en effet associés à la source « naturelle ». A partir du premier pic des HAP, daté 1900-1910, cette empreinte est presque complètement renversée, et les composés alkylés plus lourds deviennent légèrement enrichis par rapport à la composition moyenne. Cette variation est conservée jusqu'à la surface des sédiments, avec les plus fortes contributions des C1-BFl dans les couches 1900-1910 et des C1-FI/Py dans les couches datées 1941-1956.

La variation des empreintes en composés parents (entre fluorène et coronène) est moins régulière entre les différentes couches sédimentaires. La différence plus nette par rapport à la moyenne est, comme pour les homologues alkylés, dans les couches profondes. Les composés parents à plus faible et à plus fort poids moléculaires (trois et six à sept noyaux aromatiques) sont enrichis, et les composés à quatre et cinq noyaux aromatiques sont appauvris. Avec l'exception du fluoranthène (également enrichi dans les horizons du fond), cette répartition des HAP non substitués conserve donc l'empreinte de leurs homologues alkylés (les composés à six et sept noyaux aromatiques ne sont pas représentés par des homologues alkylés). Par contre, l'abondance relative des composés lourds dans les sédiments de l'époque préindustrielle est surprenante. L'origine du coronène a parfois été associée aux émissions de

gaz d'échappement (Masclat *et al.*, 1986), mais son utilisation en tant que marqueur de la contamination routière a ensuite été remise en cause. En effet, il a été trouvé en abondance après un grand incendie de brousse en Australie (Freeman et Cattell, 1990). Plus récemment, dans la carotte sédimentaire du Pettaquamscutt, l'origine exacte du coronène n'a pas pu être établie (Lima *et al.*, 2003). Dans les sédiments de l'étang de Thau, ce composé montre un profil semblable à ceux d'autres composés à haut poids moléculaire (m/z 276, 278 et 302), et il est donc majoritairement assimilé à la source anthropique, sauf dans les couches les plus profondes, où son abondance relative semble indiquer la source de la combustion de bois. Ce peut être également le cas pour deux autres composés à six cycles aromatiques : l'indeno[1,2,3-*cd*]pyrène et le benzo[*ghi*]pérylène. Il est également surprenant de constater, dans les horizons supérieurs datés 1941-1956 et à la surface, une abondance relative des composés lourds légèrement plus faible que la moyenne, et des composés à quatre noyaux aromatiques (fluoranthène et pyrène) alors les plus abondants.



ΣHAP_{17} : F + Ph + An + Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + BbjFl + BkFl + coronène ;
 $\Sigma C-HAP$ = C1-F + C2-F + C1-Ph/An + C2-Ph/An + C3-Ph-An + C1-Fl/Py + C2-Fl/Py + C1-Chry* + C1-Chry* + C-BFl ;
 * somme du chrysène et du triphénylène

Figure 2.39 : Profils de la concentration en HAP (ΣHAP_{17}) et de leurs homologues alkylés et $\Sigma C-HAP$) et la variation par rapport à l'abondance relative moyenne des HAP individuelles (%) correspondant à cinq périodes.

Dans l'ensemble, ce dernier examen nous permet de montrer les modifications des empreintes dans les différentes couches sédimentaires de la lagune. Il apparaît que les composés alkylés montrent la différence la plus régulière entre le fond géochimique préindustriel et les couches impactées par les HAP anthropiques. On constate également que les composés alkylés aussi bien que les composés parents montrent la différence la plus nette dans les couches du fond et du pic de la contamination. Ceci indique certainement, dans ces horizons sédimentaires, des sources des HAP moins mélangées (plus pures), caractéristiques de l'époque préindustrielle et de la période de la plus forte utilisation du charbon en France

Conclusion

Ce travail a permis d'obtenir des résultats originaux sur l'historique de la contamination d'une série de PCB, OCP (DDT) et HAP. Tout d'abord la datation des carottes sédimentaires à partir des modèles n'est pas évidente car elle dépend des conditions limites du modèle et peut être compliquée par de nombreux paramètres difficiles à maîtriser comme la bioturbation ou le remaniement des sédiments. L'étude des paramètres auxiliaires a montré une composition granulométrique très homogène indiquant un régime sédimentaire pour les trois prélèvements relativement stables. Les sédiments de la lagune apparaissent également naturellement riches en matière organique d'origine autochtone enrichis par les activités ostréicoles. La stratigraphie bien préservée pour la station T11 a permis de proposer une datation à partir des modèles CFCS, CIC et CRS. Dans notre étude le modèle CFCS fournit une bonne datation concordant avec l'évolution des sources (changement et intensité) pour chaque famille de contaminants. Avec un taux de sédimentation relativement élevé dans la lagune, nos résultats fournissent des données de l'évolution historique de la contamination sédimentaire relativement précise pour les trois familles de contaminants. L'étude met en évidence dans les sédiments de l'étang de Thau des variations importantes de cette contamination dans le temps avec des niveaux anciens élevés. Les tendances temporelles ont pu être calculées nous renseignant sur la dynamique de la contamination à l'échelle de la lagune. A plus grande échelle notre étude fournit également des renseignements sur l'évolution de la contamination en France. A ce titre l'étang de Thau ne fournit pas seulement des renseignements d'importance régionale mais semble être représentatif d'une évolution plus générale.

La caractérisation des HAP indique que les sédiments de la période préindustrielle sont marqués par des apports biogènes mais également par des apports issus de la combustion de bois d'origine naturelle ainsi que vraisemblablement d'origine humaine issue d'activité locale domestique. La caractérisation des sources, combustion du charbon et du pétrole, par les méthodes classiques apparaît délicate en raison de la difficulté à discriminer les empreintes qui sont proches et compliqué par le recouvrement probable des sources entre elle. Cependant il ressort de l'analyse que l'utilisation des hétérocycles soufrés comme indice géochimique pourrait permettre de distinguer ces deux sources.

Chapitre III

Disponibilité des contaminants organiques HAP et PCB

**Influence de la nature et de l'âge de
la matière organique sédimentaire**

Introduction

L'étude des sédiments de l'étang de Thau décrite dans les deux premières parties a permis de mettre en évidence des stocks importants de contaminants organiques hydrophobes (COH) dans les sédiments contemporains et anciens. Dans le compartiment sédimentaire, ces contaminants sont associés à la phase particulaire de manière plus ou moins réversible. Une fraction de ces contaminants peut ainsi être remobilisable et disponible pour divers processus comme les échanges diffusifs, la bioaccumulation et/ou la dégradation. Le devenir et le comportement des COH dans l'environnement dépendent donc fortement des processus de sorption. Il s'agit de processus complexes mettant en jeu divers paramètres. De nombreuses études ont en particulier mis en évidence le rôle de la matière organique : son origine, sa composition et son âge apparaissent comme des paramètres essentiels régissant les processus de sorption des COH sédimentaires (Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000).

Afin de mieux appréhender les interactions entre les contaminants organiques et la matière organique sédimentaire dans l'étang de Thau, nous avons entrepris d'évaluer la disponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) en fonction de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire. La disponibilité peut être définie comme une « accessibilité » du contaminant (Reichenberg et Mayer, 2006). Cette accessibilité va dépendre des conditions de désorption de ces composés. Au cours de notre étude, la disponibilité sera approchée expérimentalement par le coefficient de partage sédiment-eau déterminé, à partir de différentes suspensions de sédiment dans de l'eau salée. Des échantillonneurs passifs (membrane en polyéthylène basse densité) ont été utilisés pour déterminer les concentrations dans l'eau à l'équilibre. L'étude a été ainsi réalisée sur différents niveaux d'une carotte sédimentaire prélevée dans la zone la plus anthropisée de l'étang. Les sources de contamination, la nature et l'âge de la matière organique diffèrent d'un horizon à l'autre.

Cette troisième partie de la thèse porte donc sur une étude de l'influence de la nature et de l'âge de la matière organique sédimentaire sur la réversibilité de la sorption des contaminants organiques (HAP et PCB), afin d'estimer leur disponibilité. Après un bref rappel sur les lois de sorption et les différents paramètres régissant ces processus, nous présenterons le rôle particulier du carbone suie ainsi que les différents modèles du coefficient de partage sédiment-eau mis en place pour expliquer le caractère non linéaire de la sorption des COH par les sédiments. Ensuite, l'approche expérimentale basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour déterminer les coefficients de partage sédiment-eau sera décrite et les résultats expérimentaux discutés.

1. Processus de sorption des COH dans l'environnement

1.1. Sorption des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments

1.1.1. Isothermes de sorption : lois générales

Dans le compartiment sédimentaire, l'équilibre de sorption correspond au partage à l'équilibre d'un contaminant entre la phase aqueuse (eau interstitielle) et la phase solide (sédiment). La relation entre la concentration en contaminant dans la phase aqueuse (C_e en $\mu\text{g.L}^{-1}$) et dans la phase solide (C_s en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) est appelée « isotherme de sorption ». Différents modèles mathématiques permettent de décrire ces isothermes de sorption (Weber *et al.*, 1992 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003).

Si l'affinité du contaminant pour la phase solide reste la même quelle que soit la concentration en contaminant, l'isotherme de sorption suit une loi linéaire de type :

$$C_s = K_d \cdot C_e$$

où K_d est le coefficient de partage entre la phase solide et l'eau.

Si la capacité de sorption d'une phase solide pour un contaminant varie en fonction de la concentration en contaminant, l'isotherme de sorption est alors décrit par une relation non linéaire selon le modèle de Langmuir ou le modèle de Freundlich.

➤ Le modèle de Langmuir est décrit par une équation du type :

$$C_s = \frac{Q \cdot K_\ell \cdot C_e}{1 + K_\ell \cdot C_e}$$

où Q représente la capacité maximale de sorption du solide, qui est atteinte de manière asymptotique, et où le facteur K_ℓ décrit l'affinité de la surface pour le contaminant. Dans ce modèle, l'affinité de la surface pour le contaminant est constante.

➤ Dans le modèle de Freundlich, l'affinité des sites de sorption pour le contaminant varie avec la concentration en contaminant selon l'équation :

$$C_s = K_f \cdot C_e^n$$

où K_f , la constante de Freundlich et n , l'exposant de Freundlich. Dans le cas où $n = 1$, la relation est linéaire, elle décrit alors un partage linéaire des concentrations entre l'eau et le sorbant. Lorsque $n \neq 1$ la relation décrit alors un partage non linéaire des concentrations dans l'eau et dans la phase solide. Si $n < 1$, plus la concentration en contaminant augmente, plus la sorption de nouvelles molécules de

contaminant est difficile. Si $n > 1$, la présence de molécules de contaminant déjà sorbées sur la phase solide favorise la sorption de nouvelles molécules.

Comme nous le verrons par la suite, les isothermes de sorption d'une phase sédimentaire sont souvent mieux décrits par la combinaison de plusieurs types d'équation.

1.1.2. Rôle de la matière organique sédimentaire (MOS) dans les processus de sorption des COH

Parmi tous les types de sorbants (organiques ou minéraux) présents dans le sédiment, la matière organique sédimentaire joue un rôle essentiel dans les processus de sorption des COH. Ces contaminants présentent en effet peu d'affinité pour les phases minérales, souvent caractérisées par des surfaces polaires. Karickhoff *et al.* (1979) ont ainsi mis en évidence l'importance de la matière organique dans les processus de sorption des COH dans les sédiments. Des isothermes de sorption linéaires ont été observés pour toute une série de HAP et PCB pour différentes fractions du sédiment correspondant à différentes tailles de particules (de 2 à $> 50 \mu\text{m}$). D'après ces travaux, la classe granulométrique et la teneur en carbone organique constituent les paramètres essentiels pour définir la sorption des COH dans les sédiments. Le coefficient de partage sédiment-eau peut alors être défini comme suit :

$$Kd = \sum_i K_{co}^i \cdot f_{co}^i \quad (\text{Karickhoff } et al., 1979 ; \text{Chiou } et al., 1979)$$

avec i faisant référence aux différentes tailles de particules, K_{co}^i correspondant au coefficient de partage carbone organique-eau et f_{co}^i correspondant à la fraction en carbone organique dans la fraction i du sédiment.

De nombreux travaux portent donc sur l'étude de la répartition de COH, principalement des HAP et des PCB, dans les sédiments en fonction de la taille des particules (de $< 63 \mu\text{m}$ à $> 250 \mu\text{m}$) (Piérard *et al.*, 1996 ; Wang *et al.*, 2001 ; Rockne *et al.*, 2002 ; Ahrens et Depree, 2004). Une corrélation positive a parfois été observée entre la teneur en carbone organique et la teneur en contaminants (Wang *et al.*, 2001). Cependant, la plupart de ces études mettent en évidence que les différences des propriétés de sorption de ces fractions fines de MOS proviennent essentiellement de la nature même de la matière organique contenue dans ces fractions et non uniquement de leur teneur en MOS. Au cours de leurs travaux, Karickhoff *et al.* (1979) ont également observé des valeurs de K_{co} plus faibles pour les fractions sableuses ($> 50\mu\text{m}$) que pour les fractions fines.

1.1.3. Hétérogénéité géochimique de la MOS et processus de sorption

La matière organique sédimentaire est en effet une matrice complexe qui doit son hétérogénéité à deux paramètres : son origine (animale, végétale, microbienne...) et son altération suite à divers processus de transformation (physique, chimique et biologique) (Allen-King *et al.*, 2002). Cette hétérogénéité

confère au matériel organique une composition et une structure qui lui sont propres et dont les propriétés de sorption vont dépendre.

La MOS présente trois constituants majoritaires, les substances humiques, les géopolymères (kérogène, charbon) et les produits de combustion (carbone suie ou *black carbon*) (Allen-King *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2003). Les substances humiques sont définies comme du matériel détritique mort d'origine végétale ou animale et constituent le composant principal de la matière organique des sols et des sédiments. Ces substances sont composées de macromolécules et sont pauvres en composés polymères. On y distingue trois groupes, les acides fulviques, les acides humiques et les humines. La composition dépend du matériel de départ (plantes terrestres, plancton marin...). Les substances humiques sont les précurseurs du second constituant majoritaire, les géopolymères. Ce groupe est formé par le kérogène et le charbon, qui résultent de la transformation chimique du matériel biologique à l'échelle géologique. Le kérogène est le constituant majeur des roches sédimentaires. Le troisième constituant de la MOS correspond aux produits de combustion communément dénommés « carbone suie » (*black carbon*). Ces composés sont produits lors de la combustion incomplète ou de la pyrolyse de matières organiques terrestres (végétales) ou de carburants fossiles. Cette fraction peut constituer de 12 à 31 % de la matière organique dans les sédiments marins profonds. Les propriétés physiques et chimiques du carbone suie varient de façon très importante selon les conditions de combustion (Allen-King *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2003).

Contrairement aux observations de Karickhoff *et al.* (1979), des isothermes de sorption de COH non linéaires ont été obtenus pour divers sols et sédiments (Weber Jr. *et al.*, 1992 ; Huang et Weber Jr., 1997 ; Xing et Pignatello, 1997). Weber Jr. *et al.* (1992) attribuent ce caractère non linéaire des isothermes de sorption à la présence d'une fraction de matière organique réfractaire dite « dure ». En déterminant le pourcentage de carbone organique à deux températures différentes, ils ont en effet observé qu'il existait deux sortes de carbone organique : une fraction dite « dure », réfractaire, et une fraction dite « molle ». Or la présence de cette fraction réfractaire se traduit par une forte capacité de sorption du sol ou du sédiment et par des isothermes de sorption non linéaires pour divers COH. Des observations similaires ont été faites par Huang et Weber (1997) lors de leur étude sur dix sorbants naturels. Le caractère non linéaire des isothermes de sorption du phénanthrène pour ces sorbants est inversement corrélé avec le rapport atomique oxygène-carbone. Plus le sorbant contient de la matière organique condensée, plus l'affinité du contaminant pour ce support est grande et plus le processus de sorption est hétérogène (isotherme non linéaire).

Divers modèles, plus ou moins complexes, ont donc été créés pour prendre en compte toutes les possibilités de sorption des COH sur les différents composants de la MOS (Xing et Pignatello, 1997 ; Allen-King *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2003). L'isotherme de sorption des composés organiques hydrophobes par la MOS est alors décrit par la somme des isothermes de sorption de chaque composant actif. Tous ces modèles sont caractérisés par une composante linéaire et une composante non linéaire de

sorption. La composante linéaire correspondant à un processus d'absorption par la matière organique et la composante non linéaire à un processus d'adsorption.

La complexité du modèle vient de la description du caractère non linéaire de l'isotherme de sorption décrit suivant le modèle de Freundlich (Weber Jr. *et al.*, 1992) ou celui de Langmuir (Huang et Weber Jr., 1997 ; Xing et Pignatello, 1997).

1.1.4. Vieillessement de la MOS

Un autre paramètre, pouvant modifier la capacité de sorption de la matière organique, est le vieillissement de la MOS. D'après Pignatello et Xing (1996) et Alexander (2000), le vieillissement de la matière organique entraîne une diminution de la biodisponibilité des contaminants. L'âge de la MOS serait un paramètre important influençant les interactions entre la matière organique sédimentaire et les contaminants organiques (Pignatello et Xing, 1996). Une matière organique naturelle amorphe est plus réactive qu'une matière organique condensée qui a subi une diagenèse précoce. Par dégradation des polymères, il y a production d'une matière organique résiduelle condensée, comme le kérogène et le charbon, sous condition métamorphique. Au cours du temps, les contaminants organiques se retrouveraient donc associés à une matière organique condensée et seraient moins disponibles. En effet, les molécules migreraient progressivement à l'intérieur de la matrice organique et seraient ainsi piégées dans une matière organique de plus en plus condensée (Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000). Cependant, les études sur les effets du vieillissement de la matière organique restent peu nombreuses car ce paramètre est difficile à étudier. En effet, il est impossible d'observer directement les effets du vieillissement sur des échelles de temps très longues. Quelques études ont été menées, basées soit sur un vieillissement des sédiments en conditions de laboratoire, soit sur l'analyse de plusieurs niveaux de carottes sédimentaires.

La première méthode consiste donc à introduire un contaminant dans un sol ou un sédiment et à faire vieillir ce sorbant sur une échelle de temps ne dépassant pas une année. Ainsi, Kelsey *et al.* (1997) ont étudié les effets du vieillissement sur l'extractibilité et la biodisponibilité du phénanthrène et de l'atrazine dans des sols. Leur stratégie a été de faire « vieillir » artificiellement des sols précontaminés en conditions de laboratoire. La variation de la biodisponibilité des contaminants a été étudiée en comparant, pour un sol de référence et un sol « vieilli », la minéralisation de ces contaminants par des bactéries et l'accumulation de ces contaminants dans des polychètes. Parallèlement à ces expositions d'organismes vivants, différentes méthodes d'extraction ont été testées afin de déterminer un solvant permettant d'extraire une fraction représentative de la fraction « biodisponible » des contaminants. Les auteurs ont observé que l'extractibilité et la biodisponibilité des contaminants diminuaient avec la durée d'exposition de ces contaminants au sol.

Cependant, d'autres études tendent à remettre en question cette approche basée sur un ajout artificiel de contaminants. En effet, la disponibilité d'un contaminant ajouté artificiellement et celle d'un

contaminant natif sont différentes (Ten Hulscher *et al.*, 1999). Pour étudier l'effet du vieillissement, d'autres études ont donc été réalisées à partir de différents horizons de carottes sédimentaires, correspondant à différents âges du sédiment. Lamoureux et Brownawell (1999), ont ainsi comparé la désorption de divers COH (HAP, PCB et alkylbenzènes linéaires) dans des sédiments contaminés correspondant à trois horizons consécutifs d'une carotte prélevée dans le port de Boston (États-Unis). Aucune différence de désorption des COH n'a été observée entre ces horizons en les exposant à une résine XAD-4. Cependant, il est difficile de déterminer de manière précise la différence d'âge entre ces horizons. Chacun d'eux présente une épaisseur de 4 cm ce qui correspond à environ 10 ans d'accumulation de sédiments. Cependant, l'âge des particules sédimentaires présentes dans ces horizons est difficile à estimer à cause de la dynamique sédimentaire (érosion et dépôt) dans cette zone. Une autre étude (Jonker et Smedes, 2000) porte sur la détermination des coefficients de partage carbone organique-eau (K_{oc}) pour toute une série de COH (HAP, PCB, chlorobenzènes) dans deux horizons d'une carotte sédimentaire datée. La capacité de sorption de la couche de sédiments récents apparaît plus importante que celle des sédiments plus vieux d'environ 30 ans. Il ne semble donc pas qu'il y ait un véritable accord à propos de l'effet du vieillissement de la matière organique sur la disponibilité des contaminants organiques (Ten Hulscher *et al.*, 1999).

1.1.5. Autres paramètres influençant la sorption des contaminants

Les paramètres comme la température et la salinité peuvent également jouer un rôle important dans les processus de sorption. En effet, la solubilité d'un contaminant dans la phase aqueuse et, donc, sa sorption sur une phase solide dépendent des conditions de température et de la force ionique de la solution. Les variations de la solubilité peuvent être très importantes. Pour le phénanthrène par exemple, la solubilité dans l'eau douce est de $423 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $8,5^\circ\text{C}$ et de $1\,277 \mu\text{g.L}^{-1}$ à $29,9^\circ\text{C}$ (Neff, 1979 et 2002). De même, pour une température de 25°C , sa solubilité varie, respectivement de l'eau douce à l'eau salée, de $1\,080$ à $644 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Neff, 2002). De façon générale, dans le sédiment, la sorption des HAP tend à augmenter avec l'augmentation de la salinité et la diminution de la température (Neff, 2002). Ainsi, le coefficient de partage sédiment-eau (K_d) déterminé pour le pyrène dans un système salé (20 mg NaCl par mL) est d'environ 15 % supérieur à celui déterminé pour un système non salé (Karickhoff *et al.*, 1979). Par ailleurs, Bucheli et Gustafsson (2000) ont observé pour une série de HAP une augmentation du coefficient de partage carbone suie-eau lorsque la température passe de 25°C à 7°C : la diminution de la solubilité de ces contaminants se traduirait donc par une augmentation du coefficient de partage. Dans un environnement estuarien, présentant de fortes variations de ces deux paramètres (température et salinité), Tremblay *et al.* (2004) ont également observé une augmentation de la fraction sorbée en phénanthrène et fluoranthène de 40 à 60 % en moyenne lorsque la température diminue d'environ 20°C et que la salinité augmente d'environ 30 ppt.

1.2. Carbone suie et processus de sorption

Comme nous l'avons vu précédemment, les processus de sorption des COH dans les sédiments dépendent en priorité de la nature même de la matière organique sédimentaire (MOS). De nombreux travaux ont donc porté sur une meilleure caractérisation de la MOS et de ses interactions possibles avec les contaminants. Parmi les divers constituants de la MOS, la matière organique condensée, en particulier les résidus de combustion couramment dénommés « carbone suie », a fait l'objet d'une attention particulière (pour revue, voir Koelmans *et al.*, 2006).

Ce que l'on nomme « carbone suie » est le produit de l'altération du carbone graphite dans les roches (origine naturelle) et le produit résiduel issu des processus de combustion incomplète de matières organiques comme les combustibles fossiles et la biomasse végétale. La combustion incomplète est à l'origine de réactions de recondensation dans la phase gazeuse qui entraînent la production d'agrégats ayant une structure moléculaire aromatique lourde agencée en grappe (suie). Il se forme également d'autres résidus carbonés moins structurés (*chars* : produit de carbonisation). Leurs caractéristiques physico-chimiques sont très variables, mais en général leur structure est tridimensionnelle, composée de molécules aromatiques disposées en feuillets. La taille des particules se situe dans l'échelle du nanomètre, au micromètre et leur surface spécifique varie de $0,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (suie de cheminée : Fernandes *et al.*, 2003) à $> 750 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (charbon actif : Jonker et Koelmans, 2002 ; Sander et Pignatello, 2005). La nanoporosité est inférieure à 10 \AA (Koelmans *et al.*, 2006).

Le rôle du carbone suie dans les processus de sorption des COH est difficile à déterminer dans des sédiments naturels. La principale difficulté vient de l'isolement de cette fraction de MOS. Plusieurs techniques (optiques, thermiques, chimiques, spectroscopiques, marquage moléculaire) ont été mises au point au cours des dix dernières années (pour revue, voir Elmquist *et al.*, 2004 ; Masiello, 2004 et Cornelissen *et al.*, 2005a). Chacune d'elles conduit à l'obtention d'une fraction différente et présente divers inconvénients opérationnels de type carbonisation, oxydation partielle du carbone suie, perte de petites particules... Peu d'études portent donc sur une observation directe du rôle du carbone suie dans les processus de sorption des COH dans des sédiments naturels. Gustafsson *et al.*, (1997 ; 2001) ont développé une méthode chimiothermique (CTO-375) de quantification du carbone suie dans les sédiments. A partir de l'isolement de cette fraction de matière organique, ils ont pu mettre en évidence le rôle de cette phase organique dans la sorption et la biodisponibilité des HAP. Ainsi, ils ont observé une très bonne corrélation entre les coefficients de partage sédiment-eau (très élevés pour des contaminants tels que les HAP) et la teneur en carbone suie de ces sédiments. Cependant, la plupart des études sur le rôle du carbone suie dans la sorption des COH ont été réalisées en utilisant un carbone suie standard commercial ou issu de combustion incomplète. Il s'agit alors, après ajout d'une fraction de carbone suie, d'étudier l'influence de cette fraction de MOS sur la biodisponibilité de contaminants présents dans des sédiments naturels ou d'étudier de manière plus spécifique les interactions de cette matière organique condensée avec les contaminants.

1.2.1. Rôle du carbone suie dans la bioaccumulation

Afin de déterminer l'influence du carbone suie sur la biodisponibilité de divers COH à partir de sédiments naturels, plusieurs travaux portent sur l'étude de la bioaccumulation de ces contaminants chez des organismes vivants exposés à des sédiments naturels additionnés ou non de carbone suie. Ainsi, dans le compartiment sédimentaire, la biodisponibilité des contaminants pour un organisme vivant donné est décrite par le modèle BSAF (*Biota to Sediment Accumulation Factor*) (Schwarzenbach *et al.*, 2003) :

$$BSAF = \frac{C_{lipide}}{C_{co}} = \frac{K_{lipide} \cdot C_{eau}}{\frac{C_{sed}}{f_{co}}}$$

avec C_{lipide} la concentration en contaminants dans les lipides de l'organisme ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de lipides), C_{co} la concentration en contaminants dans la fraction organique totale du sédiment ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de CO), C_{sed} la concentration en contaminants dans le sédiment ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.s.), f_{co} la fraction en carbone organique total dans le sédiment, C_{eau} la concentration en contaminants dans la phase aqueuse ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) et K_{lipide} le coefficient de partage lipide-eau ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$). Une diminution de la bio disponibilité se traduit donc par une diminution du facteur BSAF.

