



HAL
open science

Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes controlant leur mobilité

Erwan Tessier

► **To cite this version:**

Erwan Tessier. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes controlant leur mobilité. Autre. Université de Toulon, 2012. Français. NNT: 2012TOUL0003 . tel-01124043

HAL Id: tel-01124043

<https://theses.hal.science/tel-01124043>

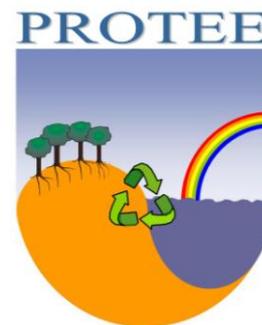
Submitted on 6 Mar 2015

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.



**Université du Sud
Toulon Var**



THESE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU SUD TOULON VAR

Discipline : Chimie de l'Environnement

**DIAGNOSTIC DE LA CONTAMINATION
SEDIMENTAIRE PAR LES
METAUX/METALLOÏDES DANS LA RADE DE
TOULON ET MECANISMES CONTROLANT
LEUR MOBILITE**

Présentée et soutenue publiquement le 15 mai 2012 par :

Erwan TESSIER

Membres du jury :

G. Billon	Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille	Rapporteur
J. Schäfer	Professeur, Université Bordeaux1	Rapporteur
D. Cossa	Directeur de recherche (HDR), Ifremer	Examineur
N. Marmier	Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis	Examineur
O. Radakovitch	Maître de Conférences (HDR), Aix-Marseille Université	Examineur
C. Garnier	Maître de Conférences (HDR), Université du Sud Toulon Var	Co-directeur
V. Lenoble	Maître de Conférences, Université du Sud Toulon Var	Co-encadrante
S. Mounier	Maître de Conférences (HDR), Université du Sud Toulon Var	Directeur
J.-U. Mullot	Pharmacien en Chef - Docteur, LASSEM-Toulon	Invité

Titre: Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité.

L'étude réalisée porte sur l'évaluation du niveau de contamination par les éléments traces métalliques (ETM) des sédiments de la rade de Toulon, une rade semi-fermée soumise à un fort impact anthropique. Le prélèvement de carottes d'interface en 52 points répartis sur l'intégralité de la Rade a permis d'établir une cartographie précise des caractéristiques sédimentaires et des teneurs en métaux/métalloïdes. Les résultats obtenus sur les sédiments de surface ont montré l'état de contamination significatif de la rade (en particulier en Cu, Hg, Pb, et Zn), notamment dans les zones les plus enclavées de la petite rade, où les teneurs peuvent dépasser de plusieurs ordres de grandeur les limites définies par la législation en vue d'opérations de dragage. La distribution de la contamination observée a clairement indiqué un export de la petite vers la grande rade (normalement moins exposée), probablement gouverné par des processus hydrodynamiques responsables de la remise en suspension du sédiment contaminé. Les profils sédimentaires de carottes d'interface prélevées dans des zones de contamination contrastée ont révélé la présence systématique de pics de contamination dans les 20 premiers cm. Compte tenu des taux de