En exposant des vers (*Limnodrilus sp.*) à du sédiment contenant ou non de la suie issue soit de la combustion soit de processus de condensation de la matière organique (charbon ou *soot like*), Jonker *et al.* (2004) ont observé, pour les PCB, une diminution du BSAF dans les sédiments contenant de la suie issue du charbon. Des résultats similaires ont été obtenus par Milward *et al.* (2005) en exposant deux types d'organismes (vers et amphipodes) à des sédiments additionnés ou non de charbon actif ou de coke. Pour les deux organismes, la biodisponibilité diminue avec l'ajout de charbon actif, avec une diminution plus importante observée chez les vers. Cependant, aucune diminution significative de la biodisponibilité n'a été observée en ajoutant du coke. Selon les auteurs, le coke présenterait une faible surface spécifique, et la diffusion des PCB dans cette matrice serait très lente. Des observations similaires ont été faites par Zimmerman *et al.* (2004) au cours de leurs travaux sur la disponibilité des HAP et des PCB dans des sédiments après addition ou non de différents types de suie, de coke ou de charbon actif. La disponibilité a été déterminée par exposition aux sédiments d'échantillonneurs passifs de type membrane semi-perméable (SPMD), dans lesquels les contaminants présents dans le sédiment vont diffuser de manière passive. L'ajout de charbon actif conduit à une diminution de la disponibilité des HAP et des PCB de plus de 75 % par rapport aux sédiments naturels. Par contre, comme observé par Milward *et al.* (2005), l'ajout de coke ne modifie pas la disponibilité des COH étudiés pour l'accumulation dans la SPMD.

Des résultats similaires ont été obtenus par Thorsen *et al.* (2004) en exposant des moules et des coques à du sédiment additionné de différents types de suie. La présence de suie conduit à une diminution de la biodisponibilité des HAP pour ces organismes vivants. Par ailleurs, dans une autre série d'expériences,

ces auteurs ont observé une corrélation entre la teneur en carbone suie (déterminée suivant la méthode CTO-375) de divers sédiments et les variations du BSAF des HAP pyrolytiques observées pour des organismes vivants exposés à ces sédiments naturels. Thorsen *et al.* (2004) ont donc proposé de modifier le modèle traditionnel du BSAF en prenant en compte la fraction de carbone suie (f_{cs}) et le coefficient de partage carbone suie-eau (K_{cs}):

$$BSAF = \frac{K_{lipide} \cdot C_{eau}}{C_{sed} \left(f_{coa} + f_{cs} \cdot \left(\frac{K_{cs}}{K_{co}} \right) \right)}$$

où f_{coa} et f_{cs} (exprimés en $g \cdot g^{-1}$) sont respectivement la fraction en carbone organique amorphe ($f_{co} - f_{cs}$) et la fraction en carbone organique suie et K_{co} et K_{cs} (exprimés en $mL \cdot g^{-1}$) les coefficients de partage carbone organique-eau et carbone suie-eau. Cependant, ces auteurs ont montré que ce modèle quantitatif ne peut pas être appliqué de façon universelle dans tous les systèmes et pour tous les HAP. Les auteurs considèrent que leur modèle est incomplet : de nombreux facteurs entrent en compte, en particulier l'origine de la suie mais également la source des HAP, leur hydrophobicité, la composition et l'origine du carbone organique amorphe (non condensé).

1.2.2. Propriétés de sorption du carbone suie

L'origine de la suie semble jouer un rôle important dans les capacités de sorption de ce sorbant. D'autres études ont donc porté sur une caractérisation plus spécifique des capacités de sorption de la matière organique condensée. Xiao *et al.* (2004) ont ainsi déterminé les isothermes de sorption du phénanthrène et du naphthalène pour différents sorbants (sédiments naturels, matière organique sédimentaire, carbone suie, kérogène...). Les géosorbants non brûlés tels que le charbon et le kérogène, produits par la condensation de la matière organique, ont un fort pouvoir de sorption sur les HAP dans les sédiments et présentent des isothermes de sorption fortement non linéaires. Des résultats similaires ont été obtenus pour un grand nombre de COH (tels que les PCB, les dioxines et les furanes PCDD/F, les polybromodiphényléthers PBDE...) et diverses matières organiques condensées (Cornelissen *et al.*, 2005a). Afin de mieux comprendre les propriétés de sorption du carbone suie, Jonker et Koelmans (2002) ont réalisé une étude microscopique sur des suies issues de divers processus de combustion ou de condensation. La surface spécifique, la porosité et la densité spécifique de ces suies ont également été déterminées ainsi que les coefficients de partage carbone suie-eau pour toute une série de HAP et de PCB. La suie issue des particules automobiles et de la combustion des essences est composée de globules de particules de l'ordre du nanomètre agencés en grappes serrées. Les particules issues de la combustion du charbon et du bois ont une morphologie plus solide et plus grossière. Il en est de même pour les particules de charbon et de charbon actif. Les propriétés physico-chimiques sont donc différentes d'une matrice à l'autre. Toutes les matrices ont cependant des capacités de sorption très élevées. En effet, les coefficients de partage suie-eau (K_{cs}) sont forts, systématiquement mille fois

supérieurs à celui de la matière organique amorphe. Cependant, les valeurs diffèrent d'une matrice à l'autre : ainsi, pour le pyrène, la valeur logarithmique du K_{cs} varie de 5,71 (suie issue de la combustion du charbon) à 6,95 (carbone suie de charbon non brûlé ou *soot like*) (Jonker et Koelmans, 2002). Afin de mieux caractériser les processus de sorption des HAP par ces diverses suies, les coefficients de partage suie-eau ont été déterminés pour des HAP natifs et des HAP ajoutés (homologues deutérés) à la suspension matière organique-eau. Bien que les homologues deutérés présentent des propriétés physico-chimiques proches des HAP natifs, les valeurs du K_{cs} obtenues pour ces composés sont plus faibles que celles obtenues pour les HAP natifs : ces deux types de contaminants sont donc sorbés différemment. D'après les auteurs, les HAP « natifs » occuperaient des sites où l'énergie de sorption serait la plus forte. Une autre hypothèse serait que la fraction des HAP natifs ne serait pas « désorbable » car absorbée à l'intérieur de la matrice. En effet, d'après Thorsen *et al.* (2004), la suie et les HAP sont produits en même temps. Une fraction des HAP serait alors emprisonnée dans la matrice et ne pourrait être désorbée. Selon Cornelissen *et al.* (2005a), la sorption par la matière organique condensée correspondrait ainsi à des processus de sorption sur une surface aromatique relativement plane et rigide, ainsi qu'à une sorption (voire un emprisonnement) dans des nanopores.

1.2.3. Relation entre les propriétés physico-chimiques de contaminants et les processus de sorption par la suie

Les interactions entre le carbone suie et les contaminants, et donc les processus de sorption, dépendent à la fois des caractéristiques physico-chimiques du carbone suie et de celles du contaminant. Selon la loi de sorption établie par Karickhoff *et al.* (1979), le coefficient de partage entre la matière organique et l'eau (K_{co}) est une constante spécifique indépendante du sol et du sédiment et dépend directement de l'hydrophobicité du contaminant considéré. Le K_{co} peut donc être estimé à partir du coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}). Cependant, certaines études portant sur les interactions entre les COH et les géosorbants carbonés issus de la combustion montrent que les processus de sorption ne sont pas seulement liés au caractère hydrophobe des molécules : d'autres propriétés comme la planarité des molécules sont importantes. Ainsi, Jonker et Koelmans (2002) ont observé une sorption plus importante pour les HAP que pour les PCB, sauf pour les PCB planaires. En effet, dans le cas des PCB, la configuration des molécules influence fortement la sorption. Les CB non ortho substitués (planaires) sont plus fortement sorbés par le carbone suie que les CB ortho substitués (non planaires) présentant le même K_{ow} (Bucheli et Gustafsson, 2003). D'une façon générale, plusieurs études ont montré que les molécules planaires sont plus fortement sorbées par le carbone suie, avec des isothermes de sorption présentant un caractère non linéaire plus marqué (Jonker et Smedes, 2000 ; Accardi-Dey et Gschwend, 2002 ; Jonker et Koelmans, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2005a et b). Les propriétés physico-chimiques des composés aromatiques hydrophobes ont donc une influence sur la sorption et son caractère non linéaire. En général, les interactions COH-sorbant sont affectées par les interactions dispersives entre les systèmes électroniques du COH et du sorbant et par la distance séparant le sorbant et le contaminant

sorbé (Cornelissen *et al.*, 2004). Ainsi, un fort encombrement stérique du COH diminue les interactions du contaminant avec les sites de forte sorption du carbone suie. Les molécules non planaires seraient ainsi trop « épaisses » pour s'introduire dans la plupart des nanopores du sorbant et la plus large distance entre la surface du sorbant et le contaminant sorbé entraînent des interactions électroniques plus faibles. Cependant, Cornelissen *et al.* (2005b) ont observé qu'une forte sorption par le carbone suie ne se limite pas aux composés planaires. La capacité des contaminants sorbés à atteindre une configuration quasi plane apparaît comme le facteur déterminant.

1.3. Modélisation du coefficient de partage (Kd)

L'affinité d'un contaminant pour une phase sédimentaire donnée peut être décrite par le coefficient de partage sédiment-eau (Kd), qui correspond au rapport à l'équilibre des concentrations en contaminants dans la phase sédimentaire (C_{sed} en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) et dans l'eau (C_{eau} en $\mu\text{g.L}^{-1}$).

$$Kd = \frac{C_{sed}}{C_{eau}}$$

Dans la littérature, plusieurs modèles ont été établis pour prendre en compte le caractère hétérogène de la matière organique sédimentaire dans les processus de sorption.

Selon Karickhoff *et al.* (1979), la concentration en carbone organique et la taille du sorbant sont les paramètres déterminants pour expliquer l'affinité du sédiment pour un contaminant donné. Le coefficient de partage sédiment-eau (Kd) est alors défini comme la somme des Kd^i de chaque fraction granulométrique i :

$$Kd = \sum_i Kd^i \cdot f^i = \sum_i K_{co}^i \cdot f_{co}^i \quad \text{Eq 3.1}$$

avec K_{co}^i le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau dans la fraction granulométrique i , f^i la fraction massique représentée par la fraction granulométrique i et f_{co}^i la fraction de carbone organique total dans la fraction granulométrique i du sédiment.

Divers travaux ont donc porté sur la détermination du K_{co} . Des relations linéaires entre le K_{co} et le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) ont été déterminées pour différentes familles de COH (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003) :

$$K_{co} = a \cdot K_{ow} + b \quad \text{Eq 3.2}$$

où a et b sont des constantes déterminées pour une famille de contaminants donnée.

Cependant, pour prendre en compte le rôle du carbone suie dans les processus de sorption des COH, Gustafsson *et al.* (1997) ont proposé d'ajouter au modèle défini par Karickhoff *et al.* (1979) un second terme correspondant à la sorption par le carbone suie :

$$Kd = f_{coa} \cdot K_{co} + f_{cs} \cdot K_{cs} \quad \text{Eq 3.3}$$

avec f_{cs} et f_{coa} représentant respectivement la fraction de carbone organique issue des processus de combustion et la fraction issue de la matière organique naturelle amorphe ($f_{co} - f_{cs}$) et K_{cs} , K_{co}

représentant respectivement le coefficient de partage carbone suie-eau et carbone organique amorphe-eau. Les valeurs de K_d estimées pour les HAP par ce modèle se sont révélées proches des valeurs expérimentales déterminées sur deux sédiments marins. Cependant, plusieurs études ont par la suite démontré le caractère non linéaire de l'adsorption par la matière organique condensée. Accardi-Dey et Gschwend (2002) ont donc introduit le caractère non linéaire de l'adsorption dans le modèle précédent :

$$K_d = f_{coa} \cdot K_{co} + f_{cs} \cdot K_{cs} \cdot C_{eau}^{n-1} \quad \text{Eq 3.4}$$

avec C_{eau} et n respectivement, la concentration dans l'eau et l'exponentiel de Freundlich du carbone suie.

Accardi-Dey et Gschwend (2002) ont en particulier appliqué ce modèle à la description de la sorption du pyrène et ont déterminé une valeur de n de 0,62. Plusieurs études ont montré que les valeurs de K_d estimées avec ce modèle sont proches de celles déterminées expérimentalement dans plusieurs sédiments, en particulier pour le pyrène et le phénanthrène (Accardi-Dey et Gschwend, 2003 ; Lohmann *et al.*, 2005). Cependant, ce modèle ne prend pas en compte la matière organique condensée produite lors de la diagenèse, comme le kérogène. Or celui-ci peut représenter une fraction importante de la matière organique. Yu *et al.* (2006) ont également montré que la capacité de sorption du kérogène peut être aussi forte que celle de la suie. Cornelissen et Gustafsson (2005) ont donc proposé un modèle prenant en compte la sorption non linéaire de cette fraction organique :

$$K_d = f_{coa} \cdot K_{co} + f_{cs} \cdot K_{cs} \cdot C_{eau}^{n-1} + f_{ch} \cdot K_{ch} \cdot C_{eau}^{n'-1} \quad \text{Eq 3.5}$$

où f_{ch} , K_{ch} et n' sont respectivement la fraction, le coefficient de partage matière organique-eau et l'exposant de Freundlich du charbon non brûlé.

Comme nous venons de le voir au travers de cette synthèse bibliographique, le processus de sorption des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments est un processus complexe régi par de nombreux paramètres. Cependant, l'hétérogénéité de la matière organique sédimentaire et, en particulier, la présence de carbone organique condensé apparaissent comme des facteurs déterminants pour expliquer les processus de sorption des COH. Par ailleurs, les interactions sorbant-contaminant dépendent non seulement des propriétés physico-chimiques du sorbant, mais également de celles du contaminant sorbé. Une conformation quasi-planaire du contaminant semble ainsi favoriser les processus de sorption par le carbone suie. De plus, les propriétés de sorption du carbone suie varient en fonction de l'origine et de la nature de ce sorbant. En ce qui concerne l'effet du vieillissement de la matière organique sédimentaire sur la disponibilité des COH, celui-ci reste théorique, aucune étude n'ayant pu véritablement mettre en évidence une éventuelle relation entre la disponibilité des COH et l'âge des sédiments dans l'environnement.

2. Stratégie de l'étude et méthodologie

Afin de mieux comprendre les interactions entre les contaminants organiques hydrophobes (COH) et la matière organique sédimentaire (MOS), nous avons entrepris d'évaluer la disponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) natifs en fonction de la nature (composition) et de l'âge de la matière organique. Dans le cadre de notre étude, seules deux fractions de matière organique ont été considérées : la matière organique naturelle amorphe et le carbone suie. La matière organique condensée de type kérogène et charbon n'a pas été étudiée. De plus, l'effet du vieillissement sur la disponibilité des COH a été abordé en déterminant la disponibilité des contaminants sur différents niveaux de deux carottes sédimentaires prélevées dans la zone la plus anthropisée de l'étang (stations T11 et T12). D'après l'étude géochronologique des dépôts faite à partir du $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (cf. partie II 3.2.), l'âge de la matière organique sédimentaire de ces carottes varie sur une échelle de deux cents ans environ. Cependant, pour une même carotte sédimentaire, les sources de contamination et donc la composition de la matière organique sédimentaire peuvent également être différentes d'un horizon à l'autre. Les différences de disponibilité observées pour les contaminants entre les divers horizons d'une même carotte peuvent donc résulter des variations « combinées » de la composition et de l'âge de la MOS.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'affinité d'un contaminant, pour une phase sédimentaire peut être rendue par le coefficient de partage K_d , qui correspond au rapport des concentrations à l'équilibre dans l'eau et dans le sédiment. Des suspensions des diverses phases sédimentaires (correspondant aux divers horizons des carottes sédimentaires) ont été préparées dans de l'eau salée. A l'équilibre, à partir de la détermination des concentrations en contaminants dans l'eau et dans le sédiment, les coefficients de partage sédiment-eau (K_d) de plusieurs contaminants HAP (parents et homologues alkylés) et PCB ont été déterminés pour chaque horizon considéré.

La principale difficulté de ces expériences vient du caractère hydrophobe des contaminants, qui vont avoir une très forte affinité pour la phase sédimentaire. A l'équilibre, les concentrations dans la phase aqueuse seront très faibles. Par ailleurs, la présence de matière organique dissoute ou de très fines particules dans la phase aqueuse peuvent venir fausser la détermination de la concentration en contaminants dans la phase aqueuse (Landrum *et al.*, 1984 ; Chin et Gschwend, 1992 ; Jonker et Koelmans, 2001). Pour pallier ces difficultés, nous avons donc choisi une méthode impliquant l'utilisation d'échantillonneurs passifs de type membrane semi-perméable en polyéthylène. Cette technique permet de mesurer les concentrations en contaminants hydrophobes « dissous libres ». En effet, il est admis qu'un contaminant lié à la matière organique dissoute ou au matériel colloïdal ne peut passer au travers de la membrane et que seuls les composés « dissous libres » peuvent être échangés (Macrae et Hall, 1998 ; Huckins *et al.*, 2006).

2.1. Détermination expérimentale du Kd basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs

L'introduction dans le système d'un échantillonneur passif de type membrane semi-perméable permet de concentrer les contaminants dissous à des niveaux plus facilement analysables dans une troisième phase qui peut être facilement séparée de l'eau et du sédiment. En effet, les contaminants hydrophobes présents dans la phase aqueuse diffusent vers la membrane (Huckins *et al.*, 2006). L'accumulation des contaminants dans la membrane se fait suivant une loi cinétique de premier ordre. A l'équilibre, la concentration en contaminants dans l'eau est directement proportionnelle à la concentration en contaminants dans la membrane (mb) selon l'équation suivante :

$$C_{mb} = K_{mb-eau} \cdot C_{eau} \quad \text{Eq 3.6}$$

où C_{mb} (exprimé en $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de mb) et C_{eau} (exprimé en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) sont respectivement la concentration dans la membrane et la concentration dans l'eau, et K_{mb-eau} (exprimé en $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ de mb) le coefficient de partage entre la membrane et l'eau. Ainsi, en connaissant le coefficient de partage membrane-eau d'un contaminant donné, il est possible de déterminer la concentration dans l'eau à partir de la quantité de contaminant accumulé dans la membrane, qui est une grandeur facilement mesurable (pour le détail des calculs, se reporter au paragraphe 2.2.2). Divers matériaux peuvent être utilisés pour ce type d'étude. Par exemple, en utilisant des membranes en polyoxyméthylène (POM) Jonker et Koelmans (2001) ont pu déterminer les coefficients de partage sédiment-eau et carbone suie-eau pour divers HAP. De même, en exposant des membranes semi-perméables de type SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*), à des suspensions de sédiment, Zimmerman *et al.* (2004) ont pu mettre en évidence une diminution de la disponibilité des PCB à partir de sédiment auquel du carbone suie avait été ajouté. L'exposition de membranes en polyéthylène basse densité à une suspension aqueuse de sédiment a également permis à Lohmann *et al.* (2005) de déterminer les coefficients de partage eau-sédiment de divers HAP, PCB et PCDD dans des sédiments isolés dans les ports de Boston et de New York. L'utilisation de membranes en polyéthylène basse densité présente plusieurs avantages (Adams *et al.*, 2007). Tout d'abord, ces membranes sont beaucoup plus faciles à manipuler que les membranes semi-perméables de type SPMD. En effet, ces dernières sont constituées d'un tube en polyéthylène de basse densité (LDPE, pour *Low Density Polyethylene*) rempli d'un mince film de lipides (trioléine : (Z)-9-octadécénoate de 1,2,3-propanetriyle). Ces systèmes biphasiques sont très fragiles, la moindre déchirure se traduisant par une perte de la phase lipidique et donc de l'échantillon. Par ailleurs, l'accumulation des contaminants dans les membranes en LDPE se fait par dissolution dans les zones amorphes du polymère, qui présentent des cavités de 10 Å en moyenne. Seuls les composés dissous de masse moléculaire inférieur à 600 daltons peuvent donc pénétrer à l'intérieur de la membrane (Huckins *et al.*, 1993). L'utilisation de ces membranes va donc nous permettre d'isoler la fraction en contaminants « dissous libres ».

2.2. Méthodologie

2.2.1. Méthode expérimentale

➤ Préparation des suspensions sédiments-eau

Deux carottes sédimentaires ont été prélevées en 2005 dans la zone la plus anthropisée de l'étang, sur les stations T11 et T12 situées respectivement près de Sète et dans l'étang des Eaux Blanches. Six horizons de 2 cm répartis entre la surface et le fond de la carotte T12 ont été échantillonnés et trois horizons ont été prélevés le long de la carotte T11. Afin de déterminer la quantité initiale de contaminant dans le sédiment et la composition de la matière organique (fraction en carbone organique total et en carbone suie), pour chaque horizon, une aliquote de sédiment (10 g) a été prélevée dans un pot en verre calciné puis congelée et lyophilisée. Une deuxième aliquote a été prélevée pour la détermination du poids sec dans un pot en plastique conservé au réfrigérateur jusqu'à l'analyse.

Des suspensions des divers sédiments ont ensuite été préparées à partir de 25 g de sédiments humides et 150 mL d'eau salée (30 g.L⁻¹ de NaCl). Pour chaque horizon, trois réplicats ont été préparés. Les pots ont été ensuite recouverts d'une bande de Téflon préalablement nettoyée au méthanol, puis fermés hermétiquement et placés sur un agitateur pendant une semaine.

➤ Préparation des membranes LDPE

Des membranes de 2,5 cm de large ont été découpées à partir d'un rouleau de tube en polyéthylène basse densité (*Brentwood Plastic*) couramment utilisé pour la préparation de SPMD. Trois tailles de membranes ont été employées : 5, 10 et 15 cm. Les membranes ont ensuite été lavées en étant placées pendant 24 h dans deux bains successifs d'hexane, afin d'éliminer toute trace de monomère qui pourrait ultérieurement gêner l'analyse.

Afin de suivre les échanges entre la membrane et la suspension de sédiments, des contaminants dits « composés de référence de performance » (CRP) ont été introduits à la même concentration dans chaque type de membrane avant exposition. Les CRP permettent de corriger les variations de cinétique de l'accumulation des composés dans la membrane. Les CRP choisis ne doivent pas interférer avec l'analyse des contaminants étudiés. Par ailleurs, il est intéressant de choisir une série de composés qui présentent des propriétés physico-chimiques proches de celles des contaminants suivis. C'est pourquoi, nous avons choisi des homologues deutérés pour les HAP, et des CB qui ne sont présents ni dans les mélanges commerciaux ni dans l'environnement. Les composés choisis comme CRP sont donc pour les HAP, l'anthracène-d₁₀, le fluoranthène-d₁₀, le benzo[*a*]pyrène-d₁₂ et le dibenz[*a,h*]anthracène-d₁₄ et, pour les PCB, le CB29, le CB112 et le CB204. La méthode choisie pour l'introduction des CRP dans les membranes est celle décrite par Booij *et al.* (2002). Les CRP sont introduits dans les membranes par exposition pendant 24 h à une solution de méthanol-eau (80/20 v/v) contenant les CRP. Au total, 27 g de polyéthylène ont été exposés à 1,5 L d'une solution de méthanol-eau (v/v) 80/20. Les concentrations

nécessaires pour la précontamination des membranes par les différents CRP sont déterminées à partir du volume du bain, de la quantité de polyéthylène exposée, des concentrations finales attendues dans les membranes et des coefficients de partage membrane-solution décrits dans la littérature pour des contaminants proches des CRP choisis. A la sortie de ce bain, les membranes sont séchées et conservées congelées (- 20 °C) jusqu'à utilisation.

Les concentrations initiales en CRP introduits dans les membranes sont déterminées de manière précise à partir de l'analyse de trois membranes (5, 10 et 15 cm) immédiatement après l'exposition dans la solution contenant les CRP. La moyenne des trois concentrations détermine la concentration initiale en CRP pour toutes les membranes exposées dans le même bain ; elle est présentée dans le Tableau 3.1. Pour les HAP, suivant le composé considéré, les concentrations dans les membranes sont comprises entre 373 et 527 ng.g⁻¹ et pour les PCB, entre 39 et 118 ng.g⁻¹ de PE. Les mesures sont très reproductibles d'une membrane à l'autre avec un RSD ≤ 6 %.

Tableau 3.1 – Concentration initiale en CRP dans les membranes (n = 3).

CRP	Log K _{ow}	Concentration (ng.g ⁻¹ de PE)	RSD (%)
Anthracène-d ₁₀	4,6 ^a	373	4
Fluoranthène-d ₁₀	5,2 ^a	573	2
Benzo[<i>a</i>]pyrène-d ₁₂	5,9 ^a	445	3
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracène-d ₁₄	-	527	3
CB29	5,6 ^b	39	6
CB112	6,5 ^b	61	5
CB204	7,3 ^b	118	2

^a Jonker et Koelmans, 2002 ; ^b Hawker et Connell, 1988.

➤ Exposition des membranes aux suspensions sédiment-eau

Après équilibre du système sédiment-eau pendant une semaine, une membrane est introduite dans chaque pot. La membrane est pesée, puis lestée avec un morceau de tige métallique (5 cm) replié en croisillon et préalablement nettoyé au méthanol. Cette opération s'est montrée nécessaire afin de maintenir la membrane au centre du mélange sédiment-eau et non en surface, ce qui permet un contact permanent sur les deux faces. Le pot est ensuite couvert avec une large bande de Téflon et refermé avec le couvercle vissé. Afin de maintenir l'étanchéité du système, une autre bande de Téflon est placée autour du couvercle. Le système est ensuite placé sur un agitateur rotatif pendant 38 jours. Après exposition, les membranes sont retirées, nettoyées à l'eau milli-Q-UV et séchées. Chaque membrane est ensuite extraite dans un bain d'hexane pendant une nuit. L'opération est réalisée une seconde fois, et les deux extraits sont rassemblés. A ce stade de la manipulation, des étalons internes de rendement (phénanthrène-d₁₀, pyrène-d₁₀, CB30, CB198 et CB209) sont ajoutés. Après concentration, les extraits

suivent le même traitement que les extraits d'échantillon de sédiment : purification et fractionnement sur une colonne silice-alumine, élimination du soufre élémentaire et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse basse résolution pour les HAP et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD pour les composés organochlorés (pour plus de détails, voir l'annexe 1).

2.2.2. Calcul du K_d à partir des résultats expérimentaux

Nous sommes en présence d'un système triphasique. A l'équilibre, la quantité totale en contaminants initialement présente dans le sédiment ($Q_{tot} = Q_{sed}$ à $t = 0$) se répartit entre les trois phases. Nous pouvons donc écrire :

$$Q_{tot} = Q_{sed}^{t=0} = Q_{sed}^{eq} + Q_{mb}^{eq} + Q_{eau}^{eq} \quad Eq\ 3.7$$

avec :

$$Q_{sed}^{t=0} = C_{sed}^{t=0} \cdot M_{sed} \quad Eq\ 3.8$$

$$Q_{sed}^{eq} = C_{sed}^{eq} \cdot M_{sed} \quad Eq\ 3.9$$

$$Q_{mb}^{eq} = C_{mb}^{eq} \cdot M_{mb} \quad Eq\ 3.10$$

$$Q_{eau}^{eq} = C_{eau}^{eq} \cdot V_{eau} \quad Eq\ 3.11$$

où $Q_{sed}^{t=0}$, Q_{sed}^{eq} , Q_{mb}^{eq} et Q_{eau}^{eq} sont les quantités de contaminants dans chaque phase à l'instant initial ($t = 0$) ou à l'équilibre (eq) exprimées en ng, $C_{sed}^{t=0}$, C_{sed}^{eq} (ng.g⁻¹ p.s.), C_{mb}^{eq} (ng.g⁻¹ de PE) et C_{eau}^{eq} (ng.L⁻¹) la concentration dans chaque phase, M_{sed} et M_{mb} la masse, en g, de sédiment et de membrane et V_{eau} le volume d'eau en litre.

Les composés dans chaque phase solide sont à l'équilibre avec la phase aqueuse, nous pouvons donc également écrire comme suit:

$$K_d = \frac{C_{sed}^{eq}}{C_{eau}^{eq}} \quad Eq\ 3.12$$

où K_d est le coefficient de partage des concentrations entre les sédiments et l'eau, en L.g⁻¹.

De même, K_{mb-eau} (L.g⁻¹), le coefficient de partage des concentrations à l'équilibre entre la membrane et l'eau, s'exprime :

$$K_{mb-eau} = \frac{C_{mb}^{eq}}{C_{eau}^{eq}} \quad Eq\ 3.13$$

En combinant les équations Eq 3.12 et Eq 3.13, le coefficient de partage sédiment-eau peut s'exprimer ainsi :

$$K_d = \frac{C_{sed}^{eq}}{C_{mb}^{eq}} K_{mb-eau} \quad Eq\ 3.14$$

avec

$$C_{sed}^{eq} = \frac{Q_{sed}^{t=0} - Q_{mb}^{eq} - Q_{eau}^{eq}}{M_{sed}} \tag{Eq 3.15}$$

d'où la relation :

$$K_d = K_{mb-eau} \left(\frac{C_{sed}^{t=0}}{C_{mb}^{eq}} - \frac{M_{mb}}{M_{sed}} - \frac{V_{eau}}{K_{mb-eau} M_{sed}} \right) \tag{Eq 3.16}$$

D'après la relation Eq 3.16, il apparaît que, pour un contaminant donné, le K_d peut être déterminé à partir de la concentration initiale en contaminant dans le sédiment ($C_{sed}^{t=0}$), de la concentration à l'équilibre dans la membrane (C_{mb}^{eq}), des masses de sédiment (M_{sed}) et de membrane (M_{mb}), du volume d'eau (V_{eau}) et du coefficient de partage membrane-eau (K_{mb-eau}).

Pour nos calculs, nous avons utilisé les valeurs de K_{mb-eau} déterminées par Booij *et al.* (2003b) : ces auteurs ont en effet mis en évidence la relation linéaire suivante (Eq 3.17) entre le coefficient de partage membrane-eau et le coefficient de partage octanol-eau pour toute une série de HAP et de PCB :

$$\log K_{mb-eau} = 0,9721 \cdot \log K_{ow} + D \tag{Eq 3.17}$$

Les valeurs de $\log K_{ow}$ utilisées correspondent à celles déterminées par Luellen et Shea (2002) pour les HAP et par Hawker et Connell (1988) pour les PCB. La valeur constante (D) dépend de la température (Booij *et al.*, 2003b). Des valeurs de D ont été déterminées pour des températures de 2 ; 13 et 30°C : respectivement 0,13 ; - 0,13 et - 0,22. Or, notre expérimentation a été réalisée à 20°C. La valeur de la constante D a donc été obtenue par extrapolation graphique à partir de la fonction exponentielle représentant la variation de D en fonction de la température, comme présenté dans la Figure 3.1 : à 20°C, la valeur de D a été estimée à - 0,19.

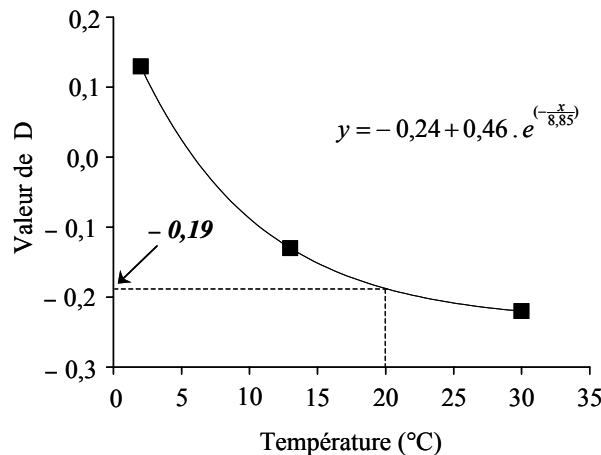


Figure 3.1 – Variation de la constante D en fonction de la température (Booij *et al.*, 2003).

Par ailleurs, dans cette relation, K_{mb-eau} est exprimé en $L.cm^{-3}$ de membrane, alors que la relation (Eq 3.13) détermine un K_{mb-eau} en $L.g^{-1}$ de membrane. Il faut donc tenir compte de la densité du polyéthylène (σ). Les valeurs du K_{mb-eau} appliquées dans nos calculs ont donc été déduites de la relation Eq 3.17 :

$$\log K_{mb-eau}(L.g^{-1}) = \log K_{mb-eau}(L.cm^{-3}) - \log \sigma \quad Eq\ 3.18$$

La densité des membranes a été déterminée au laboratoire à l'aide d'un pycnomètre (Guyader, 2005). La densité moyenne des membranes en polyéthylène basse densité est de 0,89 g.L⁻¹ soit une valeur de log σ de -0,5.

L'incertitude a été calculée à partir de l'équation Eq 3.16. Le rapport de K_{mb-eau} est de l'ordre de 10⁴, ainsi le troisième terme de la parenthèse est négligeable devant les autres termes de la parenthèse. En négligeant ce terme, la relation devient :

$$Kd = K_{mb-eau} \left(\frac{C_{sed}^{t=0}}{C_{mb}^{eq}} - \frac{M_{mb}}{M_{sed}} \right) \quad Eq\ 3.19$$

ou encore

$$\log Kd = \log K_{mb-eau} + \log \left(\frac{C_{sed}^{t=0}}{C_{mb}^{eq}} - \frac{M_{mb}}{M_{sed}} \right)$$

Le second terme de la relation Eq 3.20 étant une constante, l'équation exprimant l'incertitude du log Kd est :

$$\Delta \log Kd = \Delta \log K_{mb-eau} \quad Eq\ 3.20$$

Le $\Delta \log K_{mb-eau}$ est estimé à 0,3 (K. Booi, 2006, communication personnelle). La même incertitude sera donc considérée pour le log Kd déterminé au cours de nos expériences avec les échantillonneurs passifs.

3. Résultats et discussion

3.1. Description du sédiment

Les principales caractéristiques sédimentaires et les niveaux de contamination des différents horizons des carottes T11 (2005) et T12 (2005) utilisés pour nos expérimentations sont présentés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Caractéristiques sédimentaires et niveaux de contamination des différents horizons des carottes T12 et T11 (2005).

Horizon	Intervalle (cm)	Age (an)	f _{co} (%)	f _{cs} (%)	ΣHAP ₁₃ (mg.kg ⁻¹ p.s.)	ΣPCB ₇ (μg.kg ⁻¹ p.s.)
Carotte T12						
H1	2-3	c.m.	4,6	0,35	6,77	32,1
H2	6-8	c.m.	4,0	0,28	9,64 ^a	64,4 ^a
H3	14-16	38	3,0	0,18	22,1	32,9
H4	20-22	55	2,9	0,19	19,8	11,9
H5	34-36	95	4,0	0,30	10,2	1,3
H6	56-58	150	3,8	0,27	0,08	≤ 0,7 ^b
Carotte T11						
H1	14-16	38	4,6	0,31	2,98	8,9
H2	20-22	55	4,8	0,29	5,33	3,6
H3	34-36	95	5,7	0,39	4,35	≤ 0,7 ^b

Age : âge relatif par rapport au sédiment de surface, estimé à partir du taux de sédimentation (0,15 g.cm⁻².a⁻¹). « c.m. » indique une couche de mélange sur environ 9 cm de profondeur.

f_{co} et f_{cs} : concentrations en carbone organique et en carbone suie (exprimées en pourcentage par rapport à la quantité de sédiment (< 2 mm)).

ΣHAP₁₃ = Fl + Py + BaAn + Chr/Triph + BePy + BaPy + IPy + DBA + BPér + BbFl + BkFl

ΣPCB₇ = CB28 + CB52 + CB101 + CB118 + CB138 + CB153 + CB180

^a Rendement faible, valeur corrigée par rapport l'étalon de rendement.

^b Limite de quantification pour ΣPCB₇ : 0,7 μg.kg⁻¹ (pour les ΣHAP₁₃ : 0,02 mg.kg⁻¹).

Pour chaque horizon, un âge relatif est calculé par rapport aux sédiments de surface (sauf pour les deux premiers horizons de T12, situés dans la couche de mélange). Il s'agit d'une estimation de l'âge du sédiment en considérant les hypothèses du modèle CFCS, qui a été choisi pour dater les carottes sédimentaires décrites dans le chapitre II. L'âge est calculé à partir de la quantité de sédiment cumulé (exprimée en g.cm⁻²) divisée par le taux de sédimentation déterminé à partir du ²¹⁰Pb_{xs}. Un taux de sédimentation de 0,15 g.cm⁻².a⁻¹ pour T11 (cf. chapitre II. 2.3.2) a donc été utilisé pour estimer l'âge des sédiments dans les deux carottes.

Le premier horizon de la carotte T12 correspond aux sédiments récents et présente les pourcentages en carbone organique et en carbone suie les plus élevés de cette carotte, respectivement 4,6 et 0,35 %. Le

deuxième horizon se situe également dans la couche de mélange, mais la composition de la matière organique est différente, avec notamment un pourcentage en carbone suie plus faible. Les horizons suivants se situent après la couche de mélange. Leur teneur en carbone organique total et en carbone suie sont identiques, seul l'âge est différent. Pour l'horizon 5, les pourcentages en carbone organique total et en carbone suie sont proches de ceux de la surface, mais cette matière organique est plus vieille d'environ 80 ans. Pour l'horizon 6 enfin, qui d'après la datation correspond au fond préindustriel des HAP, le taux de carbone organique est de 3,8 % et celui du carbone suie est de 0,27. Pour la carotte T11, les pourcentages en carbone organique sont plus importants qu'en T12. Par contre, les valeurs en carbone suie sont similaires. Pour les deux premiers niveaux, la composition de la matière organique est proche, seul l'âge est différent. Pour le troisième horizon, le plus ancien, la teneur en matière organique est plus forte (d'environ 1 %) pour le carbone organique supérieur et 0,1 % pour le carbone suie.

Les niveaux de contamination en HAP varient d'un horizon à l'autre. Pour la carotte T12, les cinq premiers horizons correspondent à des niveaux forts de contamination en HAP issus des activités industrielles, avec une prédominance de la combustion de carburants fossiles. D'après l'examen de l'historique et des empreintes (chapitre II), les HAP des deux premiers horizons ont pour source la combustion de pétrole, et ceux des horizons 4 et 5, la combustion de charbon. Les HAP de l'horizon intermédiaire (H3) sont vraisemblablement issus d'un mélange des deux sources. L'horizon 6 est caractérisé par des niveaux beaucoup plus faibles et correspond au fond préindustriel des HAP, dont la source a été identifiée comme étant la combustion de bois. Seuls les quatre premiers horizons présentent des niveaux quantifiables en PCB. Pour la carotte T11, les niveaux de contamination en HAP et en PCB sont moins importants que ceux observés en T12. Les sources de contamination sont similaires à celles déterminées pour T12.

3.2. Échanges entre la membrane LDPE et le système sédiment-eau

3.2.1. Diffusion des composés de référence de performance (CRP)

Afin de suivre les échanges en contaminants entre la membrane et la suspension de sédiment, les pourcentages de diffusion des CRP de la membrane vers la suspension eau-sédiment ont été déterminés. Il s'agit de comparer la quantité initiale de CRP dans la membrane avec la quantité de CRP restante à la fin de l'exposition. Les pourcentages de diffusion obtenus pour les différents CRP sont illustrés pour un horizon de la carotte T12 (H2) (Tableau 3.3). On observe des pourcentages de diffusion très élevés pour les composés les plus légers. En effet, plus de 90 % de l'anthracène-d₁₀ et du fluoranthène-d₁₀ ont diffusé de la membrane vers l'eau et le sédiment, et plus de 75 % du CB29. La diffusion des CRP semble diminuer avec l'augmentation du poids moléculaire, celle du composé étudié le plus hydrophobe, CB204, étant quasi nulle. Les résultats obtenus sont proches d'une membrane à l'autre et

indiquent une bonne reproductibilité entre les systèmes. La même observation a été faite pour chaque horizon des deux carottes sédimentaires T11 et T12.

Tableau 3.3 – Diffusion des CRP (en %) pour les trois longueurs de membrane, pour l'horizon 2 de la carotte T12.

	Membranes		
	5 cm	10 cm	15 cm
Anthracène-d ₁₀	98	94	96
Fluoranthène-d ₁₀	99	97	95
Benzo[a]pyrène-d ₁₂	25	30	36
Dibenz[a,h]anthracène-d ₁₄	16	27	26
CB29	100	83	76
CB112	54	41	45
CB204	3	0	0

Les échanges entre la membrane et la solution sont considérés comme isotropiques : la diffusion des CRP vers la solution est représentative de la diffusion vers la membrane des contaminants présents dans la solution (Huckins *et al.*, 2006). Cependant, étant donné que la quantité de sédiment utilisée est faible par rapport à celle de polyéthylène, la présence de la membrane (pour laquelle certains contaminants présentent une très forte affinité) dans le système peut perturber l'équilibre sédiment-eau. En effet, la membrane a capté les contaminants présents dans la solution jusqu'à atteindre un équilibre entre les trois phases, membrane eau et sédiment. Mais si l'affinité du contaminant pour la membrane est très forte et que la désorption de ce même contaminant à partir du sédiment est limitée, la concentration dans l'eau déterminée à l'équilibre sera alors inférieure à la concentration dans l'eau correspondant au seul équilibre sédiment-eau. L'utilisation de CRP nous permet d'évaluer cette possibilité de modification de l'équilibre (Smedes, 2006, communication personnelle). En effet, à l'équilibre, la quantité de CRP dissipée dans le système correspond à la quantité de CRP sorbée par le sédiment (la quantité de CRP dans la phase aqueuse étant négligeable). Il est alors possible de calculer un facteur de distribution qui correspond, au rapport entre la quantité de CRP restant dans la membrane et celle dissipée dans le système. Ce rapport représente également le rapport entre la capacité de sorption de la membrane et celle du sédiment. Le Tableau 3.4 présente les facteurs de distribution calculés pour les différents CRP pour l'horizon 2 de la carotte T12.

Les facteurs de distribution semblent augmenter avec l'hydrophobicité des molécules de CRP. Il apparaît ainsi que, pour les HAP présentant un $\log K_{ow} > 6$, la capacité de la membrane est trop importante par rapport à celle du sédiment. La concentration dans l'eau à l'équilibre risque d'être sous-estimée par un facteur variant de 2 à 4 suivant le contaminant considéré. Cette erreur conduit à une incertitude d'environ 0,3 unité de log sur le K_d déterminé pour les composés les plus hydrophobes. Pour

un composé donné et une longueur de membrane donnée, le facteur de distribution est relativement constant pour les différents horizons : cette incertitude sur le coefficient de partage sédiment-eau (K_d) ne perturbe donc pas l'observation des éventuelles variations du K_d en fonction des horizons considérés et donc de l'âge de la matière organique sédimentaire.

Tableau 3.4 – Facteur de distribution des CRP de trois membranes pour l'horizon 2 de la carotte T12.

	Membranes		
	5 cm	10 cm	15 cm
Anthracène-d ₁₀	0,02	0,06	0,04
Fluoranthène-d ₁₀	0,01	0,03	0,05
Benzo[<i>a</i>]pyrène-d ₁₂	3,01	2,30	1,78
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracène-d ₁₄	5,18	2,65	2,90
CB29	0	0,02	0,03
CB112	0,84	1,44	1,23
CB204	-	-	-

3.2.2. Concentrations en HAP et PCB déterminées dans les membranes

Les concentrations à l'équilibre ont été déterminées pour chaque horizon dans les trois membranes. Pour illustrer les résultats, les concentrations, pour l'horizon 2 de la carotte T12, dans la membrane de 5 cm sont présentées dans la Figure 3.2 pour les composés HAP parents, la somme de leurs homologues alkylés et les hétérocycles soufrés, et dans la Figure 3.3 pour les PCB.

Avec les sédiments de T12 les concentrations sont d'un niveau quantifiable pour un grand nombre de composés HAP et PCB. Pour les PCB cependant, les concentrations dans les membranes sont faibles et proches de la limite de quantification, 5 pg.g⁻¹ (membrane de 5 cm), pour de nombreux composés. Pour les sédiments de T11, les concentrations dans les membranes sont plus faibles car les niveaux de contamination du sédiment sont également moins importants. Seuls les HAP présentent des concentrations quantifiables.

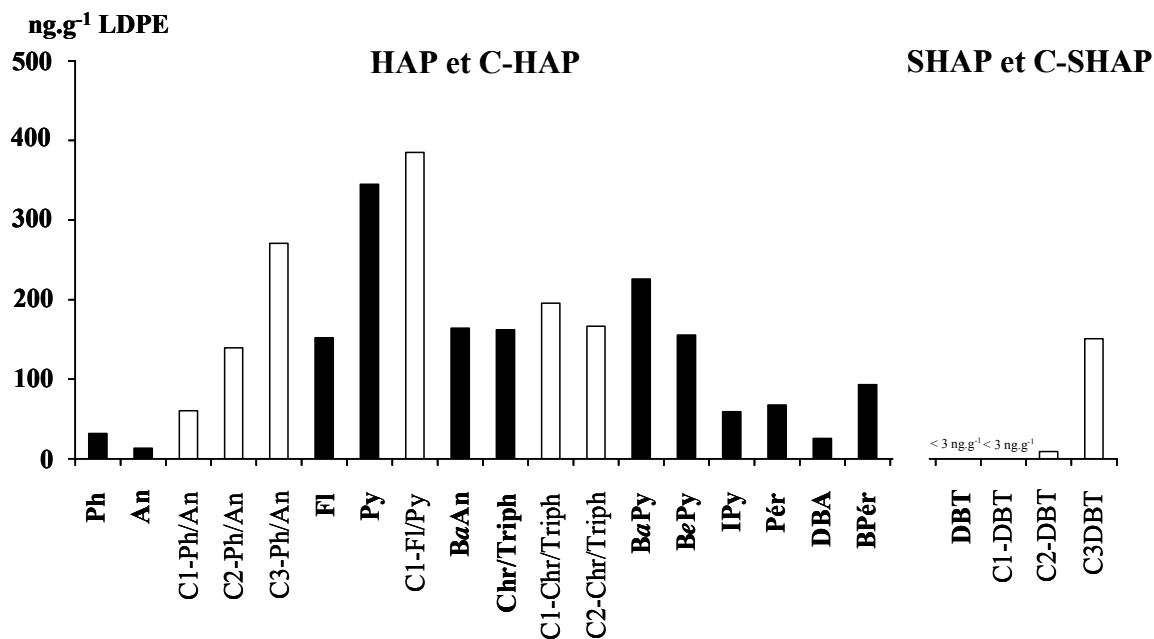


Figure 3.2 – Concentrations à la fin de l'exposition en HAP (ng.g⁻¹ de membrane) déterminées dans une des trois membranes exposées au sédiment de l'horizon 2 de la carotte T12.

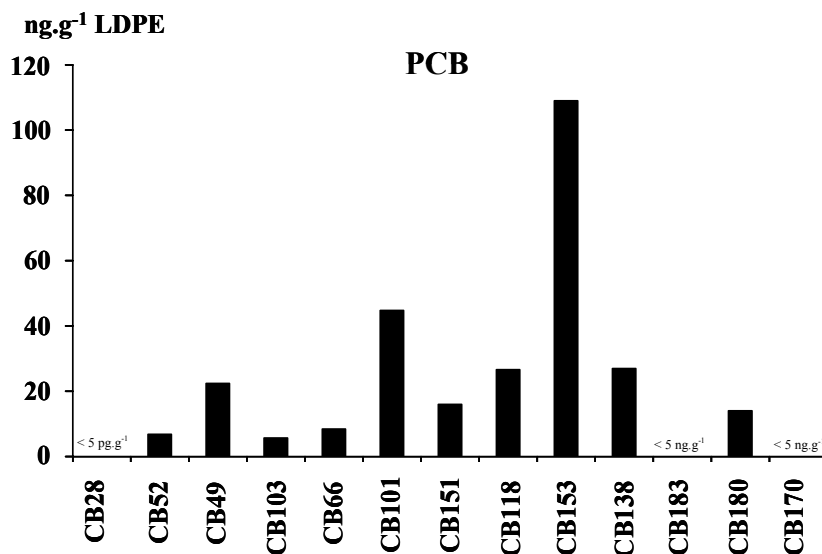


Figure 3.3 – Concentrations à la fin de l'exposition en PCB (ng.g⁻¹ de membrane) déterminées dans une des trois membranes exposées au sédiment de l'horizon 2 de la carotte T12.

3.3. Détermination des coefficients de partage sédiment-eau (Kd)

A partir des concentrations dans la membrane et des coefficients de partage membrane-eau établis par Booij *et al.* (2003b) pour les PCB et les HAP, les coefficients de partage sédiment-eau (Kd) ont été déterminés pour les trois systèmes d'exposition pour chaque horizon des carottes T11 et T12. Les

valeurs moyennes obtenues pour la carotte T12 sont présentées dans le Tableau 3.5 pour divers HAP et dans le Tableau 3.6 pour divers PCB, sur chaque horizon. Ces tableaux présentent également les écarts-types entre les valeurs de log Kd obtenues avec les trois systèmes d'exposition.

Tableau 3.5 – Variations du coefficient de partage sédiment-eau des HAP déterminé pour les six horizons de la carotte sédimentaire T12.

HAP/SHAP	log K _{ow} ^a	log K _{mb-eau} ^b (±0,3)	H1		H2		H3		H4		H5		H6	
			log Kd	±σ	log Kd	±σ	log Kd	±σ	log Kd	±σ	log Kd	±σ	log Kd	±σ
Ph	4,5	4,2	5,8	0,2	5,8	0,2	6,2	0,1	6,0	0,1	5,5	0,1	4,3	0,2
An	4,5	4,3	5,5	0,1	5,5	0,1	5,1	< 0,05	5,5	0,3	5,3	0,1	-	-
C1-Ph/An	5,1	4,9	5,9	0,1	5,9	0,2	5,8	0,1	5,9	< 0,05	5,7	0,1	5,2	0,2
C2-Ph/An	5,6	5,3	5,8	0,1	5,8	0,1	6,0	0,1	5,9	0,1	5,8	0,1	5,3	0,1
C3-Ph/An	5,9	5,6	5,3	< 0,05	5,5	0,1	5,7	0,1	5,8	0,1	5,8	0,1	5,1	0,1
Fl	5,2	4,9	6,2	< 0,05	6,1	0,2	6,4	0,1	5,9	< 0,05	5,7	0,2	4,9	0,1
Py	5,2	4,9	5,6	< 0,05	5,7	0,1	6,1	0,1	5,6	0,1	5,6	0,1	4,7	0,1
C1-Fl/Py	5,7	5,4	5,9	< 0,05	6,0	0,1	6,2	0,1	6,0	0,1	5,8	0,1	5,2	0,1
BaAn	5,9	5,6	6,5	< 0,05	6,5	0,1	6,8	0,1	6,4	0,1	6,3	0,1	5,5	0,2
Chr/Triph	5,6	5,3	6,1	< 0,05	6,2	0,2	6,5	0,1	6,1	0,1	6,2	0,1	5,2	0,1
C1-Chr	6,2	5,9	6,3	< 0,05	6,4	0,1	6,5	0,1	6,3	< 0,05	6,2	< 0,05	6,0	0,4
C2-Chr	6,5	6,18	6,5	< 0,05	6,5	0,2	6,3	0,1	6,3	< 0,05	6,3	< 0,05	6,2	0,3
BePy	6,4	6,1	6,5	< 0,05	6,7	0,1	6,8	0,1	6,9	< 0,05	6,8	< 0,05	5,9	0,2
BaPy	6,0	5,7	6,5	0,1	6,6	0,1	6,5	0,1	6,4	< 0,05	6,4	< 0,05	5,2	< 0,05
Pér	6,5	6,2	6,7	0,1	7,0	0,1	7,0	0,1	6,9	< 0,05	7,0	< 0,05	5,8	0,1
IPy	7,0	6,7	7,6	0,1	7,8	0,1	7,6	0,1	7,7	0,2	7,6	< 0,05	6,7	0,3
DBA	6,8	6,4	7,2	0,1	7,5	0,2	7,3	0,1	7,6	0,4	7,2	< 0,05	5,7	0,2
BPér	7,2	6,9	7,8	0,1	7,9	0,1	7,8	0,1	7,9	0,1	7,8	< 0,05	-	-
DBT	4,4	4,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C1-DBT	4,8	4,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C2-DBT	5,5	5,2	6,2	0,1	6,5	0,1	6,5	0,3	6,4	< 0,05	6,3	< 0,05	-	-
C3-DBT	5,7	5,4	5,4	0,1	5,5	0,1	5,6	0,1	5,8	< 0,05	5,6	0,1	-	-

σ : écart type à la moyenne n = 3.

^a Luellen et Shea, 2002 ; ^b Booij *et al.*, 2003b.

Les valeurs des écarts types entre les trois mesures sont faibles malgré les différences de concentration dans la membrane observées entre les trois systèmes d'exposition. Cependant, pour l'horizon 6 de la carotte T12, les écarts types sont légèrement plus élevés pour quelques HAP (≥ 0,3). Ces écarts plus importants sont vraisemblablement dus aux très faibles concentrations déterminées pour ce niveau. Pour les PCB, on observe des Kd très reproductibles avec des écarts types faible (≤ 0,1). Les variations du log Kd estimé pour les trois types d'exposition sont inférieures à l'incertitude de 0,3 unité de log considérée pour la valeur logarithmique des coefficients de partage membrane-eau utilisés pour nos calculs. Par ailleurs, comme précisé précédemment, notre dispositif expérimental peut conduire à une surestimation

du log Kd pour les composés les plus lourds. L'incertitude sur le log Kd déterminée expérimentalement sera donc majorée à 0,3 unité de log.

Tableau 3.6 – Variations du coefficient de partage sédiment-eau des PCB déterminé en T12 pour chaque horizon.

PCB	log K _{ow} ^a	log K _{mb-eau} ^b (±0,3)	H1	H2	H3	H4
			log Kd ± σ	log Kd ± σ	log Kd ± σ	log Kd ± σ
CB28	5,7	5,4	4,7 < 0,05	5,2 0,1	4,8 0,1	- -
CB52	5,8	5,5	4,9 < 0,05	4,9 0,1	4,7 0,1	4,7 0,1
CB49	5,9	5,6	4,5 0,1	4,8 < 0,05	4,5 0,1	4,5 < 0,05
CB103	6,2	5,9	4,9 0,1	5,0 < 0,05	4,6 0,1	- -
CB66	6,2	5,9	5,2 0,1	5,5 0,1	5,1 0,1	5,2 0,1
CB101	6,4	6,2	5,2 0,1	5,5 < 0,05	5,0 0,1	5,0 < 0,05
CB151	6,6	6,3	5,4 0,1	5,6 < 0,05	5,0 0,1	5,1 < 0,05
CB118	6,6	6,4	5,7 0,1	6,0 < 0,05	5,5 0,1	5,5 0,1
CB153	6,9	6,6	5,8 0,1	6,0 < 0,05	5,4 0,1	5,3 < 0,05
CB138	6,8	6,5	5,8 0,1	6,0 < 0,05	5,4 0,1	5,4 < 0,05
CB183	7,2	6,9	6,3 < 0,05	6,4 0,1	5,8 < 0,05	5,9 < 0,05
CB180	7,4	7,0	6,6 0,1	6,7 0,1	6,1 < 0,05	6,1 < 0,05
CB170	7,3	6,9	6,6 < 0,05	6,8 < 0,05	6,1 < 0,05	- -

σ : écart type à la moyenne n = 3 ;

^a Hawker et Connel, 1988 ; ^b Booij *et al.*, 2003.

Les coefficients de partage sédiment-eau ont ainsi été déterminés pour un grand nombre de composés. Pour un horizon considéré et pour une famille de contaminant donnée, les valeurs de log Kd déterminées sont différentes suivant le composé considéré. Ainsi, pour l'horizon de surface (H1), les valeurs de log Kd déterminées pour les HAP sont comprises entre 5,3 et 7,8 et pour les PCB, entre 4,7 et 6,6. Dans la littérature, d'autres études ont porté sur la détermination des Kd pour divers sédiments. Ainsi, McGroddy et Farrington (1995) ont déterminé les coefficients de partage sédiment-eau de divers HAP et PCB en mesurant les concentrations à l'équilibre dans le sédiment et les eaux interstitielles isolées après centrifugation du sédiment. Les sédiments étudiés provenaient du port de Boston et présentaient une contamination en HAP ayant pour origine la combustion (Chin et Gschwend, 1992). Les valeurs des Kd déterminés pour les sédiments de l'étang de Thau sont proches de celles obtenues lors de cette étude sur des sédiments portuaires. Les pourcentages en carbone organique total sont également similaires pour tous ces sédiments. Aucune donnée sur la teneur en carbone suie n'est disponible pour cette étude, mais les auteurs expliquent l'obtention de valeurs de Kd élevées pour les HAP par une possible présence de suie dans les sédiments (Chin et Gschwend, 1992). Plus récemment, Lohmann *et al.* (2005) ont déterminé les coefficients de partage sédiment-eau pour des sédiments des ports de Boston et de New York pour divers HAP et PCB, en utilisant une méthode similaire à celle que nous avons choisie, basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs (membranes en LDPE). Les sédiments étudiés présentaient également une contamination en HAP ayant pour origine la combustion.

Les valeurs de K_d obtenues pour les HAP sont de manière générale, pour les deux types de sédiments, plus faibles que celles obtenues pour les sédiments de l'étang de Thau. Par exemple, pour le pyrène, ces auteurs déterminent des valeurs de $\log K_d$ inférieures d'une unité de \log à celles déterminées au cours de notre étude. Les sédiments de Boston présentent une teneur en carbone organique total proche de celles mesurées pour les sédiments de l'étang de Thau mais une teneur en carbone suie plus élevée (0,6 %). Quant aux sédiments du port de New York, ils présentent une teneur en carbone organique total inférieure (2,6 %) à celles mesurées pour les sédiments de l'étang de Thau et une teneur en carbone suie similaire. Pour les PCB, les valeurs des K_d déterminés pour les sédiments de l'étang de Thau sont proches de celles déterminées dans ces sédiments portuaires.

Pour un contaminant donné, on observe peu de variations du $\log K_d$ pour les cinq premiers horizons de la carotte T12, avec cependant des $\log K_d$ légèrement plus élevés dans les sédiments de l'horizon 3. Par contre, pour les HAP, on observe un $\log K_d$ plus faible dans l'horizon correspondant au fond de la carotte sédimentaire. Ainsi, pour le pyrène, le $\log K_d$ varie entre 5,6 et 6,1 pour les cinq premiers horizons et pour le dernier horizon (H6), il est seulement de 4,7.

Les résultats obtenus par cette méthode sont donc cohérents avec ceux de la littérature et très reproductibles. D'après les premières observations, les coefficients de partage sont élevés pour les deux familles de composés et indiquent une faible disponibilité des contaminants, HAP et PCB, dans les sédiments de l'étang de Thau. Des variations du $\log K_d$ sont observées d'un composé à l'autre mais également, dans une moindre mesure, d'un horizon à l'autre.

3.3.1. Variation de la disponibilité des COH en fonction de leurs propriétés physico-chimiques

D'après les résultats présentés dans le Tableau 3.5 et le Tableau 3.6, les valeurs du $\log K_d$ semblent augmenter avec le caractère hydrophobe des molécules. La Figure 3.4 présente la variation des valeurs du $\log K_d$ en fonction du $\log K_{ow}$ pour chaque famille de contaminants pour l'horizon de surface (H1) en T12.

Comme illustré sur cette figure (T12 H1), des relations linéaires entre le $\log K_d$ et le $\log K_{ow}$ ont été obtenues pour chaque famille de contaminants et pour tous les horizons. Cependant, pour un horizon donné, le caractère hydrophobe (illustré ici par le $\log K_{ow}$) d'une molécule ne peut à lui seul expliquer les propriétés de sorption du sédiment pour ce contaminant.

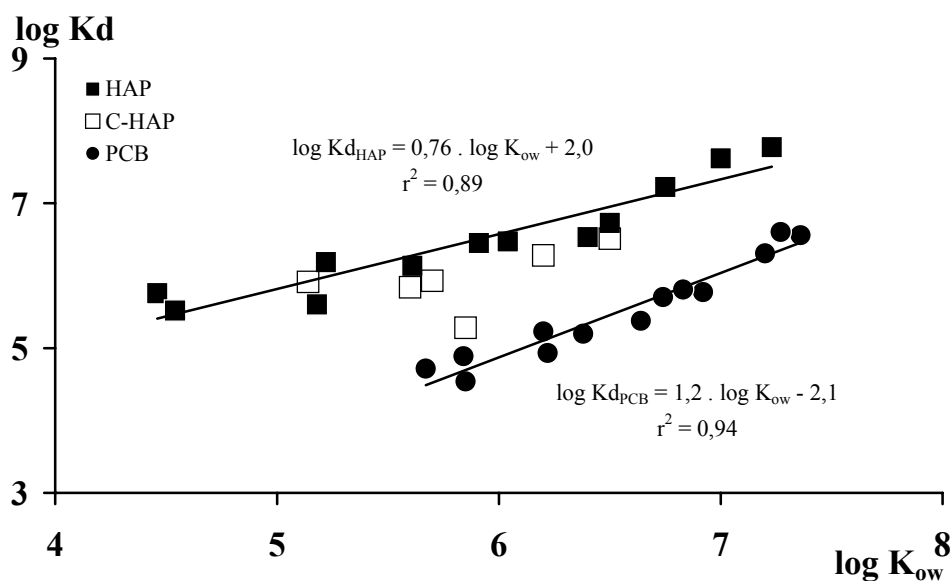


Figure 3.4 – Variation du log Kd en fonction du log K_{ow} pour les HAP parents (HAP) et leurs homologues alkylés (C-HAP) et pour les PCB, représentée pour le premier horizon de la carotte T12 (H1).

➤ Variation du Kd entre les deux familles de contaminants, HAP et PCB

Pour un log K_{ow} similaire, les coefficients de partage obtenus pour les HAP sont systématiquement plus élevés que ceux obtenus pour les PCB (de 1 à 1,5 unité de log). Ces différences signifient que les Kd des HAP sont 10 à 30 fois supérieurs aux Kd des PCB. Des observations similaires ont été faites dans d'autres études sur des sédiments naturels (McGroddy *et al.*, 1996 ; Booij *et al.*, 2003a ; Thorsen *et al.*, 2004). Deux hypothèses ont alors été émises pour expliquer cette différence. Selon la première hypothèse, elle viendrait de l'origine des HAP, qui d'après Thorsen *et al.* (2004) constitue un paramètre important. En effet, au cours des divers processus de combustion, les HAP sont produits en même temps que d'autres résidus de combustion, dont la suie. Une fraction de ces HAP serait alors sorbée à l'intérieur de la matrice suie et ne serait pas disponible. Dans leur étude sur les mécanismes de sorption des HAP et des PCB par la matière organique condensée (issue de la combustion ou de la diagenèse), Jonker et Koelmans (2002) ont déterminé des coefficients de partage entre la matrice et l'eau pour différents composés HAP (natifs et ajoutés) et PCB (ajoutés). Selon leurs résultats, les coefficients de partage sont plus élevés pour les HAP natifs que pour les HAP et PCB ajoutés. Ces auteurs suggèrent qu'il s'agit en partie d'un mécanisme physique, une partie des HAP étant encapsulée dans la matrice suie.

Une autre explication se réfère à de la structure des molécules. Les HAP ont une configuration planaire et sont donc plus facilement et plus fortement sorbés que les PCB non planaires qui occupent un volume plus grand (Jonker et Koelmans, 2002 ; Cornelissen *et al.*, 2004). Ces auteurs estiment que 50 à 97 % de la concentration en HAP sorbés par la suie ne seraient pas disponibles. Dans l'étang de Thau, les HAP

déterminés dans les sédiments ont pour origine la combustion. Une partie des HAP pourrait être physiquement encapsulée dans la suie dès sa production. D'après les valeurs des coefficients de partage, près de 99 % des HAP restent sorbés dans le sédiment et sont donc très peu disponibles. L'origine des HAP et leur configuration plane expliqueraient ainsi l'obtention de coefficients de partage sédiment-eau plus élevés que ceux des PCB.

➤ Variation du K_d entre les différentes molécules de HAP

D'après Luellen et Shea (2002), les homologues alkylés des HAP présentent des $\log K_{ow}$ supérieurs à ceux des composés parents. Cependant, les $\log K_d$ observés pour les composés alkylés sont proches voire inférieurs à ceux observés pour les HAP parents (Figure 3.4). Par exemple, pour les dérivés alkylés anthracène et phénanthrène, les $\log K_d$ sont proches des $\log K_d$ obtenus pour les homologues parents alors qu'ils possèdent un $\log K_{ow}$ inférieur d'une unité. D'après l'étude des empreintes des HAP, l'origine des HAP présents dans les sédiments de l'étang de Thau est la combustion, y compris pour les homologues alkylés. Une hypothèse serait donc que l'encombrement des groupements alkylés perturberait et diminuerait les capacités de sorption par la suie. D'après les résultats obtenus pour les différents dérivés alkylés du phénanthrène et de l'anthracène, et dibenzothiophène, il semble que plus l'encombrement stérique est important, moins la sorption est forte.

De même, en comparant les K_d du pyrène et du fluoranthène, on observe pour le fluoranthène un K_d supérieur à celui du pyrène. Il s'agit cependant de deux composés présentant une structure chimique proche, composée de quatre cycles aromatiques, et un K_{ow} similaire. La solubilité du fluoranthène est plus importante que celle du pyrène, respectivement 260 et 135 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C (IPCS, 1998). Dans les sédiments étudiés, les niveaux de contamination sont similaires, mais la concentration observée dans les membranes pour le fluoranthène est deux fois inférieure à celle obtenue pour le pyrène. L'écart entre les K_d de ces deux composés est plus important pour les deux premiers horizons. Cette observation tend à montrer une différence de comportement entre ces deux composés, avec une disponibilité plus importante du pyrène dans les couches récentes. Jonker et Koelmans (2002) ont déterminé les coefficients de partage entre des particules de suie (issues de différentes sources) et l'eau pour différents composés HAP natifs, dont le fluoranthène et le pyrène. Ils ont observé un coefficient de partage légèrement plus élevé pour le fluoranthène que pour le pyrène lorsque les particules de suie sont issues des émissions urbaines (particules de gaz d'échappement en anglais *traffic soot*) ou de la combustion de carburants fossiles (en anglais *oil soot*). Dans le cas des particules issues de la combustion du bois ou du charbon, les coefficients sont proches. D'après Thorsen *et al.* (2004), les HAP issus de la combustion et la suie sont produits en même temps, et une fraction des HAP, absorbée dans la matrice, serait alors non disponible. Les HAP des premiers horizons des sédiments de la carotte T12 ont pour source la combustion de pétrole, alors que pour les horizons suivants, la contamination en HAP provient de l'utilisation du charbon et pour les horizons les plus anciens, de la combustion du bois. On peut donc supposer que la suie présente dans les sédiments contemporains de l'étang de Thau est riche en

fluoranthène, lequel, absorbé dans la matrice, est donc moins disponible que le pyrène. Pour les sédiments plus anciens, une origine différente de la suie se traduit par des valeurs de K_d similaires pour le fluoranthène et le pyrène.

➤ Variation du K_d entre les différents congénères des PCB

Dans le cas des PCB, les différences de capacité de sorption entre congénères s'expliquent par une configuration plus ou moins plane, en fonction du nombre d'atomes de chlore en position ortho sur la molécule. La Figure 3.5 représente la variation du $\log K_d$ des PCB en fonction du nombre d'atomes de chlore (axe des abscisses) sur la molécule et du nombre d'atomes de chlore en position ortho (étiquette de données à droite des points).

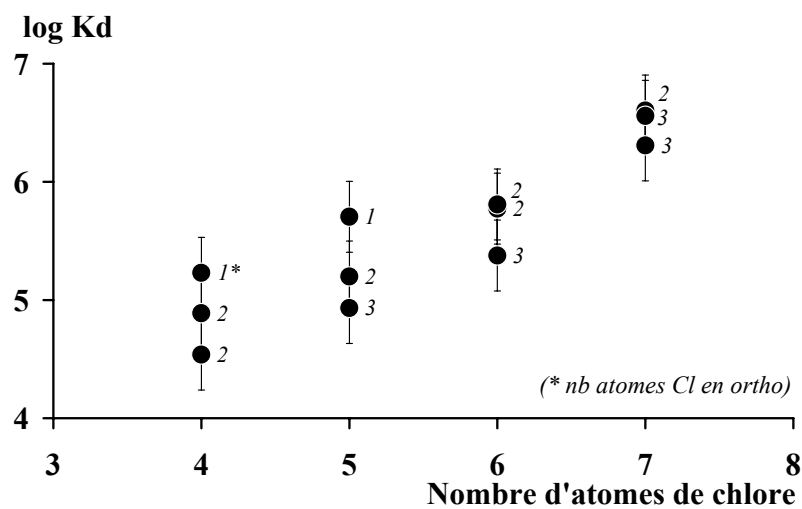


Figure 3.5 – Log K_d en fonction du degré de chloration de la molécule de PCB, représenté pour un horizon de la carotte T12 (H1). Les chiffres indiqués en étiquette de données correspondent au nombre d'atomes de chlore en position ortho sur la molécule.

Pour des molécules ayant le même nombre d'atomes de chlore, le $\log K_d$ est supérieur lorsque le nombre d'atomes de chlore en position ortho est le plus faible. Les molécules les plus planes semblent donc moins disponibles. Des résultats similaires ont été obtenus par Cornelissen *et al.* (2004), qui ont mis en évidence des coefficients de sorption par la suie supérieurs dans le cas des PCB plans que dans celui des PCB non planaires présentant le même K_{ow} . Au cours de leur étude de la sorption des PCB par la suie, Bucheli et Gustafsson (2003) ont également mis en évidence des différences de sorption suivant la position des atomes de chlore (position ortho ou non ortho) sur la molécule. Les molécules planaires (non ortho substituées) ont un coefficient de partage suie-eau plus élevé que les molécules non-planaires (ortho substituées). Les molécules présentant une configuration plane occupent un volume plus petit et ont par conséquent plus tendance à être adsorbées dans les pores des particules de suie. Par ailleurs, l'encombrement stérique (nombre de chlore) tend à atténuer fortement les interactions entre le carbone suie et les PCB non planaires (Cornelissen *et al.*, 2004).

3.3.2. Variation de la disponibilité des COH le long de la carotte sédimentaire T12

Comme nous l'avons vu précédemment, des relations linéaires entre le log Kd et le log K_{ow} ont été obtenues pour chaque famille de contaminants et pour tous les horizons. Cependant, pour la carotte T12, les valeurs de log Kd obtenues pour l'horizon le plus profond (H6) sont systématiquement inférieures à celles déterminées pour l'horizon de surface (H1) (Figure 3.6).

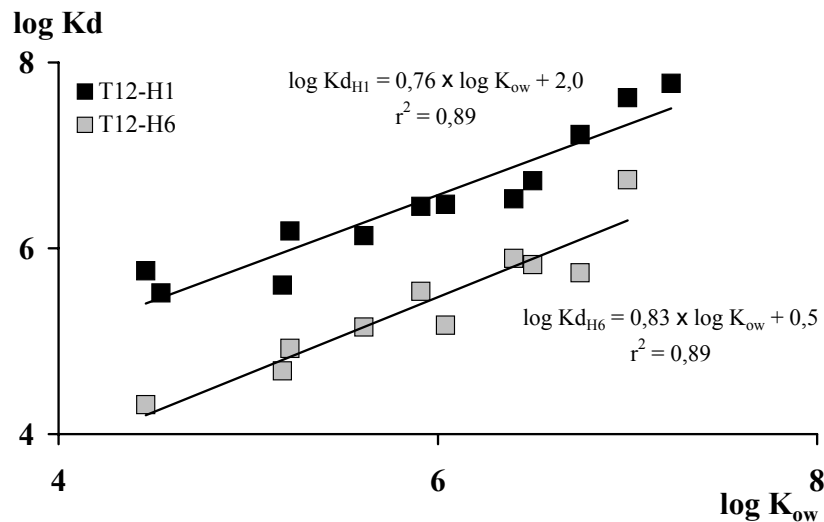


Figure 3.6 – Variation du log Kd des HAP (parents) en fonction du log K_{ow}, représentée pour deux niveaux de la carotte T12 (H1 et H6).

L'écart entre les valeurs de log Kd varie selon les molécules. Par exemple, il est de 0,6 pour le benzo[e]pyrène et de 1,5 pour le dibenz[a,h]anthracène. Notre analyse va donc porter sur les variations du Kd le long de la carotte sédimentaire T12. Il s'agit d'étudier le rôle de la nature et de l'âge de la matière organique sur la disponibilité des COH.

La Figure 3.7 illustre les variations du log Kd le long de la carotte sédimentaire pour trois composés HAP parents et trois composés PCB couvrant une large gamme de poids moléculaire.

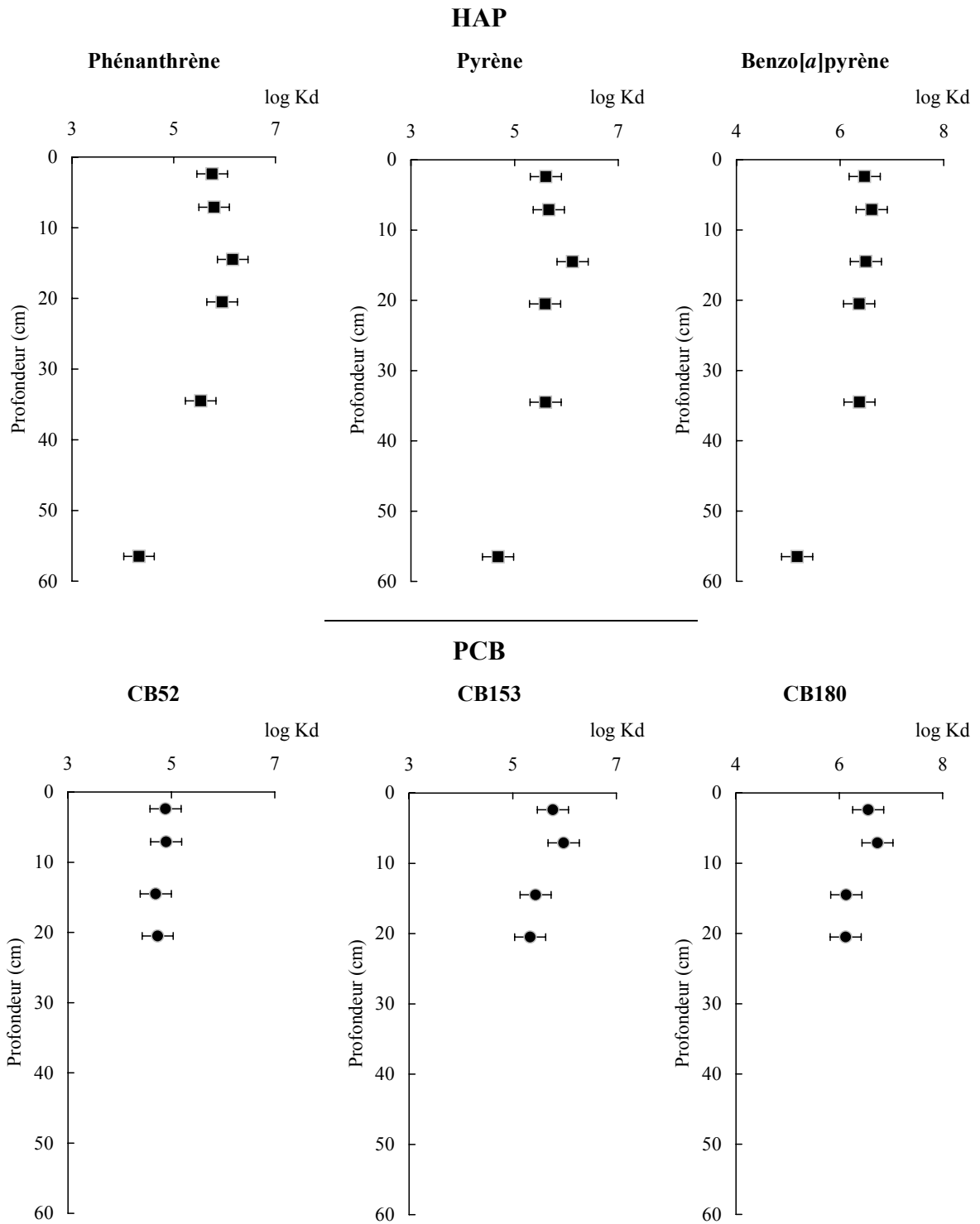


Figure 3.7 – Variation du coefficient de partage sédiment-eau déterminé pour trois HAP et trois PCB dans les six horizons de la carotte T12.

Dans les quatre premiers horizons, il n'y a pas de variations significatives des coefficients de partage pour les HAP et les PCB, à l'exception du CB180. Ces quatre horizons diffèrent de par la quantité, la composition et l'âge de la matière organique. Cependant, la disponibilité des contaminants ne semble pas varier. Pour le CB180, ainsi que pour les autres PCB fortement chlorés, les coefficients de partage observés dans les horizons 1 et 2 sont plus élevés que dans les horizons 3 et 4. Ces derniers horizons présentent des pourcentages en carbone suie plus faibles et des niveaux de contamination en HAP plus de trois fois supérieurs à ceux des deux horizons de surface (Tableau 3.2). Or des études portant sur la sorption (dans les sols et les sédiments) de mélanges de divers COH montrent que la sorption d'un composé peut être diminuée par la présence d'autres composés organiques hydrophobes à la suite d'un phénomène de compétition pour l'adsorption (McGinley *et al.*, 1993 ; Xing *et al.*, 1996). Par ailleurs, l'encombrement stérique des molécules fortement chlorées limite leur accès aux sites de sorption par rapport aux autres molécules comme les HAP qui présentent une configuration plane (Jonker et Koelman, 2002). Le Kd plus faible observé pour les congénères les plus chlorés dans les horizons 3 et 4 pourraient donc être dû à un accès plus limité aux sites de sorption, du fait à la fois d'une quantité plus faible de carbone suie et d'une quantité plus importante de HAP occupant préférentiellement les sites de sorption.

Pour la carotte T11, des valeurs de log Kd similaires sur les premiers horizons ont également été obtenues pour les HAP (Tableau 3.7). De plus, les valeurs moyennes du log Kd déterminées pour les premiers horizons des carottes T12 et T11 sont similaires.

Tableau 3.7 – Log Kd moyen des HAP parents en T12 et T11 dans les sédiments récents et dans les sédiments préindustriels.

HAP	T12 : H1 - H4	T11: H1 – H3	T12 : H6
	log Kd ± σ	log Kd ± σ	log Kd
Ph	5,9 0,2	5,3 0,2	4,3
An	5,4 0,2	-	-
Fl	6,1 0,2	5,9 0,2	4,9
Py	5,7 0,2	5,6 0,2	4,7
BaA	6,5 0,2	6,3 < 0,05	5,5
Chr/Triph	6,3 0,2	6,5 0,3	5,2
BePy	6,7 0,1	6,5 0,1	5,9
BaPy	6,5 0,1	6,4 0,1	5,2
Pér	6,9 0,1	6,9 0,1	5,8
IPy	7,7 0,1	7,5 < 0,05	6,7
DBA	7,4 0,1	-	5,7
BPér	7,8 0,1	7,7 < 0,05	-

σ : écart type à la moyenne n = 4 pour la carotte T12 et n = 3 pour la carotte T11.

Dans les couches les plus anciennes de la carotte T12 (horizon 6), on observe une diminution significative des log Kd des HAP d'environ 1 unité, soit une disponibilité dix fois plus importante que dans les sédiments contemporains. Dans la littérature, quelques études rapportent des valeurs de Kd déterminées pour divers COH sur différents niveaux d'une carotte sédimentaire. Ainsi, pour des sédiments du port de Boston, le log Kd (pyrène) déterminé le long de trois carottes sédimentaires tend également à diminuer dans les couches profondes jusqu'à 1 unité de log (Accardi-Dey et Gschwend, 2003). Des résultats similaires ont été rapportés par Jonker et Smedes (2000) : les coefficients de partage entre la matière organique (principal sorbant) et l'eau, déterminés pour deux niveaux d'une carotte sédimentaire prélevée dans un lac, étaient plus faibles dans la couche la plus ancienne pour tous les composés étudiés (HAP, PCB et pesticides organochlorés). Les couches ont été datées entre 1980 et 1990 pour la plus récente et entre 1950 et 1970 pour la plus ancienne. Selon les auteurs, les différences observées entre les deux couches sédimentaires seraient dues à des différences de propriétés de surface de sorption entre les sorbants. Dans le cas des sédiments de l'étang de Thau, l'origine des HAP déterminés dans le fond de la carotte correspond à la combustion du bois. La suie déterminée dans l'horizon 6 a vraisemblablement la même origine, alors que la suie déterminée dans les couches plus récentes provient de la combustion des carburants fossiles liés aux activités urbaines et industrielles. Or, d'après les études de Jonker et Koelmans (2002) et de Zimmerman *et al.* (2004), il apparaît que les propriétés de sorption de la suie dépendent de son origine. Ainsi, la suie issue de la combustion du bois a une surface spécifique relativement faible ($3,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par rapport aux autres suies, comme celles issues de la combustion de charbon et de particules de diesel (SRM 1650), respectivement 8,2 et $62,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Jonker et Koelman, 2002). Dans les sédiments de l'étang de Thau, la variation de la disponibilité des HAP observée entre les couches les plus récentes et les couches correspondant au fond préindustriel des HAP pourrait être due au changement de la nature de la suie. La sorption par la suie issue de la combustion du bois est en effet plus faible que celle de la suie issue de la combustion du charbon ou des essences.

De nombreux auteurs (Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997 ; Alexander, 2000) ont envisagé une variation de la disponibilité des contaminants avec l'âge de la matière organique due à une migration progressive des contaminants sorbés vers l'intérieur des pores de la matrice. D'après nos résultats, la disponibilité des HAP et des PCB ne semble pas varier dans les quatre premiers horizons, qui couvrent cependant une période de plus de 50 ans et différentes sources de contamination pour les HAP. La disponibilité des HAP est même plus forte dans les sédiments âgés de 150 ans. A cette échelle de temps très courte par rapport à l'échelle géologique, la différence de disponibilité des HAP observée entre les divers horizons semble principalement due à un changement des sources de contamination, traduit par d'importantes variations des propriétés de sorption de la matière organique.

3.3.3. Modélisation du Kd

Comme nous l'avons vu dans la première section décrivant les lois et les paramètres de sorption, divers modèles de Kd plus ou moins complexes ont été décrits dans la littérature.

Le modèle le plus couramment utilisé est celui établi par Chiou *et al.* (1979) et Karickhoff *et al.* (1979) :

$$Kd = f_{co} \cdot K_{co}$$

où f_{co} est la fraction de carbone organique dans le sédiment (exprimé en $g.g^{-1}$ de sédiment) et K_{co} le coefficient de partage du contaminant entre le carbone organique sédimentaire et l'eau (exprimé en $mL.g^{-1}$). Dans ce modèle, les processus de sorption des COH dans les sédiments sont considérés comme linéaires, réversibles, non compétitifs et principalement dus à la sorption par la matière organique dans la fraction fine.

Le K_{co} est déterminé à partir du K_{ow} selon la relation :

$$\log K_{co} = A \cdot \log K_{ow} + B$$

avec pour A et B des valeurs respectives de 0,98 et -0,32 pour les HAP et de 0,74 et 0,15 pour les PCB (Schwarzenbach *et al.*, 2003). Les valeurs de log Kd obtenues lors de nos expériences sont nettement supérieures aux valeurs calculées à partir de ce modèle (Figure 3.8). De nombreux travaux ont également rapporté des valeurs expérimentales de Kd plus élevées que celles obtenues en appliquant le modèle de sorption linéaire (Chin et Gschwend, 1992 ; McGroddy et Farington, 1995 ; Jonker et Smedes, 2000). Selon ces auteurs, les écarts seraient dus à la forte sorption (non linéaire) par la fraction de la matière organique condensée, notamment la suie.

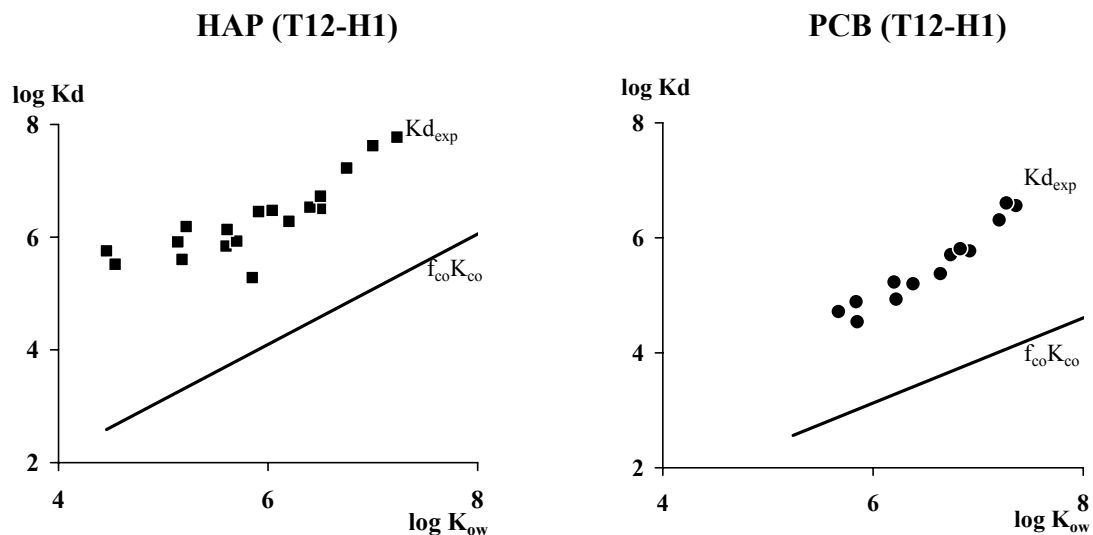


Figure 3.8 – Variation du log Kd en fonction du log K_{ow} pour un horizon de la carotte T12 (H1) : les points correspondent aux valeurs expérimentales (Kd_{exp}) et la droite correspond aux valeurs de Kd calculées selon le modèle de Karickhoff *et al.* (1979) ($f_{co}K_{co}$).

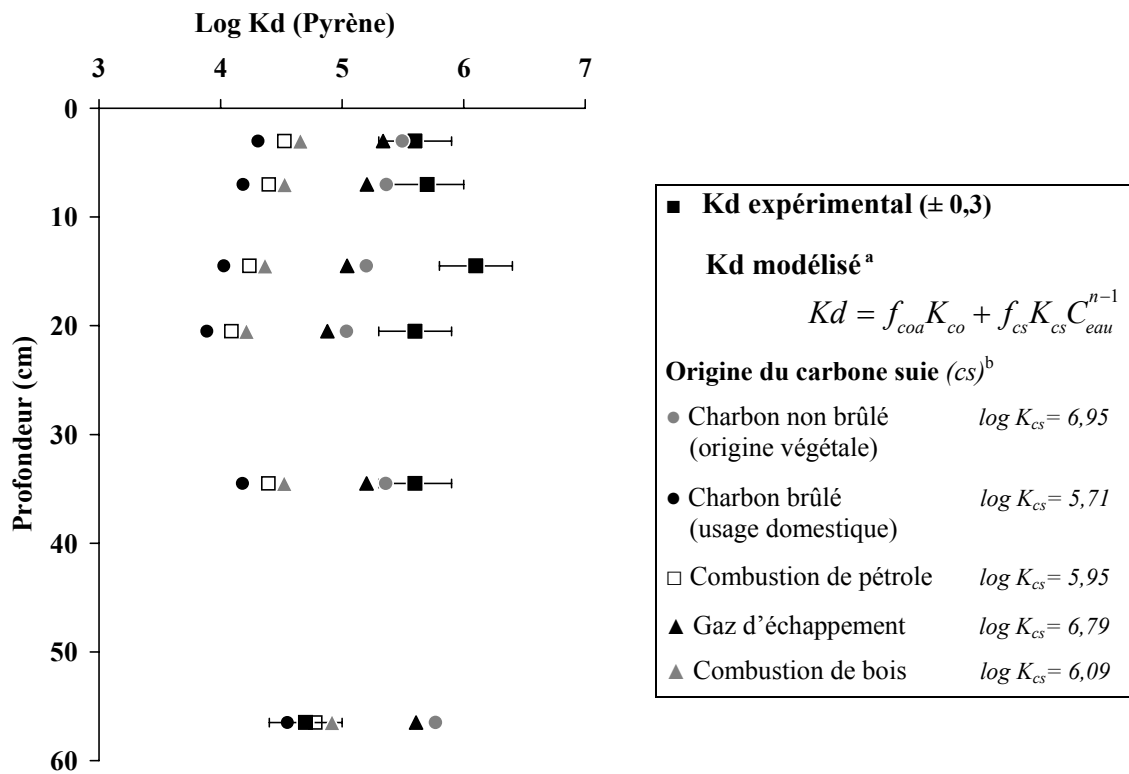
Plus récemment, Accardi-Dey et Gschwend (2002) ont donc proposé un modèle prenant en compte à la fois l'absorption des COH dans la matière organique amorphe et l'adsorption non linéaire sur la matière organique condensée selon l'équation suivante :

$$Kd = f_{coa} \cdot K_{co} + f_{cs} \cdot K_{cs} \cdot C_{eau}^{n-1}$$

où f_{coa} et f_{cs} sont respectivement la fraction de carbone organique naturelle amorphe (carbone organique total - carbone organique condensé) et la fraction de carbone organique condensé (suie) déterminée après oxydation thermique du sédiment (méthode CTO 375 de Gustafsson *et al.*, 1997 et 2001). C_{eau} et n sont la concentration dans l'eau ($\mu\text{g. L}^{-1}$) et l'exposant de Freundlich. Le K_{cs} est le coefficient de partage entre la matière organique condensée et l'eau.

Ce modèle est plus complexe et son application nécessite pour chaque contaminant la détermination du coefficient de partage suie-eau et de l'exposant de Freundlich. Or ces variables n'ont pas été déterminées au cours de notre étude. Pour nos calculs, nous avons donc utilisé les valeurs décrites dans la littérature. Accardi-Dey et Gschwend (2002 et 2003) ont ainsi déterminé une valeur de n de $0,62 \pm 0,14$ pour le pyrène. Par ailleurs, Jonker et Koelmans (2002) ont déterminé des valeurs de K_{cs} pour différents composés HAP (natifs et ajoutés) et PCB (ajoutés) sur des particules de suie issues de sources différentes. Les coefficients de partage suie-eau obtenus pour le pyrène diffèrent selon l'origine de la suie.

A partir de ces données et de la connaissance de la fraction en carbone suie dans les divers horizons de la carotte T12, le log Kd a été calculé selon le modèle établi par Accardi-Dey et Gschwend (2002) en considérant différentes valeurs de K_{cs} suivant l'origine de la suie. Les valeurs de Kd ainsi obtenues ont alors été comparées aux valeurs expérimentales (Figure 3.9). On observe que le log Kd estimé avec les valeurs de K_{cs} des particules urbaines (émissions de gaz d'échappement) et du charbon sont proches des log Kd déterminés dans la couche de mélange et dans les couches plus anciennes à l'exception du fond de la carotte. Les valeurs expérimentales du Kd des horizons 3 et 4 sont supérieures à celles établies par le modèle, quelle que soit l'origine de la suie considérée. Pour ces deux niveaux, le modèle ne permet pas d'expliquer les valeurs de Kd obtenues expérimentalement. Les propriétés du sorbant dans ces sédiments ne sont donc pas parfaitement identiques aux propriétés des particules de suie décrites par Jonker et Koelmans (2002). Pour le niveau suivant (horizon 5), le Kd expérimental est proche du Kd déterminé avec des valeurs de K_{cs} correspondant aux émissions automobiles et au charbon. Cependant, étant donné l'ancienneté du sédiment (environ 100 ans), il ne peut s'agir de suie issue d'émissions automobiles : la suie de cet horizon présente donc des propriétés de sorption proches de celles du charbon non brûlé. Pour la couche correspondant au fond de la carotte sédimentaire, le log Kd expérimental est proche de la valeur estimée par le modèle en utilisant le K_{cs} correspondant à la combustion du bois. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés lors de notre étude sur l'historique de la contamination.



^a Accardi-Dey et Gschwend, 2002 (pour la légende, cf. texte) ; ^b Jonker et Koelman, 2002.

Figure 3.9 – Variation en fonction de la profondeur du log Kd expérimental et modélisé dans la carotte T12.

- f_{coa} et f_{cs} (exprimé en $g.g^{-1}$ de sédiment sec) : valeurs expérimentales (cf. Tableau 3.2).
- C_{eau} (exprimé en $\mu g.L^{-1}$) calculé selon l'équation (Eq 3.13).
- $\log K_{co} = 4,8$ (Schwarzenbach et al., 2003)
- $n = 0,62$ (Accardi-Dey et Gschwend, 2002)

D'après cette analyse, les variations du Kd observées entre les différents horizons semblent liées aux variations des sources de la suie. En surface, les propriétés de sorption de la matière organique condensée sont proches de celles de la suie d'origine urbaine alors que, dans le fond de la carotte sédimentaire, elles semblent proches de celles des suies issues de la combustion du bois. Pour les couches intermédiaires, le modèle ne permet pas d'expliquer les valeurs de Kd obtenues expérimentalement. D'après notre étude sur l'historique de la contamination de l'étang, ces niveaux correspondent à une période située entre 1900 et 1955. A cette époque, la suie issue des activités anthropiques proviendrait des activités anciennes utilisant le charbon. D'après nos résultats, la suie produite au cours de ces processus présenterait donc des propriétés de sorption très fortes et différentes de celles déterminées par Jonker et Koelmans (2002).

Conclusion

Au regard de l'objectif principal de ce travail, qui était d'étudier la disponibilité des contaminants organiques hydrophobes selon l'âge et la nature de la matière organique sédimentaire, la présente étude a fourni des résultats originaux. La méthode expérimentale choisie, faisant appel à des échantillonneurs passifs, nous a permis de déterminer les coefficients de partage sédiment-eau (K_d) pour un grand nombre de composés hydrophobes de type HAP et PCB. Les valeurs de $\log K_d$ obtenues pour les sédiments de l'étang de Thau sont reproductibles et similaires à celles décrites dans la littérature pour des sédiments portuaires et déterminées selon des méthodes différentes. Les fortes valeurs de K_d observées révèlent une faible disponibilité des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments de l'étang de Thau.

Pour chaque famille de contaminant, des variations de K_d ont pu être mises en évidence entre les divers composés étudiés. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature et montrent la cohérence des valeurs de $\log K_d$ obtenues. Ainsi, des relations linéaires ont été obtenues entre le coefficient de partage sédiment-eau et l'hydrophobicité des molécules (illustrée par le coefficient de partage octanol-eau). Par ailleurs, nos résultats montrent qu'au sein d'une même famille de composés, HAP ou PCB, un fort encombrement stérique diminue les capacités de sorption. De plus, l'origine et la planarité des molécules de HAP diminuent fortement leur disponibilité par rapport aux molécules non planaires et d'origine différente que sont les PCB.

Quant aux variations du K_d le long de la carotte sédimentaire, elles ne semblent pas significatives dans les premiers niveaux. L'influence du vieillissement de la matière organique sédimentaire n'apparaît donc pas significative à l'échelle de temps considéré (~ 150 ans). Par contre, l'origine de la matière organique issue de la combustion (suie) semble jouer un rôle prépondérant dans la disponibilité des contaminants et pourrait expliquer la diminution des valeurs de K_d des HAP entre les horizons contemporains et les horizons plus anciens. Ainsi, dans le cas du pyrène, les valeurs modélisées du K_d selon le modèle de sorption non-linéaire (Accardi-Dey et Gschwend, 2002) sont en accord avec les résultats expérimentaux, en considérant la présence d'une suie issue des gaz d'échappement pour les sédiments de surface, et d'une suie issue de la combustion de bois pour les sédiments du fond préindustriel. Cependant, compte tenu des paramètres disponibles, ce modèle ne permet pas d'expliquer les valeurs de K_d expérimentales obtenues pour les horizons intermédiaires.

L'ensemble de nos résultats a donc permis une première approche sur l'étude de l'influence de l'âge et de la nature de la matière organique sédimentaire sur la disponibilité de contaminants organiques hydrophobes. Le vieillissement récent de la matière organique (sur environ 100 ans) ne semble donc pas influencer de manière significative la réversibilité de la sorption des COH. La légère augmentation de la mobilité des HAP situés dans les couches les plus profondes est probablement due à un changement d'origine de la matière organique (moins anthropique). Cependant une meilleure caractérisation de la

matière organique sédimentaire (polarité, groupement fonctionnels...) et en particulier du carbone-suie, permettrait de compléter l'exploitation de nos résultats. De même, pour une validation plus large du modèle de sorption non-linéaire, il apparaît aussi nécessaire de déterminer le coefficient de partage carbone-suie/eau ainsi que l'exposant de Freundlich pour un plus grand nombre de contaminants.

Conclusion

L'objectif général de ce travail était de fournir un bilan quantitatif de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par trois familles de contaminants organiques : polychlorobiphényles (PCB), certains pesticides organochlorés (par exemple le DDT et ses métabolites) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dans un premier temps, un bilan de la contamination des sédiments de surface a été réalisé. Les niveaux, la distribution géographique et les sources contemporaines ont été déterminés pour chaque famille de contaminants étudiés. A partir des données acquises, les stocks et les flux en contaminants ont été estimés. L'étude des carottes sédimentaires a ensuite permis de révéler un régime sédimentaire régulier dans la lagune et une stratigraphie de la colonne sédimentaire bien conservée. Une datation au plomb-210 de la carotte prélevée sur la station T11, située dans le grand étang a ainsi pu être réalisée. Les analyses des contaminants organiques dans cette carotte ont permis de reconstituer l'historique de la contamination des sédiments de l'étang de Thau. Cet historique s'avère représentatif de l'évolution de la contamination au niveau national et concorde avec les tendances européennes et mondiales. L'étude des carottes sédimentaires a également fourni des renseignements sur la dynamique de la contamination des sédiments dans l'étang de Thau. Les grandes tendances temporelles, les inventaires et les flux ont été quantifiés pour les trois familles des contaminants étudiés. Une étude expérimentale, plus restreinte, sur la disponibilité des contaminants associés aux sédiments de l'étang selon l'âge et l'origine de la matière organique sédimentaire a également été réalisée. Ce travail a permis d'aborder la disponibilité des contaminants sur différents niveaux d'une carotte sédimentaire en fonction de la nature (origine et âge) de la matière organique et des propriétés physico-chimiques des contaminants. L'approche expérimentale de cette étude a été basée sur l'utilisation d'un échantillonneur passif. Les premiers résultats ouvrent des perspectives de travail visant à une meilleure compréhension de la disponibilité des contaminants sédimentaires. Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus pour chaque famille de contaminants et sur la disponibilité de ces contaminants.

Bilan de la contamination par les PCB

Nous avons observé une contamination par les PCB très localisée, dans l'étang des Eaux Blanches, indiquant une source prédominante liée aux activités autour de cette zone et une redistribution très limitée. Le profil en PCB reproduit bien l'histoire de leur utilisation en France. Les premières concentrations sont observées à la fin des années 1930 et augmentent en 2 périodes. La croissance est d'abord rapide avec des concentrations qui doublent sur une période entre 6 et 7 ans environ, jusque dans les années 1970. A partir de cette période les restrictions sur l'utilisation des PCB sont mises en place à l'échelle nationale. Selon nos résultats les niveaux en PCB dans les sédiments vont tout de même continuer à augmenter, mais plus lentement, jusqu'à leur interdiction en 1987. Le flux est alors maximal, estimé à $121 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ (ΣPCB_{18}) dans les Eaux Blanches. Après, les concentrations dans les sédiments diminuent lentement avec un temps de décroissance, pour diminuer les concentrations de moitié, estimé entre 20 et 22 ans. D'après ces résultats, si la vitesse de décroissance reste la même, le temps nécessaire pour un retour aux concentrations faibles de 1935 est d'environ 90 ans, c'est-à-dire

que ce retour à des concentrations inférieures à $0,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s. ne sera pas observé dans l'étang de Thau avant 2090. Dans notre bilan nous estimons le stock échangeable en PCB à 5,8 kg pour un dépôt annuel de $0,67 \text{ kg.a}^{-1}$. La composition des PCB varie peu et elle est essentiellement représentée par des composés fortement chlorés, elle apparaît tout de même moins chlorée dans les sédiments plus anciens.

Bilan de la contamination par les pesticides organochlorés : étude du DDT

L'étude de la contamination des sédiments de l'étang de Thau par les pesticides organochlorés met en évidence la prédominance d'une seule famille : le DDT et ses métabolites. Les autres composés (HCB, QCB, lindane, heptachlore et oxychlordan) soit n'ont pas été détectés, ou alors l'ont été à des niveaux très faibles et sur quelques stations seulement. Les niveaux en DDT les plus élevés, observés près des berges, indiquent vraisemblablement des apports issus du lessivage du bassin versant. Sa distribution géographique dans le grand étang est relativement bien corrélée avec celle du carbone organique (fraction $< 63 \mu\text{m}$). Les profils des concentrations dans les carottes datées (T11) restituent également assez fidèlement l'histoire de son utilisation en France, et plus particulièrement en Méditerranée. Les concentrations commencent à augmenter à partir de la fin des années 1940, rapidement et sans fléchir au moins jusqu'en 1973. Le flux maximum est alors de $29 \mu\text{g.m}^{-2}.\text{a}^{-1}$, déterminé dans les Eaux Blanches. A partir du début des années 1980 les concentrations diminuent lentement. Presque 30 ans après son interdiction (1979) le stock actuel de DDT est estimé à 3,85 kg pour un dépôt annuel de $0,41 \text{ kg.a}^{-1}$.

La présente étude tend à montrer une contamination ancienne presque exclusivement représentée par le DDT. Cependant les surfaces cultivées, essentiellement des vignes, représentent 40 % de la surface du bassin versant pour lesquelles sont utilisés des traitements pesticides, herbicides et fongicides. Il est donc vraisemblable que d'autres familles de composés soient apportées par le ruissellement dans la lagune. Il serait donc probablement opportun de rechercher les produits de traitements plus spécifiques à la vigne et susceptibles de contaminer les sédiments dans l'étang de Thau.

Bilan de la contamination par les HAP

Les niveaux les plus élevés observés dans les Eaux Blanches et dans la crique de l'angle (embouchure de la Vène) indiquent des apports diffus de HAP, principalement issus des activités urbaines et industrielles, de l'atmosphère et du lessivage des sols du bassin versant. Les concentrations d'HAP dans les sédiments de surface tendent à diminuer jusque dans la partie centrale, puis elles apparaissent relativement constantes, mais toujours fortes, dans toute la seconde partie ouest de la lagune. Cette distribution, dans le grand étang, est assez bien corrélée avec la distribution de la matière organique (fraction fine $< 63 \mu\text{m}$). Le fond géochimique préindustriel des HAP a été identifié et quantifié dans les couches profondes de la carotte sédimentaire (antérieur à 1830). A partir de la fin des années 1840 les concentrations commencent à augmenter. Les variations des niveaux en HAP dans le profil sédimentaire de l'étang de Thau concordent relativement bien avec l'histoire récente du développement énergétique de la France, et surtout avec l'évolution de l'utilisation des combustibles fossiles. Jusque vers 1955, les concentrations en HAP ont pour source dominante l'utilisation du charbon et augmentent

en deux périodes distinctes. La première phase est une augmentation rapide des concentrations en HAP entre 1850 et 1900. La seconde, observée jusqu'en 1955, est plus lente et plus irrégulière avec semble-t-il des ruptures de l'augmentation, lesquelles concordent avec des événements historiques majeurs (guerres, crises économiques...). Au pic de concentration le flux en HAP (ΣHAP_{13}) est alors maximal, supérieur à $23\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ dans les Eaux Blanches. A partir de la fin des années 1950 la source énergétique en France bascule vers l'utilisation du pétrole et vers le développement de l'énergie nucléaire. Ceci se reflète assez bien dans le profil des HAP sédimentaires de la lagune. Leurs concentrations dans les sédiments diminuent, tout d'abord lentement jusqu'au début des années 1980, puis cette diminution s'accélère, probablement liée à la part plus grande occupée par l'énergie nucléaire. Le flux en HAP est actuellement de plus de $8\,300\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ dans les Eaux Blanches et de $700\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{a}^{-1}$ près de Sète (T11 2005). Le stock actuel en HAP (ΣHAP_{15}) dans les sédiments de surface est estimé à plus de 2,2 tonnes, pour un dépôt de $231\ \text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$.

L'empreinte des HAP correspondant au fond préindustriel a été clairement différencié du reste de la carotte sédimentaire et identifiée comme principalement issue de la combustion du bois, avec des apports d'origine biogène et diagenétique. Par contre, la composition des mélanges d'HAP issus de la combustion de charbon et du pétrole sont proches et montre un recouvrement. Leurs empreintes sont par conséquent beaucoup plus difficiles à différencier par des méthodes classiques. Le changement récent des rapports des concentrations entre les hétérocycles soufrés et leurs homologues alkylés indique vraisemblablement les HAP issus de la combustion de pétrole. Un examen d'un plus grand nombre de composés HAP parents et alkylés a également permis d'observer quelques différences probablement associées aux deux sources de HAP. Une analyse plus poussée par des méthodes statistiques multivariées pourraient permettre de distinguer plus clairement ces deux sources. Par ailleurs, une étude des empreintes des HAP associées à celles des isotopes du plomb permettrait également d'affiner l'identification des différentes sortes de sources d'HAP (ex. particules urbaines, diesel, bois,...).

Depuis 1980, le taux de diminution de HAP dans la carotte sédimentaire de la lagune est plus rapide et la demi-période $t_{1/2}$ est de l'ordre de 20 ans (le temps nécessaire pour diminuer la concentration de moitié). Il est par contre plus délicat de faire une projection quant à l'évolution future de cette décroissance. En effet, de nombreux paramètres entre en jeu. La diminution de la contamination observée ne peut être due à une diminution des activités industrielles et urbaines, lesquelles ont crû fortement pendant la période considérée. Cette tendance ne peut être liée qu'à des changements dans la consommation énergétique, avec une diminution de l'utilisation du charbon au profit de sources primaires émettant moins d'HAP, comme l'énergie nucléaire, le gaz naturel et même le pétrole. Cependant, l'augmentation de la consommation, surtout du pétrole, forte émettrice d'HAP, ne semble pas encore renverser la tendance à la décroissance de la contamination des sédiments dans l'étang de Thau. Il est aussi probable que l'assainissement des rejets urbains et l'arrêt des rejets directs ont également contribué à la diminution de la contamination de la lagune par les HAP.

Disponibilité des contaminants

Les résultats de l'étude de la disponibilité de contaminants organique selon l'âge et la nature de la matière organique fournissent des données originales. Tout d'abord la méthode expérimentale à partir de l'utilisation d'échantillonneurs passifs a permis de déterminer les coefficients de partage K_d d'un grand nombre de composés hydrophobes HAP et PCB. Les fortes valeurs de K_d observées révèlent une faible disponibilité des contaminants organiques hydrophobes dans les sédiments de l'étang de Thau. Il apparaît également que le vieillissement récent de la matière organique sur une échelle de 100 ans environ ne semble pas influencer significativement la disponibilité des contaminants. Par contre, des variations observées dans les couches correspondant au niveau préindustriel semblent indiquer une augmentation de la mobilité des HAP vraisemblablement due à un changement de l'origine de la matière organique. Une meilleure caractérisation de la matière organique sédimentaire (polarité, groupement fonctionnels...) et en particulier du carbone-suie, permettrait de compléter l'exploitation de nos résultats.

D'une façon plus générale, il ressort des résultats de cette thèse que des sédiments riches en particules fines et en matière organique alliés à une dynamique sédimentaire relativement stable font de l'étang de Thau, un site propice à l'étude de la distribution spatiale et de l'historique des contaminants organiques. L'analyse de la matière organique reste cependant assez sommaire et un examen plus approfondi, par exemple en utilisant les isotopes du carbone permettrait une étude plus précise des origines et de la composition de la matière organique. Le taux de sédimentation relativement fort a permis de décrire des profils des contaminants avec une bonne résolution rarement atteinte jusqu'alors. Pour confirmer la datation des carottes T11 à partir du Césium-137, il serait nécessaire d'analyser d'autres niveaux afin de compléter le profil de manière à le rendre plus exploitable.

Par ailleurs, concernant les sédiments de surface, certains secteurs de l'étang sont fortement contaminés, avec pour chaque famille de contaminants quelques niveaux exceptionnels comparables aux sites les plus anthropisés de la Méditerranée. Ces secteurs concernent les Eaux Blanches pour les trois familles de contaminants, la crique de l'angle pour les HAP et le DDT et les zones proches des berges, incluant les tables ostréicoles, pour le DDT.

Enfin, ce travail apporte des informations complémentaires sur la nature et le régime sédimentaire de l'étang de Thau. Par exemple, l'examen de la composition granulométrique des carottes sédimentaires révèle sur les sites étudiés une composition très homogène indiquant peu de variations des dépôts au cours du temps. L'étude des carottes a également montré que l'étang est naturellement riche en matière organique (typique d'un système lagunaire), et qu'une fraction importante de cette matière organique semble relativement bien préservée dans la colonne sédimentaire. D'autre part, pour les sédiments récents, on note un enrichissement et l'influence d'apports en matière organique provenant des tables ostréicoles. L'examen de la dynamique sédimentaire, indique des taux de sédimentation relativement élevés pour un système côtier, mais qui semblent typiques d'un système lagunaire.

Références

- Accardi-Dey A. and Gschwend P.M. 2002. Assessing the combined roles of natural organic matter and black carbon as sorbents in sediments. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 21-29.
- Accardi-Dey A. and Gschwend P.M. 2003. Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into organic carbon and adsorption onto black carbon. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 99-106.
- Adams R.G., Lohmann R., Fernandez L.A., MacFarlane J.K. and Gschwend P.M. 2007. Polyethylene devices: passive samplers for measuring dissolved hydrophobic organic compounds in aquatic environments. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1317-1323.
- Ahrens M.J. and Depree C.V. 2004. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for migration. *Mar. Pollut. Bull.* **48**, 341-350.
- Albaigés J. 2005. Persistent organic pollutants in the Mediterranean Sea. In: The Mediterranean Sea Hdb. Env. Chem. Saliot A. Editor, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005)* **5 part K**, 89-149.
- Alder A.C., Häggblom M.M., Oppenheimer S.R. and Young L.Y. 1993. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 530-538.
- Alexander M. 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4259-4265.
- Allen J.O., Durant J.L., Dookeran N.M., Taghizadeh K., Plummer E.F., Lafleur A.L., Sarofim A.F. and Smith K.A. 1998. Measurement of C₂₄H₁₄ Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with a size-segregated urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1928-1932.
- Allen-King R.M., Grathwohl P. and Ball W.P. 2002. New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Adv. Water Resour.* **25**, 985-1016.
- Anonyme. 1954a. DDT residues found to be cumulative in soil: Quantities toxic to some plants reported at Rutgers conference. *Agric. Food Chem.* **2**, 8-9.
- Anonyme. 1954b. DDT residues persistent in some soils. *Agric. Food Chem.* **2**, 57.
- Anschutz P., Chaillou G. and Lecroart P. 2007. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 447-456.
- Appleby P.G. and Oldfield F. 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to the sediment. *Catena* **5**, 1-8.
- Appleby P.G. and Oldfield F. 1992. Application of lead-210 to sedimentation studies. In: Uranium-series disequilibrium: application to earth, marine, and environmental sciences. Ivanovich M. and Harmon R.S. Editors. *Clarendon Press, Oxford (1992)*, 731-778.
- Benner B.A.Jr., Wise S.A., Currie L.A., Klouda G.A., Klinedinst D.B., Zweidinger R.B., Stevens R.K. and Lewis C.W. 1995. Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2382-2389.
- Bernes C. 1998. Persistent organic pollutants. Swedish Environmental Protection Agency. 152 p.

- Bondon D., Frisoni G.F. and Pietrasanta Y. 1988. Devenir de la matière organique issue du lagunage de Mèze, dans le bassin de Thau. *Océanis* **14**, 13-16.
- Booij K., Hoedemaker J.R. and Bakker J.F. 2003a. Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated Harbor sediments. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 4213-4220.
- Booij K., Hofmans H.E., Fischer C.V. and Van Weerlee E.M. 2003b. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 361-366.
- Booij K., Smedes F. and Van Weerlee E.M. 2002. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* **46**, 1157-1161.
- Borja J., Taleon D.M., Auresenia J. and Gallardo S. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process. Biochem.* **40**, 1999-2013.
- Bouloubassi I. and Saliot A. 1991. Sources and transport of hydrocarbons in Rhone delta sediments (Northwestern Mediterranean). *Fresenius J. Anal. Chem.* **339**, 765-771.
- Bouloubassi I., Méjanelle L., Pete R., Fillaux J., Lorre A., Point V. 2006. PAH transport by sinking particles in the open Mediterranean Sea: A 1 year sediment trap study. *Mar. Pollut. Bull.* **52**, 560-571.
- Brevik K., Sweetman A., Pacyna J.M. and Jones K.C. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* **290**, 181-198.
- Bucheli T.D. and Gustafsson Ö. 2000. Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 5144-5151.
- Bucheli T.D. and Gustafsson Ö. 2003. Soot sorption of non-ortho and ortho substituted PCBs. *Chemosphere.* **53**, 515-522.
- Budzinski H., Jones I., Bellocq J., Piérard C. and Garrigues P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in Gironde estuary. *Mar. Chem.* **58**, 85-97.
- Budzinski H., Raymond N., Nadalig T., Gilewicz M., Garrigues P., Bertrand J.C. and Caumette P. 1998. Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community. *Org. Geochem.* **28**, 337-348.
- Canton L. and Grimalt J.O. 1992. Gas chromatographic-mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in polluted coastal sediments. *J. Chromatogr.* **607**, 276-286.
- Carter R.H. 1948. DDT residues in agricultural products. *Agric. Food Chem.* **40**, 716-717.
- Chin Y.-P. and Gschwend P.M. 1992. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine porewater organic colloids. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1621-1626.
- Chiou C.T., Peters L.J. and Freed V.H. 1979. Oil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds. *Science* **206**, 831-832.
- Cornelissen G. and Gustafsson Ö. 2005. Prediction of large variation in biota to sediment accumulation factors due to concentration-dependent black carbon adsorption of planar hydrophobic organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.* **24**, 495-498.

- Cornelissen G., Elmquist M., Groth I. and Gustafsson Ö. 2004. Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 3574-3580.
- Cornelissen G., Gustafsson Ö., Bucheli T.D., Jonker M.T.O., Koelmans A.A. and Van Noort P.C.M. 2005a. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogene in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 6881-6895.
- Cornelissen G., Haftka J., Parsons J., and Gustafsson Ö. 2005b. Sorption to black carbon of organic compounds with varying polarity and planarity. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3688-3694.
- Crawford C.M., Macleod C.K.A. and Mitchell I.M. 2003. Effects of shellfish farming on the benthic environment. *Aquaculture* **224**, 117-140.
- Dachs J., Bayona J.M. et Albaigés J. 1997. Spatial distribution, vertical profiles and budget of organochlorine compounds in Western Mediterranean seawater. *Mar. Chem.* **57**, 313-324
- De Ladoucette P. 2004. Charbonnages de France et la société française. Dans : Histoire d'une grande mutation industrielle. Eds. *ESKA / Annales des Mines*, 7-17.
- De Mora D., Villeneuve J.-P., Sheikholeslami M.R., Cattini C. and Tolosa I. 2004. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. *Mar. Pollut. Bull.* **48**, 30-43.
- Dedieu K., Rabouille C., Thouzeau G., Jean F., Chauvaud L., Clavier J., Mesnage V. and Ogier S. 2007. Benthic O₂ distribution and dynamics in a Mediterranean lagoon (Thau, France): An in situ microelectrode study. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 393-405.
- Deslous-Paoli J.M. and Vaquer A. 1995. Interactions filtreurs-microorganismes : apport à l'analyse des systèmes et à la gestion des milieux côtiers. Compte rendu d'activité de l'UMR.5 pour 1992-1995, Université de Montpellier non publié.
- Deslous-Paoli J.-M., Souchu P., Mazouni N., Juge C. and Dagault F. 1998. Relation milieu-ressources : impact de la conchyliculture sur un environnement lagunaire méditerranéen (Thau). *Oceanologica acta* **21**, 831-843.
- DiToro D.M. 2001. Sediment flux modeling. *Library of congress cataloging-in-publication data*, 624 p.
- Dominik J., Mangini A. and Müller G. 1981 Determination of recent deposition rates in Lake Constance with radioisotope methods. *Sedimentology* **28**, 653-677.
- Douglas G.S., Bence A.E., Prince R.C., McMillen S.J. and Butler E.L. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environ. Sci. Technol.* **30**, No. 7, pp 2332-2339.
- Duport E., Gilbert F., Poggiale J.-C., Dedieu K., Rabouille C. and Stora G. 2007. Benthic macrofauna and sediment reworking quantification in contrasted environments in the Thau lagoon. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 522-533.
- Dupuy C., Pastoureaud A., Ryckaert M., Sauriau P.-G. and Montanié H. 2000. Impact of the oyster *Crassostrea gigas* on a microbial community in Atlantic coastal ponds near La Rochelle. *Aquat. Microb. Ecol.* **22**, 227-242.
- Durant J.L., Lafleur A.L., Plummer E.F., Taghizadeh K., Busby Jr. W.F., Thilly W.G. 1998. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1894-1906.
- Eisenreich S. 1987. The chemical limnology of nonpolar organic contaminants: Polychlorinated biphenyls in lake superior, in sources and fates of aquatic pollutants; *Hites RA, Eisenreich SJ, Editors. American Chemical Society: Washington, D.C.* (1987) 393 p

- Eisenreich S.J., Capel P.D., Robbins J.A. and Bourbonniere R. 1989. Accumulation and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in lacustrine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1116-1126.
- Elderfield H. 2004. The Oceans and marine geochemistry. In: Treatise on Geochemistry. Holland H.D. and Turekian K.K. executive editors. *Elsevier-Pergamon, Oxford* **6**, 646 p
- Elmquist M., Gustafsson Ö. and Andersson P. 2004. Quantification of sedimentary black carbon using the chemothermal oxidation method: an evaluation of ex situ pretreatments and standard additions approaches. *Limnol. Oceanogr: Methods* **2**, 417-427.
- Erickson M.D. 1997. Analytical chemistry of PCBs. 2nd Ed. *CRC Press. (1997)* 667 p.
- Fauvel Y. 1985. L'étang de Thau : Compétition dans l'exploitation, une redite. Rapport interne Ifremer.
- Fauvel Y. 1986. Du golfe du Lion à l'étang de Thau tribulations d'une huître indigène. Rapport interne Ifremer.
- Fauvel Y. 1987. Conchyliculture en Méditerranée... Histoire sans marée. Rapport interne IFREMER 161 p.
- Fernandes M.B., Skjemstad J.O., Johnson B.B., Wells J.D. and Brooks P. 2003. Characterization of carbonaceous combustion residues. I. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere* **51**, 785-795.
- Fernández P., Vilanova R.M., Martínez C., Appleby P. and Grimalt J.O. 2000. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1906-1913.
- Fiandrino A., Martin Y., Got P., Bonnefont J.L. and Troussellier M. 2003. Bacterial contamination of Mediterranean coastal seawater as affected by riverine inputs: simulation approach applied to a shellfish breeding area (Thau lagoon, France). *Water Res.* **37**, 1711-1722.
- Fitzhugh O.G. 1948. Use of DDT insecticides on food products. *Agric. Food Chem.* **40**, 704-705.
- Freeman D.J. and Cattell F.C.R. 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 1581-1585.
- Frignani M., Bellucci L.G., Carraro C. and Favotto M. 2001. Accumulation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in sediments of the Venice lagoon and the industrial area of Porto Marghera. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 544-553.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C. and Beaudin L. 2005. Sources and chronology of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield lake: Inferences from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3199-3210.
- Gangnery A., Bacher C. and Buestel D. 2001. Assessing the production and the impact of cultivated oysters in the Thau lagoon (Mediterranean, France) with a population dynamics model. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **58**, 1012-1020.
- Gasc A. 1997. Etude de la production primaire régénérée dans un écosystème conchylicole : Le bassin de Thau. Thèses, Université de Montpellier 2, non publié.
- Gelinas Y., Prentice K.M., Baldock J.A. and Hedges J.I. 2001. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3519-3525.
- Gevao B., Hamilton-Taylor J., Murdoch C., Jones K.C., Kelly M. and Tabner B.J. 1997. Depositional time trends and remobilization of PCBs in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3274-3280.

- Gogou A., Stratigakis N., Kanakidou M. and Stephanou E.G. 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Org. Geochem.* **25**, 79–96.
- Goldberg, E. D. 1963. Geochronology with ^{210}Pb . In: Radioactive Dating, *International Atomic Energy Agency, Vienna* 121-131.
- Golden K.A., Wong C.S., Jeremiason J.D., Eisenreich S.J., Sanders G., Hallgren J., Swackhamer D.L., Engstrom D.R. and Long D.T. 1993. Accumulation and preliminary inventory of organochlorines in Great Lakes sediments. *Wat. Sci. Tech.* **28**, 19-31.
- Grenz C. 1989. Quantification et destinée de la biodéposition en zones de production conchylicole intensive en Méditerranée. Thèse. Université D'Aix-Marseille 2 C, France.
- Grimalt J.O., Van Drooge B.L., Ribes A., Vilanova R.M., Fernandez P. and Appleby P. 2004. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of Europe high altitude mountain lakes. *Chemosphere.* **54**, 1549-1561.
- Gustafson C.G. 1970. PCB's-prevalent and persistent. *Environ. Sci. Technol.* **4**, 914-819.
- Gustafsson Ö., Bucheli T.D, Kukulska Z., Andersson M., Largeau C., Rouzaud J.-N., Reddy C.M. and Eglinton T.I. 2001. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles* **15**, 881-890.
- Gustafsson Ö., Haghseta F., Chan C., Macfarlane J. and Gschwend P.M. 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 203-209.
- Guyader G. 2005. Caractérisation de capteurs passifs pour l'étude de la biodisponibilité de contaminants organiques à l'interface eau/sédiment. Rapport de stage master 1 mention Energétique et Environnement. R.INT.DCN/BE/CO/2005.16/Nantes.
- Hansen L.G. 1987. Environmental toxicology of polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxin Ser.* **1**, 15-48.
- Harrad S.J., Sewart A.P., Alcock R., Boumphrey R., Burnett V., Duart-Davidson R., Halsan C., Sanders G., Waterhouse K., Wild S.R. and Jones K.C. 1994. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the british environment: sinks, sources and temporal trends. *Environ. Pollut.* **85**, 131-146.
- Hawker D.W. and Connell D.W. 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 382-387.
- Heberer T. and Dünnebier U. 1999. DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: the neglected environmental contaminant. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2346-2351.
- Huang W. and Weber, Jr. W.J. 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2562-2569.
- Huang W., Peng P., Yu Z. and Fu J. 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.* **18**, 955-972.
- Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D. and Lebo J.A. 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 2489-2496.
- Huckins J.N., Petty J.D. and Booij K. 2006. Monitors of organic chemicals in the environment. Semipermeable membrane devices. *Springer* (2006) 223 p.

- INSEE (institut nationale de la statistique et des études). 2004. Démographie en Languedoc-Roussillon : Population des communes du Languedoc-Roussillon de 1881 à 1999 (Hérault). http://www.insee.fr/fr/insee_regions/languedoc.
- IPCS (international programme on chemical safety). 1998. Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. *World Health Organization, Geneva*.
- Ivanovich M. and Harmon R.S. 1992. Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine, and environmental sciences. *Clarendon Press, Oxford*. (1992) 910 p.
- Iwata H., Tanabe S., Sakai N. and Tatsukawa R. 1993. Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1080-1098.
- Iwata H., Tanabe S., Ueda K. and Tatsukawa R. 1995. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the lake Baikal region, Russia. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 792-801.
- Jarry V., Frisoni G.-F. and Legendre P. 1991. Organisation spatiale et modélisation écologique d'un peuplement phytoplanctonique de lagune (étang de Thau, France). *Oceanologica Acta* **14**, 473-488.
- Jeremiason J.D., Hornbuckle K.C. and Eisenreich S.J. 1994. PCBs in Lake Superior, 1978–1992: decreases in water concentrations reflect loss by volatilization. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 903–913.
- Johansson I., Héas-Moisan K., Guiot N., Truquet I., Munsch C. and Tronczyński J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* **64**, 296-305.
- Johnsen A.R., Wick L.Y. and Harms H. 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* **133**, 71-84.
- Jonker M.T.O. and Koelmans A.A. 2001. Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3742-3748.
- Jonker M.T.O. and Koelmans A.A. 2002. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment: mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 3725-3734.
- Jonker M.T.O. and Smedes F. 2000. Preferential sorption of planar contaminants in sediments from lake Ketelmeer, the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1620-1626.
- Jonker M.T.O., Hoenderboom A.M. and Koelmans A.A. 2004. Effects of sedimentary sootlike materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxicol. Chem.* **23**, 2563-2570.
- Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* **13**, 241-248.
- Kelsey J.W., Kottler B.D. and Alexander M. 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 214-217.
- Kennish M.J. 2001. Practical handbook of marine science, 3^{ème} édition *CRC Press, Boca Raton, FL (USA)*, 879 pp.

- Kjerfve B. and Magill K.E. 1989. Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons. *Mar. Geol.* **88**, 187-199.
- Koelmans A.A., Jonker M.T.O., Cornelissen G., Bucheli T.D, Van Noort P.C.M. and Gustafsson Ö. 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* **63**, 365-377.
- Kourchid O. 1998. La politique énergétique française au XX^e siècle. Vivre ou survivre: la place du charbon dans l'énergie en France (1900-1980). *Annales des mines*, 34-45.
- Kraus M. and Wickle W. 2002. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **66**, 430-437.
- Kurt-Karakus P.B. Bidleman T.F., Staebler R.M. and Jones K.C. 2006 Measurement of DDT fluxes from a historically treated agricultural Soil in Canada. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 4578-4585.
- La Jeunesse I. 2001. Etude intégrée dynamique du phosphore dans le système bassin versant – lagune de Thau (Mer Méditerranée, Hérault). Thèse Université d'Orléans, France .
- Laflamme R.E. and Hites R.A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 289-303.
- Laflamme R.E. and Hites R.A. 1979. Tetra- and pentacyclic, naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1687–1691
- Lamoureux E.M. and Brownawell B.J. 1999. Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, 1733-1741.
- Landrum P.F., Nihart S.R., Eadle B.J. and Gardner W.S. 1984. Reverse-phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **18**, 187-192.
- Larsen B.R. 1995. HRGC separation of PCB congeners. Critical review. *High Resolut. Chromatogr.* **18**, 141-151.
- Larsen R.K., and Baker J.E. 2003. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 1873-1881.
- Lazure P. 1992. Etude de la dynamique de l'étang de Thau par modèle numérique tridimensionnel. *Vie Milieu.* **42**, 137-145.
- Lecroart P., Schmidt S. and Jouanneau J.-M. 2007. Numerical estimation of the error of the biodiffusion coefficient in coastal sediments. **72**, 543-552.
- Lima A.L.C., Eglinton T.I. and Reddy C.M. 2003. High-resolution record of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbon deposition during the 20th century. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 53-61.
- Lipiatou E. and Saliot A. 1991. Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **32**, 51-71.
- Lipiatou E., Marty J.-C. and Saliot A. 1993. Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **44**, 43-54.
- Lipiatou E., Tolosa I., Simó R. Bouloubassi I. Dachs J., Marti S., Sicre M.A., Bayona J.M., Grimalt J.O., Saliot A. and Albaigés J. 1997. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Research II.* **44**, 881-905.

- Lipiatou I. and albaigés J. 1994. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. *Mar. Chem.* **46**, 153-164.
- Lohmann R., Macfarlane J.K. and Gschwend P.M. 2005. Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York harbour sediments. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 141-148.
- Luellen D.R., and Shea D. 2002. Calibration and field verification of semipermeable membrane devices for measuring polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1791-1797.
- Lundstedt S. 2003. Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Thesis, UMEA University, Sweden.
- Lundstedt S., Haglund P. and Öberg L. 2003. Degradation and formation of polycyclic aromatic compounds during bioslurry treatment of an aged gasworks soil. *Environ. Toxicol. Chem.* **22**, 1413-1420.
- Luthy R.G., Aiken G.R., Brusseau M.L, Cunningham S.D., Gschwend P.M., Pignatello J.J., Reinhard M., Traina S.J., Werber, Jr. W.J. and Westall J.C. 1997. Sequestration of Hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3341-3347.
- MacKenzie B.R., Almesjo L. and Hansson S. 2004. Fish, fishing, and pollutant reduction in the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 1970-1976.
- Macrae J.D. and Hall K.J. 1998. Comparison of methods used to determine the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3809-3815.
- Marchand M., Abarnou A. and Marcaillou-Le Baut C. 1990. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER. **18**.
- Masclet P., Mouvier G. and Nikolaou K. 1986. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Environ.* **20**, 439-446.
- Masiello C.A. 2004. New directions in black carbon organic geochemistry. *Mar. Chem.* **92**, 201-213.
- McGinley P.M., Katz L.E. and Weber, Jr. W.J. 1993. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. multicomponent systems and competitive effects. *Environ. Sci. Technol.* **27**, 1524-1531.
- McGroddy S.E. and Farrington J.W. 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 1542-1550.
- McGroddy S.E., Farrington J.W. and Gschwend P.M. 1996. Comparison of the *in situ* and desorption sediment-water partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 172-177.
- MEDD (ministère de l'écologie et du développement durable). 2002. Plan national de décontamination et d'élimination des appareils contenant des PCB et PCT. www.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/tome_II_plan_actions.pdf
- Mesnage V., Ogier S., Bally G., Disnar J.-R., Lottier N., Dedieu K., Rabouille C. and Copard Y. 2007. Nutrient dynamics at the sediment-water interface in a Mediterranean lagoon (Thau,

- France): Influence of biodeposition by shellfish farming activities. *Mar. Environ. Res.* **63**, 257-277.
- Metzger E., Simonucci C., Viollier E., Sarazin G., Prévot F. and Jézéquel D. 2007. Benthic response to shellfish farming in Thau lagoon: Pore water signature. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 497-510.
- Meyers P.A. and Ishiwatari. 1993. The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engel M.H. and Macko S.A. editors. Organic geochemistry: principles and applications. *Plenum Press, New York (1993) Part 5 chap. 8*, 185-207.
- Michel H. 1999. Séparation par chromatographie séquentielle des éléments américium, plutonium et neptunium: application à l'étude de la migration des transuraniens dans un système lacustre européen. Thèse, Université de Nice, France.
- Millet B. 1989. Fonctionnement hydrodynamique du bassin de Thau. Validation écologique d'un modèle numérique de circulation (programme Ecothau). *Oceanol. Acta* **12**, 37-46.
- Millward R.N., Bridges T.S., Ghosh U., Zimmerman J.R. and Luthy R.G. 2005. Addition of activated carbon to sediments to reduce PCB bioaccumulation by a polychaete (*Neanthes arenaceodentata*) and an amphipod (*Leptocheirus plumulosus*). *Environ. Sci. Technol.* **39**, 2880-2887.
- Moniez J. 1959. L'industrie charbonnière française depuis 1946. Monographie économique et perspectives. Thèse. Université de Lille, France.
- Monna F. 1996. Utilisation des isotopes du Pb dans les études environnementales. Application à l'évolution temporelle et à l'origine des apports en Pb dans l'étang de Thau (Hérault-France). Thèse. Université de Montpellier II, France.
- Monna F., Lancelot J., Bernat. M. and Mercadier H. 1997. Taux de sédimentation dans l'étang de Thau à partir des données géochronologiques, géochimiques et des repères stratigraphiques. *Oceanol. Acta* **20**, 627-638.
- Muir D.C.G., Omelchenko A., Grift N.P., Savoie D.A., Lockhart W.L. Wilkinson P. and Brunskill G.J. 1996. Spatial trends and historical deposition of polychlorinated biphenyls in Canadian midlatitude and Arctic lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3609-3617.
- Müller A. and Mathesius U. 1999. The paleoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I. The application of sedimentary C_{org}/N ratios as source indicators of organic matter. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **145**, 1-16.
- Munsch C., Guiot N., Héas-Moisan K., Johansson I., Tronczyński J., 2006. Compared temporal trends of selected persistent organic contaminants (PCDD/Fs, PCBs, PBDEs) in marine mussels from the French Coasts. *Organohalogen Compounds* **68**, 2097-2100.
- Munsch C., Johansson I., Guiot N., Heas-Moisan K. and Tronczynski J., 2005. Retrospective monitoring of the contamination of marine mussels from the French Coasts by PCDD/Fs (1981-2004). *Organohalogen Compounds* **67**, 1243-1246.
- Munsch C., Tronczyński J., Héas-Moisan K., Guiot N. and Truquet I. 2005. Analyse de contaminants organique (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins. Éd. ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin, 44 p.
- Neff J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: source, fates and biological effects. *Applied Science Publishers LTD. (1979)* 262 p
- Neff J.M. 2002. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. *Elsevier. (2002)* 452 p.

- Nguyen T.H., Brown R.A. and Ball W.P. 2004. An evaluation of thermal resistance as measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. *Org. Geochem.* **35**, 217-234.
- Nichols M.M. 1989. Sediment accumulation rates and relative sea-levels rise in lagoons. *Mar. Geol.* **88**, 201-219.
- Pakdeesusuk. U, Lee C.M., Coates J.T. and Freedman D.L. 2005. Assessment of natural attenuation *via in situ* reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in sediments of the twelve mile creek arm of lake Hartwell, SC. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 945-952.
- Paszczka H. 2003 Konferencje Górnictwo węgla kamiennego w Polsce w 2003 roku oraz strategia funkcjonowania sektora w latach 2004-2010; présenté au International Mining Forum, <http://www.teberia.pl/news.php?id=1150>.
- Péna G. 1989. Sels nutritifs et micropolluants métalliques dans un écosystème lagunaire: l'étang de Thau. Thèse. Université de Montpellier II, France.
- Péna G. and Picot B. 1991. Métaux traces dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne: l'étang de Thau. *Oceanologica acta* **14**, 459-472.
- Pereira W.E., Hostetler F.D. and Rapp J.B. 1996. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California. *Mar. Environ. Res.* **41**, 299-314.
- Piérard C., Budzinski H. and Garrigues P. 1996. Grain-size distribution of polychlorinated in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2776-2783.
- Pignatello J.J and Xing B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1-11.
- Rabouille C., Amouroux D., Anschutz P., Jouanneau J.-M., Gilbert F., Cossa D. and Prevot F. 2007. Biogeochemical and contaminant cycling in sediments from a human-impacted coastal lagoon – Introduction and summary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 387-392.
- Radakovitch O. 1995. Etude du transport et du dépôt du matériel particulaire par le ^{210}Pb et le ^{210}Po . Application aux marges continentales du Golfe de Gascogne (NE Atlantique) et du Golfe du Lion (NW Méditerranée). Thèse de doctorat, Université de Perpignan, France.
- Radakovitch O., Charmasson S., Arnaud M. and Bouisset P. 1999. ^{210}Pb and caesium accumulation in the Rhône delta sediments. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **48**, 77-92.
- Raoux C., Bayona J.M., Miquel J.-C., Teyssie J.-L., Fowler S.W. and Albaigés J. 1999. Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **48**, 605-616.
- Rawn D.F.K., Lockhart W.L., Wilkinson P., Savoie D.A., Rosenberg G.B. and Muir D.C.G. 2001. Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: influence of local sources and watershed characteristics. *Sci. Total Environ.* **280**, 17-37.
- Reichenberg F. and Mayer P. 2006. Two complementary sides of bioavailability: accessibility and chemical activity of organic contaminants in sediments and soils. *Environ. Toxicol. Chem.* **25**, 1239-1245.
- RNO 1998.- Surveillance du milieu marin. Travaux du Réseau National d'Observation de qualité du milieu marin (RNO). Edition 1998. Ifremer et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

- Robbins J.A. 1978. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead. *In: The biogeochemistry of lead in the environment*. Nriagu editor. *Elsevier/North-Holland Biomedical Press (1978)* 285-393.
- Robbins J.A. and Eglinton D.N. 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 285-304.
- Robbins J.A., Krezoski J.R. and Mozley S.C. 1977. Radioactivity in sediments of the Great Lakes: Post-deposition redistribution by deposit-feeding organisms. *Earth planet. Sci. Lett.* **36**, 325-333.
- Rockne K.J., Shor L.M., Young L.Y., Taghon G.L. and Kosson D.S. 2002. distributed sequestration and release of PAHs in Weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2636-2644.
- Rose N.L. and Rippey B. 2002. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland. *Environ. Pollut.* **17**, 121-132.
- Rullkötter J. 2001. Geochemistry, Organic. *In: The encyclopedia of physical science and technology*. Meyers R.A. Editor. *Academic Press, San Diego (2001)* **Part 6**, 547-572.
- Saliot A. 2005. The Mediterranean Sea Hdb. Env. Chem. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005)* **part 5 K**, 89-149.
- Sander M. and Pignatello J.J. 2005. Characterization of charcoal adsorption sites for aromatic compounds: insights drawn from single-solute and bi-solute competitive experiments. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1606-1615.
- Sanders G., Jones K.C., Hamilton-Taylor J. and Dörr H. 1992. Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1815-1821.
- Schantz M.M., Koster B.J., Oakley L.M., Schiller S.B. and Wise S.A. 1995. Certification of polychlorinated biphenyl congeners and chlorinated pesticides in a whale blubber standard reference material. *Anal. Chem.* **65**, 901-910.
- Schmidt S., Jouanneau J.-M., Weber O., Lecroart P., Radakovitch O., Gilbert F. and Jézéquel D. 2007a. Sedimentary processes in the Thau lagoon (France): From seasonal to century time scales. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **72**, 534-542.
- Schmidt S., Gonzalez J.L., Lecroart P., Tronczynski J., Billy I., Jouanneau J.M. 2007b. Bioturbation at the water-sediment interface of the Thau Lagoon: impact of shellfish farming, *Aquat. living Resour.* **20**, 163-169.
- Schmidt S., Van Weering Tj.C.E. Reyss J.-L. and Van Beek P. 2002. Seasonal deposition and reworking at the sediment-water interface on the northwestern Iberian margin. *Prog. Oceanogr.* **52**, 331-348.
- Schneider A.R., Stapleton H.M., Cornwell J. and Baker J.E. 2001. Recent declines in PAH, PCB, and Toxaphene levels in the northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3809-3815.
- Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M. 2003. Environmental organic chemistry. *John Wiley & Sons, Inc. 2^d eds.(2003)* 1313 p.
- Short J.W., Sal D.M. and Gibeaut J.C. 1996. Nearshore transport of hydrocarbons and sediments after the Exxon Valdez oil spill. *Am. Fish. Soc. Symp.* **18**, 40-60.

- Sicre M.A., Marty J.C., Saliot A., Aparicio X., Grimalt J. and Albaigés J., 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. *Atmos. Environ.* **10**, 2247-2259.
- Simcik M.A., Eisenreich S.J., Golden K.A., Liu S.-P., Lipiatou E., Swackhamer D.L. and Long D.T. 1996. Atmospheric loading of polycyclic aromatic hydrocarbons to lake Michigan as recorded in the sediments. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3039-3046.
- Simoneit B.R.T. 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 463-476.
- Simoneit B.R.T and Mazurek M.A. 1982. Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.* **16**, 2139-2159.
- Smith C.R., Maybaum H.L., Baco A.R., Pope R.H., Carpenter S.D., Yager P.L., Macko S.A. and Deming J.W. 1998. Sediment community structure around a whale skeleton in the deep Northeast Pacific: Macrofaunal, microbial and bioturbation effects. *Deep-Sea Res. Part II Topical Stud. Oceanogr.* **45**, 335-364.
- Soclo H.H., Garrigues P.H. et Ewald M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments : case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* **40**, 387-396.
- Souchu P., Gasc A., Collos Y., Vaquer A., Tournier H., Bibent B. and Deslous-Paoli J.-M. 1998. Biogeochemical aspects of bottom anoxia in a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **164**, 135-146.
- Souchu P., Vaquer A., Collos Y., Lendrein S., Deslous-Paoli J.-M. and Bibent B. 2001. Influence of shellfish farming activities on the biogeochemical composition of the water column in Thau lagoon. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **218**, 141-152.
- Sporstøl S., Gjør N., Lichtenthaler R.G., Gustafsen K.O., Urdal K., Orelid F. and Skel J. 1983. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 282-286.
- Stranberg B., van Bavel B., Bergqvist P.A., Broman D., Ishaq R., Näf C., Pettersen H. and Rappe C. 1998. Occurrence, sedimentation, and spatial variations of organochlorine contaminants in settling particulate matter and sediments in the Northern part of the Baltic Sea. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 1754-1759.
- Tang, Y. J.; Carpenter, S.; Deming, J.; Krieger-Brockett, B. 2005. Controlled release of nitrate and sulfate to enhance anaerobic bioremediation of phenanthrene in marine sediments. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 3368-3373.
- Ten Hulscher T.E.M., Vrind B.A., Van Den Heuvel H., Van Der Velde L.E., Van Noort P.C.M., Beurskens J.E.M. and Govers H.A.J. 1999. Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 126-132.
- Tesi T., Miserocchi S., Goñi M.A. and Langone L. 2007. Source, transport and fate terrestrial organic carbon on the western Mediterranean Sea, Gulf of Lions, France. *Mar. Chem.* **105**, 101-117.
- Thorsen W.A., Cope W.G. and Shea D. 2004. Bioavailability of PAHs: effects of soot carbon and PAH source. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2029-2037.

- Tolosa I., Bayona J.M. and Albaigés J. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur/oxygen derivatives in northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2495-2503.
- Tolosa I., Bayona J.M. and Albaigés J. 1995. Spatial temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in Northwest Mediterranean sediments. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2519-2527.
- Tolosa I., Readman J.W., Fowler S.W., Villeneuve J.P., Dachs J., Bayona J.M. and Albaiges J. 1997. PCBs in the western Mediterranean. Temporal trends and mass balance assessment. *Deep-Sea Res. Part II Topical Stud. Oceanogr.* **44**, 907-928.
- Tremblay L., Kohl S.D., Rice J.A. and Gagné J.-P. 2004. Effect of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.* **96**, 21-34.
- Tronczyński J., Munsch C., Héas-Moisan K., Guiot N., Truquet I., Olivier N., Men S., and Furaut A. 2004. Contamination of Bay of Biscay by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) following the T/V « Erika » oil spill. *Aquat. Living Ressour.* **17**, 243-259.
- Tronczyński J., Munsch C., Héas-Moisan K., Guiot N. and Truquet I. 2005a. Analyse de contaminants organique (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins. Éd. ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin, 44 p.
- Tronczyński J., Munsch C., Héas-Moisan K., Guiot N. and Truquet I. 2005b. Analyse de contaminants organique (herbicides, PCB, OCP, HAP) dans les eaux estuariennes et marines côtières. Éd. ifremer, Méthodes d'analyse en milieu marin, 52 p.
- Tronczynski J., Munsch C. and Moisan K. 1999. Les contaminants organiques qui laissent des traces : Sources, Transport et Devenir. Programme scientifique Seine-Aval, Agence de l'eau Seine Normandie.
- Turekian K.K. and Bacon M.P. (2004). Geochronometry of Marine Deposits. In: The Oceans and Marine Geochemistry. Ederfield H. vol.editor. Treatise on Geochemistry. Holland H.D. and Turekian K.K. executive editors. *Elsevier-Pregramon, Oxford. 1st ed (2003)* **6**, 321-342
- Usenko S., Landers D.H., Appleby P.G. and Simonich S.L. 2007. Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to Rocky Mountain National Park. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 7235-7241.
- Van Metre P.C. and Mahler B.J. 2004. Contaminant trends in reservoir sediment cores as records of influent stream quality: *Environ. Sci. Technol.* **38**, 2978-2986.
- Van Metre P.C., Callender E. and Fuller C.C. 1997. Historical trends in organochlorine compounds in river basins identified using sediment cores from reservoirs. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2339-2344.
- Venkatesan M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments – a review. *Mar. Chem.* **25**, 1-27.
- Wakeham S.G., Schaffner C., Giger W., Boon J.J. and De Leeuw J. W. 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1141-1144.
- Wakeham S.G., Forrest J., Masiello C.A., Gélinas Y., Alexander C.R. and Leavitt P.R. 2004. Hydrocarbons in lake Washington sediments. A 25-year retrospective in an urban lake. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 431-439.

- Wakeham S.G., Schaffner C. and Giger W. 1980a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 403-413.
- Wakeham S.G., Schaffner C. and Giger W. 1980b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 415-429.
- Wang X.-C., Zhang Y.-X. and Chen R.F. 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston harbour, United States. *Mar. Pollut. Bull.* **42**, 1139-1149.
- Wania F. and Mackay D. 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 390A–396A.
- Warner K.A., Gilmour C.C. and Capone D.G. 2002. Reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenol and related microbial processes under limiting and non-limiting sulfate concentration in anaerobic mid-Chesapeake Bay sediments. *FMES Microbiol. Eco.* **40**, 159-165.
- Weber, Jr. W.J., McGinley P.M. and Katz L.E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1955-1962.
- Wong C.S., Sanders G., Engstrom D.R., Long D.T., Swackhamer D.L. and Eisenreich S.T. 1995. Accumulation, inventory, and diagenesis of chlorinated hydrocarbons in lake Ontario sediments. *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2661-2672.
- Xiao B., Yu Z., Huang W., Song J. and Peng P. 2004. Black carbon and kerogen in soils and sediments. 2. Their Roles in equilibrium sorption of less-polar organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5842-5852.
- Xing B. and Pignatello J.J. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 792-799.
- Xing B., Pignatello J.J. and Gigliotti B. 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 2432-2440.
- Yu Z., Huang W., Song J., Qian Y. and Peng P. 2006. Sorption of organic pollutants by marine sediments: Implication for the role of particulate organic matter. *Chemosphere* **65**, 2493-2501.
- Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., and Sylvestre S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Chem.* **33**, 489-515.
- Zennegg M., Kohler M., Hartmann P.C., Sturm M., Gujer E., Schmid P., Gerecke A.C., Heeb N.V., Kohler H.-P.E. and Giger W. 2007. The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. *Chemosphere* **67**, 1754-1761.
- Zimmerman J.R., Ghosh U., Millward R.N., Bridges T.S. and Luthy R.G. 2004. Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: physicochemical tests. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 5458-5464.

Annexe – Matériel et méthode

Les méthodes analytiques du Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques (LBCO Ifremer Centre de Nantes) ont été décrites dans une série de fascicules méthodologiques (Munschy *et al.*, 2005 ; Tronczyński *et al.*, 2005a et b). La présentation de grandes lignes de ces méthodes est reprise dans cette annexe, avec les compléments d'information concernant des opérations spécifiques menées lors de la présente étude.

1. Prélèvement des échantillons

1.1. Prélèvement des sédiments

Deux types de prélèvement ont été réalisés au cours de la thèse, des sédiments de surface (cf. chapitre 1) et des carottes sédimentaires (cf. chapitre 2 et chapitre 3). Les sédiments de surface ont été prélevés par des plongeurs à l'aide de tubes en téflon (Savillex®, USA) de 10 cm de diamètre et d'une longueur de 20 cm (Figure A. 1). Plusieurs prélèvements sont réalisés pour chaque station où chaque premier centimètre a été échantillonné à l'aide d'une spatule en métal.



Tubes en téflon

Carottier Gemax

Figure A. 1 : Tube en téflon de 10 cm de diamètre et d'une longueur de 20 cm pour les prélèvements des sédiments de surface et d'une longueur de 40 cm pour les prélèvements des carottes sédimentaire. Le carottier Gemax utilisé en 2005 pour le carottage de sédiments dans l'étang de Thau.

Pour les carottes sédimentaires deux méthodes de prélèvements ont été conduites correspondant respectivement aux campagnes de 2004 et de 2005 : i.) en 2004 des carottes ont été prélevées par des plongeurs à l'aide de tubes en téflon (Savillex®, USA) de 10 cm de diamètre et d'une longueur de 45 cm Figure 1. Les carottes ont été découpées en sections de 1 cm pour les 10 premiers centimètres, puis par section de 2 cm. Pour cela des rondelles en PVC de 1 cm de hauteur sont introduites par le bas du tube. Le sédiment est prélevé en utilisant de larges spatules métalliques préalablement nettoyées au

méthanol (Pestipur). ii.) Des carottes sédimentaires plus longues de 80 cm ont été prélevées à l'aide d'un carottier Gemax Figure 1. Le découpage fin en section de 1 cm a été réalisé pour les 10 premiers centimètres, ensuite en horizons de 2 cm jusqu'au fond de la carotte.

Les sédiments prélevés pour les analyses des contaminants organiques sont conservés dans un flacon en verre calciné, recouvert d'aluminium également calciné. Le pot est fermé et les sédiments sont congelés à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis lyophilisés. Ils sont ensuite tamisés à 2 mm. Sur le même échantillon des sédiments sont également déterminées la composition élémentaire de la matière organique (C,H,N,S) et la teneur en carbone suie. Par contre, un aliquote séparé de sédiment humide est prélevé dans un flacon plastique (conservé à $4\text{ }^{\circ}\text{C}$) pour la détermination du poids sec de sédiment. Un second aliquote est également prélevé dans un flacon plastique, congelé ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) puis lyophilisé pour l'analyse granulométrique.

Les mesures des radioéléments ^{210}Pb , ^{137}Cs , ^7Be et ^{234}Th ont été réalisées sur les sédiments des carottes sédimentaires par Dr. S. Schmidt de l'université Bordeaux I (UMR 5805 EPOC-OASU). Pour cela à chaque niveau un aliquote de sédiment est prélevé dans un sac plastique puis séché à l'étuve.

1.2. Prélèvement des matière en suspension (MES)

Le prélèvement est réalisé par pompage au moyen d'une pompe en téflon (ASTI, France) fonctionnant à l'air comprimé (cf. Tronczyński *et al.*, 2005b). Avant l'échantillonnage le système est rincé et équilibré avec l'eau de l'échantillon en pompant pendant une dizaine de minutes. Les récipients (jerrican en inox) sont rincés 3 fois avec l'échantillon. Notons que pendant toute la durée de l'opération le tuyau est maintenu éloigné de la coque du bateau. Les échantillons d'eau sont ensuite filtrés. Les MES sont récoltés sur des filtres GF/F de $0,7\text{ }\mu\text{m}$ de porosité nominale préalablement calcinés, puis congelées à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'analyse. La détermination de la concentration en MES est faite par gravimétrie après la filtration d'un volume d'eau précis, sur des filtres GF/F en fibre de verre pré-pesés, de 47 mm de diamètre et de porosité nominale $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Ces filtres préalablement calcinés ont été rincés à l'eau milli-Q-UV, (50-70 ml) sous très léger vide afin de diminuer le biais introduit par les éventuelles pertes de poids pouvant intervenir lors de la filtration de l'échantillon (perte de fibres). Les filtres sont ensuite séchés à l'étuve à $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis pesés (m_1 en g). La filtration des échantillons est effectuée sous un léger vide (de 0,3 à 0,6 bar) en utilisant un dispositif de filtration en verre de type Millipore. Après filtration le volume est mesuré précisément (V en L) puis le filtre est rincé à l'eau milli-Q-UV et congelé à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. les filtres avec les MES sont séchés à $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis pesés (m_2 en g). La concentration en MES (mg.L^{-1}) est donné par l'expression suivante :

$$MES = \frac{m_2 - m_1}{V}$$

2. Analyses des paramètres auxiliaires dans les sédiments

2.1. Analyse de la composition élémentaire de la matière organique, C, H, N, S

Le dosage du carbone organique est mené sur une faible quantité (25 à 50 mg) de l'échantillon de sédiment réservé à l'analyse des contaminants organiques (Tronczyński *et al.*, 2005a). Les échantillons sont séchés à l'étuve (60 °C) puis broyés en une très fine poudre dans un mortier afin d'assurer une plus grande homogénéité. Trois réplicats sont prélevés et pesés dans des capsules d'argent sur une microbalance électronique. Avant l'analyse du carbone organique, les échantillons de sédiment sont décarbonatés (carbonates et bicarbonates). La décarbonatation est réalisée en exposant les échantillons aux vapeurs d'acide chlorhydrique dans un dessiccateur sous vide pendant 1 à 2 heures à température ambiante. Après la décarbonatation, les échantillons sont séchés dans une étuve à 50 °C pendant 2 heures pour éliminer l'eau et les résidus d'acide. Les capsules d'argent sont ensuite fermées et transférées directement dans l'analyseur CHNS.

Cette analyse repose sur le principe de la combustion éclair à haute température (1800 °C) de la matière organique. Dans l'analyseur, les gaz primaires de combustion de la matière organique sont entraînés par l'hélium (gaz vecteur) et passent au travers des catalyseurs (oxydation/réduction) pour former à la sortie du four de combustion les gaz N₂, CO₂, H₂O et SO₂. Les gaz ainsi obtenus, sont alors séparés par une colonne de chromatographie (colonne Porapack PQS) maintenue à une température constante de 60°C et détectés par conductibilité thermique (catharomètre).

2.2. Analyse du carbone suie selon la méthode CTO-375

Sur les mêmes échantillons prévus pour l'analyse des contaminants organiques la teneur en carbone organique appartenant à la fraction suie a été déterminée selon la méthode chimio-thermique développée par Gustafsson *et al.* (1997 et 2001). Le principe de la méthode repose sur l'isolement de la matière organique issue des processus de combustion (la suie) de la matière organique totale. On procède alors à l'élimination par oxydation de la fraction de la matière organique dite « naturelle ». Ces analyses ont été menées par le laboratoire de référence de l'université de Suède. Le sédiment est séché à 60°C puis broyé finement (de l'ordre de la centaine de µm). En utilisant une microbalance électronique une quantité précise de sédiment (autour de 10 mg) est prélevée dans des capsules en argent (5 x 9 mm ; Mickro Kemi AB, Uppsala, Suède). 1 M HCl est directement introduit dans les capsules pour la décarbonatation des sédiments. L'oxydation thermique est réalisée dans un four tubulaire de 780 mm de long (modèle Labstar 1200T-75 : Entech AB, Ängelholm, Suède) à 375 ± 3°C, sous un flux d'air de 200 ml.min⁻¹ pendant 18h. Le carbone organique est ensuite analysé, l'appareil utilisé est un analyseur

CHN (Carlo Erba 1106 combustion catalytique haute température). La combustion a lieu à 1030°C. Pour un complément d'information se référer à la publication Gustafsson *et al.* (2001).

2.3. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique décrite ci-dessous est pratiquée suivant la norme NF ISO13320.1. Les mesures ont été réalisées par le laboratoire d'analyses de Brest Océan (Pôle Analytique des Eaux). Après homogénéisation manuelle d'un échantillon de sédiment (lyophilisé) et mise en suspension d'une quantité nécessaire à l'analyse dans de l'eau distillée, la mesure par diffraction laser de la granulométrie de 0 à 2000 µm s'effectue par voie humide, en présence d'ultrasons. Le tri granulométrique se fait en huit classes par tranche granulométrique < 2 µm, 2-10, 10-25, 25-63, 63-125, 125-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 µm. Les résultats sont exprimés en % volume/volume de chaque classe.

2.4. Teneur en eau des sédiments

Cette mesure est réalisée sur le sédiment, conservé dans un pilulier fermé à une température d'environ 4°C, le plus rapidement possible pour éviter les pertes par évaporation (Tronczyński *et al.*, 2005a). La détermination se fait par pesée d'un échantillon de sédiment humide et après séchage de cet échantillon. Une faible quantité de sédiment humide bien mélangé est prélevée et déposée dans une boîte de Pétri tarée, préalablement séchée à l'étuve (105 °C) et tarée (P_H). L'échantillon est ensuite pesé à nouveau (P_S). La teneur en eau (T_{eau}) est calculée par la différence des pesées et est exprimée en % :

$$T_{eau} = \frac{(P_H - P_S) \times 100}{P_H - T}$$

Où P_H est le poids de la boîte avec le sédiment humide, P_S le poids de la boîte avec le sédiment sec et T le poids de la boîte vide (exprimés en g).

2.5. Densité et porosité des sédiments

La détermination de la densité est menée sur des échantillons ayant été congelés (-20°C), lyophilisés puis tamisés à 2 mm (fraction totale). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un pycnomètre. La densité, δ_{sed} , ($g.cm^{-3}$) est déterminée par la relation :

$$\delta_{sed} = \frac{m_{sed}}{V_{sed}} \text{ avec } V_{sed} = \frac{m_{eau}^{in} - m_{eau}^{fin}}{\delta_{eau}}$$

Où m_{sed} est la masse de sédiment sec et V_{sed} le volume de sédiment dans le pycnomètre, m_{eau}^{in} est la masse d'eau (g) dans le pycnomètre, m_{eau}^{fin} est la masse d'eau dans le pycnomètre en présence du sédiment, δ_{eau} est la densité de l'eau ($g.cm^{-3}$) qui dépend de la température dont certaines valeurs de

références sont présentées dans le Tableau A. 1. La densité entre deux intervalles de température est déterminée en considérant que la variation entre les deux températures est linéaire.

Tableau A. 1: Valeur de la densité pour différentes températures de 20 à 26°C

Température °C	Densité de l'eau g.cm ⁻³
20	0,998234
22	0,997801
24	0,997327
25	0,997075

La porosité (Φ) d'un sédiment est la fraction volumique occupée par l'eau dans ce sédiment (de 0 à 1 sans unité). Elle se calcule par la formule suivante :

$$\phi = \frac{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{\rho_{eau}} + \frac{m_{sed}}{\rho_{sed}}} = \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{sed}}$$

où m_{eau} et m_{sed} sont respectivement la masse (g) d'eau et de sédiment, ρ_{eau} et ρ_{sed} sont la densité (g cm⁻³) respective de l'eau et du sédiment. Il apparaît que la porosité n'est pas déterminée directement car il est difficile de connaître le volume qu'occupent des particules solides sèches dans un échantillon de sédiment humide.

3. Analyse des contaminants organiques

Le schéma ci-dessous (Figure A. 2) présente les différentes étapes du protocole analytique. Les détails relatifs à chacune de ces étapes sont précisés dans les paragraphes suivants. Les analyses sont réalisées à partir de sédiment congelé (-20°C) puis lyophilisé et tamisé à 2 mm (fraction totale). Au début de l'analyse une détermination du poids sec de sédiments est réalisée afin de tenir compte de la reprise d'eau par le sédiment entre la lyophilisation et l'analyse.

Pour les MES seule la phase d'extraction est différente. Les contaminants sont alors extraits par ultrasons.

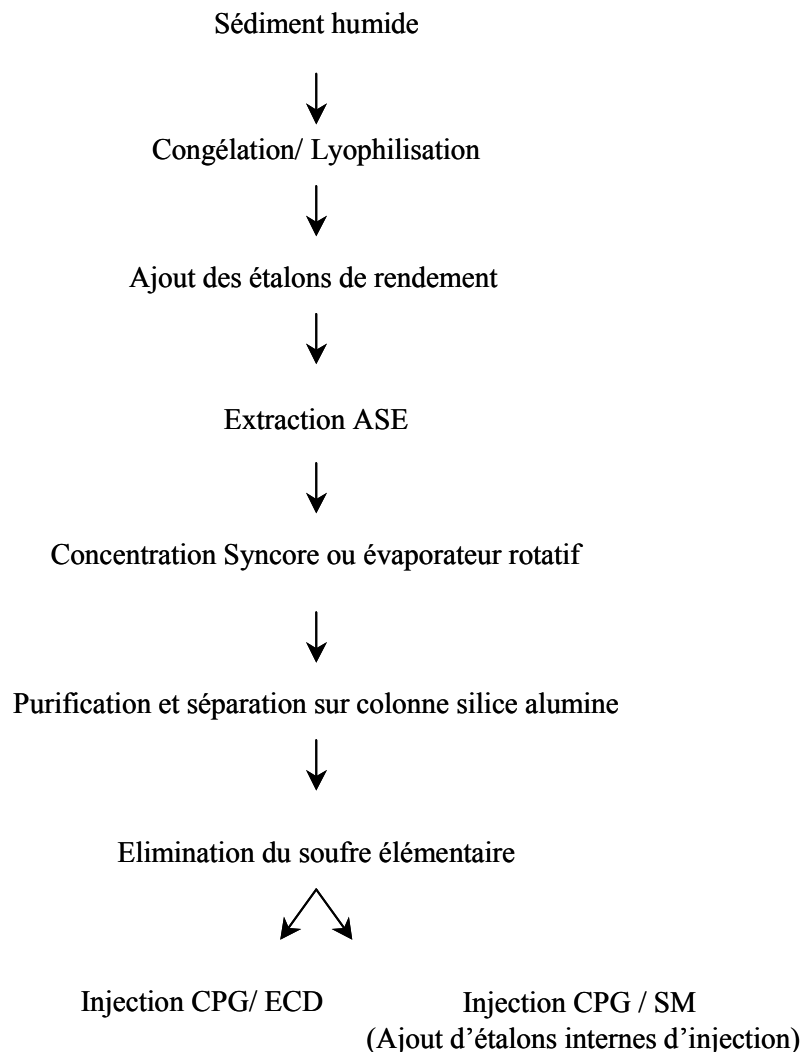


Figure A. 2 : Protocole analytique utilisé pour l'analyse des contaminants organiques dans les sédiments marins

3.1. Ajout d'étalons internes de rendement

Les étalons internes sont utilisés pour calculer les rendements de récupération et contrôler l'ensemble des manipulations. On accepte tout rendement supérieur à 50 %. Les résultats des concentrations en contaminants ne sont toutefois pas corrigés par rapport à ces rendements. Avant de choisir les composés utilisés, il faut s'assurer que ces composés sont résolus en chromatographie, et dans la mesure du possible, qu'ils ne co-éluent pas avec les composés présents dans les échantillons. Pour l'analyse des contaminants organochlorés par CPG-ECD, les étalons suivants sont utilisés dans notre laboratoire : CB30, CB198, CB209, TCN (tétrachloronaphtalène), p,p'-DDT-d₈, p,p'-DDD-d₈. Pour l'analyse des HAP par CPG-SM, on utilise les étalons de rendement suivants : phénanthrène-d₁₀, et benzo[e]pyrène-d₁₂. Les étalons internes sont préparés au laboratoire et conservés en solution dans des ampoules scellées. Après le dopage, les échantillons sont laissés au repos pendant une nuit avant de procéder à l'extraction.

3.2. Phase d'extraction

3.2.1. Cas des sédiments : Extraction accélérée par solvant (ASE)

Les extractions sont réalisées par extraction accélérée par solvant au moyen de l'extracteur automatique de Dionex ASE 200 ou ASE 300 (Tronczyński *et al.*, 2005a). Cette technique consiste à extraire les contaminants d'une matrice solide par un solvant organique porté à haute température et haute pression. Les cellules sont nettoyées par passage aux ultra-sons pendant 10 minutes deux fois à l'eau Milli-Q-UV puis une fois au méthanol (Pestipur). Après ce premier nettoyage, les cellules sont remplies de billes de verre et rincées selon la méthode suivante (Tableau A. 2):

Tableau A. 2 : Programmation de l'extracteur ASE pour le nettoyage des cellules

Solvant :	Méthanol / Dichlorométhane 50:50 v/v
Temps chauffage	5 minutes
Température	100°C
Pression	100 bars
Temps d'extraction	1 x 5 minutes
Volume de rinçage	50%
Temps de purge	100 secondes

Les quantités extraites d'échantillons varient de 10 à 40 grammes de sédiment sec. Les cellules sont préparées de la façon suivante : des filtres en fibre de verre et la poudre de verre sont préalablement

passés au four à 450°C pendant une nuit. Ces filtres en fibre de verre sont utilisés à chaque extrémité de la cellule, ils sont destinés à protéger le fritté et à empêcher le passage de particules des sédiments dans le circuit. Les conditions d'extraction des échantillons sont indiquées dans le Tableau A. 3.

Tableau A. 3 : Programmation de l'extracteur ASE pour le nettoyage des cellules

Solvant :	Dichlorométhane
Temps chauffage :	5 minutes
Température :	100°C
Pression :	138 bars
Temps d'extraction :	5 x 2 minutes pour chaque extraction
Volume de rinçage :	35 % pour chaque extraction
Temps de purge :	180 secondes

Pour chaque échantillon, deux extractions successives sont réalisées et les extraits sont récupérés dans deux tubes différents, puis regroupées avant la concentration au Syncore ou à l'évaporateur rotatif. Les rinçages (3 fois) au moment des transferts sont réalisés avec du dichlorométhane (DCM). Après l'évaporation au Syncore le résidu de l'extrait est placé sous un jet modéré d'azote et concentré. A cette étape le rinçage des parois du tube (au moins deux fois) se fait avec de l'iso-octane et l'extrait est alors concentré à environ 500 µl dans l'iso-octane.

3.2.2. Extraction par ultrasons des MES :

Les échantillons sont décongelés à température ambiante (8h) puis les étalons de rendement sont ajoutés directement sur le filtre contenant les MES. Après une attente d'une heure, une première extraction est réalisée. Les MES sont extraits directement dans les flacons de leur conservation en utilisant un bain à ultrason. Les extractions successives sont effectuées : une première au méthanol soumis aux ultrasons durant environ 25 min. et les deux suivantes avec un mélange 1/2 (v/v) méthanol/DCM. Ensuite, on procède dans l'ampoule à décanter, après l'ajout de 250 ml d'eau milli-Q-UV, à une extraction liquide/liquide effectuée 3 fois avec 100 ml de DCM. Le mélange est agité manuellement pendant 5 min, puis on laisse décanter. La phase organique est récupérée dans un flacon en verre calciné. A la fin de ces trois extractions 150 ml d'acétate d'éthyle, 2 spatules de Na₂SO₄ et 5 ml d'isooctane sont ajoutés. L'extrait est concentré à l'évaporateur rotatif sous vide. Après plusieurs rinçage au DCM puis à l'isooctane l'extrait est concentré à 500 µl.

3.3. Purification et séparation des extraits

3.3.1. Conditionnement de la silice et de l'alumine

La silice (100-200 mesh) et l'alumine (70-230 Mesh) sont chacune introduites dans un grand bûcher, et lavées avec un mélange de méthanol/dichlorométhane (50/50 en volume). Le surplus de solvant est enlevé avant de faire sécher la silice sous une hotte aspirante. Cette opération est recommencée deux fois. Lorsque le solvant est complètement évaporé la silice et l'alumine sont conservées dans des Erlenmeyer à col rodé. La silice est activée à 150°C à l'étuve, et l'alumine à 320°C dans un four à moufle, pendant une nuit. La silice et l'alumine sont désactivées par l'ajout de 5 % avec une erreur de - 0,01 à + 0,002 % (en masse) d'eau Milli-Q-UV, puis agitées mécaniquement pendant 2 heures. La silice et l'alumine sont stockées de façon hermétique pendant 24 heures avant utilisation (au maximum trois jours).

3.3.2. Préparation de la colonne de silice et alumine

Les colonnes en verre (dimensions 1 cm de diamètre x 30 cm de long) sont préalablement calcinées et les robinets téflon nettoyés aux ultrasons au méthanol Pestipur. On introduit de la laine de verre préalablement passée au four à 450°C, puis une spatule de Na₂SO₄. Les colonnes sont alors rincées une fois au méthanol puis deux fois à l'hexane.

Sans jamais laisser la colonne sécher le remplissage est réalisée de la façon suivante : i.) peser 7,002 ± 0,002 g de silice désactivée, les mélanger à l'hexane en agitant bien pour éliminer les bulles d'air ; remplir la colonne avec ce mélange tout en éluant le solvant et rincer les parois de la colonne à l'hexane pour récupérer les particules de silice sur les parois. ii.) ajouter 7,002 ± 0,002 g d'alumine de la même façon, rincer à l'hexane.

3.3.3. Chromatographie d'adsorption

L'échantillon concentré (environ 500 µl) est déposé en tête de colonne. L'éluion se fait à environ 1 goutte par seconde. Pour chaque série d'échantillons réalisée un essai de contrôle avec un mélange de solutions étalons est fait permettant de vérifier les rendements de récupération et le fractionnement pour le lot de silice et d'alumine utilisé.

Le fractionnement suivi est le suivant :

F1 : 36 ml hexane

F2 : 30 ml hexane / DCM (10%) + 20 ml hexane / DCM (25%)

La fraction F1 contient les composés suivants : PCB, HCB, heptachlore, TCN, aldrine, o,p'-DDT, p,p'-DDE, et une partie des HAP de plus faibles poids moléculaires. La fraction F2 contient les composés suivants : o,p'-DDT, o,p'-DDD, p,p'-DDD, p,p'-DDT, alpha-HCH, lindane, heptachloroépoxyde, endosulfan, et les HAP de plus hauts poids moléculaires.

3.4. Elimination du soufre élémentaire

Avant l'injection des extraits d'échantillons de sédiments en CPG, l'élimination du soufre élémentaire est nécessaire. Une quantité de cuivre est mise dans un bêcher propre. Il y est ajouté 50 ml d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré Suprapur 30 % et d'eau milli Q-UV (50-50 v/v). Le cuivre ainsi activé est rincé (tout en évitant l'exposition à l'air) à l'eau milli Q-UV jusqu'à revenir à pH neutre (environ 10 fois), puis trois fois à l'acétone afin d'éliminer l'eau, et enfin trois fois à l'iso-octane.

Le cuivre activé est ajouté dans les extraits fractionnés (F1 et F2) jusqu'à ce que le cuivre ajouté ne noircisse plus (en présence de soufre, le cuivre noircit). Après l'élimination du soufre chaque fraction est concentrée dans l'iso-octane sous jet d'azote jusqu'à un volume final de quelques centaines de micro-litres à la fin dans un flacon d'injection CPG. Les fractions F1 et F2 sont ensuite injectés en CPG/ECD (analyse des PCB et pesticides organochlorés), et en CPG/SM (analyse des HAP).

4. Analyse des PCB et des pesticides organochlorés

4.1. Conditions analytiques utilisées en CPG/ECD

Les échantillons sont analysés en CPG/ECD. Les échantillons sont injectés sur une colonne non polaire généralement de type DB5 (5%-phényl-méthylpolysiloxane), 60 m x 0.25 mm, 0.25 µm épaisseur de phase. Une seconde colonne de type HT8 (8%-phényl-polysiloxane-carborane) est utilisée pour la quantification des composés mal ou non résolus sur la colonne DB5. Les injections sont faites simultanément sur les deux colonnes au moyen d'un passeur d'échantillons automatisé. Les conditions chromatographiques utilisées sont données dans le Tableau A. 4.

Tableau A. 4 : Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse en CPG-ECD sur deux colonnes de polarité différente.

CPG - ECD	Paramètres opératoires
Chromatographe	
avec passeur d'échantillons à double injection simultanée	
Injecteur	Type Splitless
Volume injecté	1 (µl)
Vitesse d'injection	10 (µl/s)
Température d'injection	280°C (isotherme) pour DB5 250°C (isotherme) pour HT8
Détecteur	ECD
Température	300°C
Débit de gaz : Azote (make-up)	25-30 ml/min
Colonne capillaire silice fondue	
DB-5 (J&W)	
Phase	5 % phényl -95% méthyl-polysiloxane non polaire
Longueur	60 m
Diamètre interne	0,25 mm
Épaisseur du film	0,25 µm
Colonne capillaire silice fondue	
HT-8 (J&W)	
Phase	8%-phényl-polysiloxane-carborane faiblement polaire
Longueur	50 m
Diamètre interne	0,22 mm
Épaisseur du film	0,25 µm
Programmation du four	
Température initiale du four	100 °C pendant 1 minute
1 ^{ère} vitesse de programmation de la température	7 °C /min
1 ^{er} palier de température	180 °C
2 ^{ème} vitesse de programmation de la température	3 °C/min
2 ^{ème} palier - température finale, isotherme	280 °C pendant 25 minutes
Gaz vecteur	Hydrogène
Débit	1 ml/min

4.2. Identification des congénères

L'utilisation de deux colonnes chromatographiques de polarité différente est une méthode préconisée pour la quantification des composés organohalogénés par CPG/ECD. Elle est indispensable pour les analyses des PCB et des pesticides organochlorés par CPG-ECD, car de nombreux congénères montrent des co-élutions (Schantz *et al.*, 1995 ; Larsen, 1995). De plus, la confirmation des valeurs quantifiées sur deux colonnes permet de détecter la présence d'éventuels interférants.

Selon les échantillons analysés, l'une ou l'autre des colonnes sera choisie pour chaque congénère. Il revient à l'analyste de juger du choix de la colonne à retenir pour chaque composé. A titre indicatif, de façon générale pour les sédiments analysés dans le cadre du Réseau National d'Observation (RNO), on donne ci-dessous (Tableau A. 5) la colonne retenue pour la quantification de quelques contaminants organochlorés.

Tableau A. 5 : Choix des colonnes pour la quantification de contaminants organochlorés par CPG-ECD.

Contaminant	Colonne	Contaminant	Colonne
CB28	HT8	p,p'-DDE	DB5
CB52	HT8	p,p'-DDD	DB5
CB101	DB5	p,p'-DDT	HT8
CB118	DB5	Alpha-HCH	DB5
CB153	DB5	Lindane	DB5
CB105	HT8		
CB138*	HT8		
CB156	HT8		
CB180	DB5		

* Le CB138 est généralement quantifié sur une colonne de type DB5, malgré une co-élution connue avec les congénères CB163 et CB164, toutefois non majoritaires par rapport au CB138 dans les échantillons de l'environnement marin. La quantification sur colonne de type HT8 permet d'éliminer les problèmes de quantification liés à ces co-élutions.

4.3. Etalonnage et quantification

Les droites de calibration sont calculées à partir de 8 à 10 solutions étalons préparées dans l'iso-octane allant de 2 pg à 250 pg injectés. La linéarité du détecteur doit être déterminée sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage. Le détecteur ECD n'ayant pas toujours une réponse linéaire sur la totalité de l'étendue de la gamme de concentration, les calculs sont réalisés en utilisant la portion de droite correspondant pour chaque composé à la gamme de réponse linéaire.

4.4. Calcul des concentrations et expression des résultats

La concentration d'un contaminant donné dans un échantillon est calculée selon la relation :

$$C_A = \frac{(Q_{inj} \times V_{extr}) \times 1000}{m}$$

où C_A est la concentration du contaminant A dans l'échantillon, en ng.kg^{-1} p.s., Q_{inj} la quantité calculée à partir des droites de calibration du contaminant injecté dans 1 μl de l'extrait, en $\text{pg.}\mu\text{l}^{-1}$, V_{extr} le volume en μl de l'extrait à partir duquel l'injection de 1 μl est faite et m la masse sèche de l'échantillon analysé, en g.

5. Analyse des HAP, dérivés alkylés et hétérocycles soufrés

Les analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques et de leurs homologues alkylés et soufrés sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) à haute résolution (technique de séparation) couplée à un spectromètre de masse (SM) à basse résolution en mode d'ionisation électronique (IE, - technique de détection) (Tronczyński *et al.*, 2005 a,b). Le système de CPG-SM est interfacé avec une station informatique de pilotage, d'acquisition et de traitement des données. Cette technique est utilisée pour une identification et une détection sensible et quantitative des HAP. L'identification des composés est réalisée par l'acquisition des spectres de masses complets de composés en mode de courant ionique total (TIC – Total Ionic Current) ainsi que par vérification du temps de rétention chromatographique des composés étalons purs. La quantification est réalisée en mode de scrutation d'ions sélectionnés (SIM – Selected Ion Monitoring) par rapport à la réponse d'un composé perdeutééré ajouté à l'extrait de l'échantillon juste avant l'injection et utilisé en tant qu'étalon interne de quantification. La liste des composés individuels ou groupes de composés alkylés recherchés est présentée dans le Tableau A. 6. Les composés régulièrement déterminés dans les échantillons de sédiments marins sont les 20 HAP parents non-substitués, incluant les dits «16 HAP» de la liste EPA (Environmental Protection Agency), des HAP alkylés substitués : (mono-, di-, tri-, tetra-)méthyl-naphtalènes, (mono-, di-)méthyl-fluorènes, (mono-, di-, tri-)méthyl-phénanthrènes, (mono-, di-)méthyl-pyrènes, (mono-, di-)méthyl-chrysènes, ainsi que les composés hétérocycliques soufrés et leurs homologues alkylés : dibenzothiophène et (mono-, di-, tri-)méthyl dibenzothiophènes, benzonaphtothiophènes et mono-méthyl benzonaphtothiophènes.

Tableau A. 6 : Liste des HAP analysés par CPG-SM ; ion et étalon de quantification.

Nom des composés	Abréviation	Ion de quantification	Étalon de quantification
Naphtalène	N	128	Acénaphthène-d ₁₀
C1-naphthalènes	C1-N	142	Acénaphthène-d ₁₀
C2-naphthalènes	C2-N	156	Acénaphthène-d ₁₀
C3-naphthalènes	C3-N	170	Acénaphthène-d ₁₀
C4-naphthalènes	C4-N	184	Acénaphthène-d ₁₀
Fluorène	F	166	Fluorène-d ₁₀
C1-fluorènes	C1-F	180	Fluorène-d ₁₀
C2-fluorènes	C2-F	194	Fluorène-d ₁₀
Phénanthrène	Ph	178	Fluorène-d ₁₀
Anthracène	An	178	Fluorène-d ₁₀
C1-phénanthrènes/anthracènes	C1-Ph/An	192	Fluorène-d ₁₀
C2-phénanthrènes/anthracènes	C2- Ph/An	206	Fluorène-d ₁₀
C3-phénanthrènes/anthracènes	C3- Ph/An	220	Fluorène-d ₁₀
Fluoranthène	Fl	202	Pyrène-d ₁₀
Pyrène	Py	202	Pyrène-d ₁₀
Rétène	Rétène	219	Pyrène-d ₁₀
C1-pyrènes/fluoranthènes	C1-Fl/Py	216	Pyrène-d ₁₀
C2-pyrènes/fluoranthènes	C2- Fl/Py	230	Pyrène-d ₁₀
Benz[<i>a</i>]anthracène	BaAn	228	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Chrysène	Chr/ Triph	228	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Triphénylène		228	
C1-chrysènes	C1-Chr	242	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
C2-chrysènes	C2-Chr	256	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène	BbFl	252	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>j</i>]fluoranthène		250	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène	BkFl	252	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
C1- Benzofluoranthènes	C1-BFl	266	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>e</i>]pyrène	BePy	252	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>a</i>]pyrène	BaPy	252	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Pérylène	Pér	252	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène	IPy	276	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracène	DBA	278	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Benzo[<i>g,h,i</i>]pérylène	BPér	276	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Coronène	Coronène	300	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Somme des HAP 302	Σ302	302	Benz[<i>a</i>]anthracène-d ₁₂
Dibenzothiophène	DBT	184	Fluorène-d ₁₀
C1-dibenzothiophènes	C1-DBT	198	Fluorène-d ₁₀
C2-dibenzothiophènes	C2-DBT	212	Fluorène-d ₁₀
C3-dibenzothiophènes	C3-DBT	226	Fluorène-d ₁₀
Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,1- <i>d</i>]thiophène		234	Pyrène-d ₁₀
Benzo[<i>b</i>]naphtho[1,2- <i>d</i>]thiophène	BNT	234	Pyrène-d ₁₀
Benzo[<i>b</i>]naphtho[2,3- <i>d</i>]thiophène		234	Pyrène-d ₁₀
C1-benzonaphthothiophène	C1-BNT	248	Pyrène-d ₁₀

5.1. Conditions opératoires utilisées en CPG-SM

L'ensemble des conditions opératoires en CPG-SM utilisées est présenté dans le Tableau A. 7. L'ajustement de ces conditions opératoires en fonction des performances d'analyse est relativement fréquent.

Les paramètres concernant le spectromètre de masse sont présentés dans le Tableau A. 7. Le réglage et le calibrage précis et systématiques d'un spectromètre de masse (ajustement de la sensibilité, de la résolution et calibrage de la masse) sont nécessaires pour mener des analyses quantitatives des composés organiques. Dans notre pratique, le réglage est automatisé en utilisant l'étalon interne de perfluorotri-*n*-butylamine (PFTBA), l'unité informatique de contrôle du spectromètre de masse et le logiciel « Autotune ». Le réglage est mené sur des ions m/z 69, 219 et 502 de manière itérative par le logiciel, en ajustant les paramètres du spectromètre de masse jusqu'à la convergence des paramètres de spectre de masse de PFTBA avec la référence et avec les exigences spectrales recherchées (ex. l'abondance relative des ions et les ratios isotopiques). Pour les analyses des HAP, l'énergie d'ionisation électronique utilisée est de 70 eV (elle correspond à l'énergie communément utilisée pour l'acquisition des spectres de masse de références stockés dans les bibliothèques de spectres).

Les conditions de la chromatographie en phase gazeuse du système CPG-SM pour les analyses des HAP sont détaillées dans le Tableau A. 7. L'injection est effectuée en utilisant un passeur automatique (CTC Combi Pal). Deux techniques d'injection sont utilisées : en général, pour la majorité des échantillons, une injection de 1 μ l *via* une pré-colonne est effectuée à l'aide de l'injecteur de type « on-column » ; l'injecteur LVI (dit de grand volume « large volume injector ») est utilisé seulement pour des échantillons très faiblement contaminés. L'injecteur LVI permet une injection d'un volume important de l'échantillon en CPG capillaire, en augmentant ainsi la sensibilité de la méthode. Les paramètres d'injection LVI de l'injecteur Optic 2 (Atas GL) sont présentés dans le Tableau A. 7. Enfin, la séparation des HAP est effectuée sur une colonne capillaire apolaire (5 % phényl -95% méthyl-polysiloxane, DB-5MS) d'une longueur de 60 m.

Tableau A. 7 : Conditions opératoires pour l'analyse des HAP par CPG-SM

CPG - SM	Paramètres opératoires
Chromatographe Agilent 6890	Passeur d'échantillons Combi-Pal CTC
Injecteur 1	Type « On-column »
Volume injecté	1 (μl)
Vitesse d'injection	10 ($\mu\text{l s}^{-1}$)
Température d'injection	50°C (suit la température du four)
Injecteur 2 Optic 2 (Atas GL)	Type LVI grand volume splitless (1 min)
Volume injecté	20 (μl)
Vitesse d'injection	25 ($\mu\text{l s}^{-1}$)
Température d'injection	55°C (programmable 16°C min ⁻¹ à 300°C)
Temps de transfert	3,55 min
Pression de purge	7 psi
Pression initiale / pression de transfert	5 psi / 36 psi
Colonne capillaire silice fondue : DB-5 MS	
Phase	5 % phényl -95% méthyl-polysiloxane
Longueur	60 m
Diamètre interne	0,25 mm
Epaisseur du film	0,25 μm
Pré-colonne de rétention	oui (en silice fondue 1m, 0,53 mm diamètre interne)
Gaz vecteur	Hélium
Vitesse linéaire	24 cm s ⁻¹
Débit (avec le contrôle électronique du débit)	0,8 ml min ⁻¹
Contrôle électronique de pression	oui
Programmation du four	
Température initiale du four	50 °C pendant 1 minute
1 ^{ière} vitesse de programmation	15 °C min ⁻¹
1 ^{er} palier de température	100 °C
2 ^{ème} vitesse de programmation	4 °C min ⁻¹
2 ^{ème} palier - température finale, isotherme	300 °C pendant 20 minutes
Spectromètre de masse Agilent 5973N : Quadropole	
Ionisation électronique	70 eV
Gamme complète de masses	40 à 400 AMU
Température d'interface	280°C
Température de la source	230°C
Température du détecteur	100°C

5.2. Identification des composés – enregistrement des spectres complets (TIC)

L'identification des HAP non-substitués est réalisée par l'acquisition du courant ionique total (TIC) et des spectres de masses complets, ainsi que par comparaison avec les temps de rétention chromatographiques déterminés pour les étalons des composés purs.

5.3. Etalonnage et quantification en CPG-SM en mode SIM

L'étalonnage et la quantification des HAP en CPG-SM sont effectués en mode SIM. Cette technique consiste en l'enregistrement du courant ionique des ions sélectionnés c'est-à-dire des ions les plus intenses et/ou les plus caractéristiques d'un fragment et/ou de l'ion moléculaire d'un composé déterminé. Ce mode permet d'obtenir une sensibilité élevée du fait de l'augmentation du nombre de balayages de chaque ion sélectionné et en raison de l'importante diminution du bruit de fond. Les paramètres opératoires essentiels de l'acquisition en mode SIM sont rassemblés dans le Tableau A. 8. La détection des ions se fait par groupe d'ions dans une fenêtre de temps de rétention des composés recherchés. En général, le nombre d'ions ne devrait pas dépasser 20 ions. Le temps de balayage (« dwell time ») de chaque ion est un paramètre critique. Il doit être le même pour chaque ion dans le groupe (pour conserver les ratios des ions) ; de plus, pour l'analyse en CPG-SM (en colonne capillaire) il ne devrait pas être inférieur à 20 ms et la somme des temps de balayage dans chaque groupe ne devrait pas dépasser 500 ms. Ces conditions sont largement respectées dans notre protocole avec un découpage en 13 groupes d'ions.

Cependant la réponse du détecteur spectromètre de masse peut varier dans le temps. La méthode d'étalonnage interne en continu permet une meilleure reproductibilité de la détermination. L'étalonnage interne est mené par ajout d'une même quantité connue de quatre composés perdeutérés (acénaphthène- d_{10} , fluorène- d_{10} , pyrène- d_{10} , benz[*a*]anthracène- d_{12}) dans toute la gamme des solutions d'étalons. Cet ajout est aussi fait pour chaque échantillon analysé. L'étalonnage continu consiste en une séquence d'injections alternant étalons et échantillons (2 niveaux d'étalons entre chaque séquence de 4 échantillons). Ainsi, la linéarité de la réponse est déterminée pour chaque séquence d'analyse et sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage (entre 0,01 ng/ μ l à 12 ng/ μ l). La linéarité de la calibration est vérifiée en continu en utilisant 10 points dans la courbe d'étalonnage établie entre le ratio des réponses (A_x/A_i où A_x est la réponse obtenue pour le composé quantifié et A_i la réponse obtenue pour l'étalon interne de référence) et le ratio des concentrations (C_x/C_i où C_x est la concentration du quantifié et C_i la concentration de l'étalon interne de référence).

Tableau A. 8 : Paramètres opératoires sélectionnés pour l'acquisition SIM ; sont présentés les 13 groupes d'ions et les fenêtres de temps de rétention pour chaque groupe ; les temps de balayage « dwell time » sont donnés pour chaque ion individuel.

Groupe	Temps de rétention	Temps de balayage	Ions dans le groupe						
N°	(min)	(ms)	(AMU)						
1	8,00	100	128	136	142				
2	21,00	100	152	156	160				
3	23,70	100	154	164	168	170			
4	26,80	80	166	176	180	182	184		
5	31,60	80	178	184	188	194	196	198	
6	35,30	100	192	198					
7	36,60	100	206	212					
8	39,40	80	202	206	212	216	220	226	
9	44,65	100	216	219	220				
10	45,30	100	226	228	230	234	240		
11	48,58	90	242	248					
12	52,00	100	252	256	264	266			
13	65,00	100	266	276	278	288	300	302	

Le modèle de régression linéaire est utilisé pour l'établissement des courbes d'étalonnage et le forçage par zéro est appliqué seulement pour les faibles concentrations d'étalonnage. Dans ce cas, le facteur de réponse est défini par l'équation suivante :

$$RF = -\frac{A_x \times C_i}{A_i \times C_x}$$

où A_x est la réponse (surface) de l'ion du composé cible (dans la solution d'étalon), A_i la réponse (surface) de l'ion du composé perdeutééré étalon (dans la solution d'étalon), C_x la concentration du composé cible (dans la solution d'étalon) et C_i la concentration du composé perdeutééré étalon (dans la solution d'étalon).

La vérification de la variation du facteur de réponse permet l'identification de l'évolution de l'appareillage et le maintien de la qualité de l'étalonnage. La quantification des composés recherchés dans les échantillons est relative aux courbes d'étalonnage ainsi établies.

5.4. Calcul des concentrations et expression des résultats

La teneur d'un composé cible dans l'échantillon est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_A = \frac{C_e \times V_e}{m}$$

Où C_A est la concentration du composé en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s., C_e est la concentration du composé cible dans l'extrait calculée à partir de la droite d'étalonnage (en $\mu\text{g.ml}^{-1}$), V_e le volume final de l'extrait (en ml), m la masse de l'échantillon (kg p.s.).

Le cas échéant, la concentration ainsi obtenue peut être corrigée en soustrayant le blanc de la méthode (pour la majorité des HAP, le blanc n'est pas détectable). La quantification est sans ambiguïté pour les HAP individuels identifiés par des étalons et bien séparés dans les conditions chromatographiques utilisées. Pour d'autres composés, trois cas se présentent : (i) les composés séparés seulement dans de très bonnes conditions chromatographiques (ex. cas du chrysène et du triphénylène, leur séparation peut diminuer au cours d'une séquence d'analyses), (ii) les composés non-séparés dans les conditions chromatographiques et de spectrométrie de masse utilisées (ex. benzo[*b*]fluoranthène et benzo[*j*]fluoranthène), (iii) les composés non-séparés et dont l'identification est effectuée principalement par la détermination de leurs poids moléculaires (c'est le cas de nombreux homologues alkylés). Dans la pratique, pour les composés insuffisamment séparés et pour lesquels on dispose d'étalons purs, la quantification est effectuée en faisant la somme des réponses des ions de ces composés. Ce sera le cas des chrysène et triphénylène, benzo[*b*]fluoranthène et benzo[*j*]fluoranthène, pour lesquels les concentrations sont communiquées par la somme des deux composés.

Les résultats de la quantification des homologues alkylés sont généralement communiqués en tant que sommes de ces composés (ex. C1-naphtalènes indique la somme de mono méthyl-naphtalènes). Cette quantification dépend non seulement du choix de l'étalon de quantification, mais aussi de la méthode d'intégration des pics chromatographiques.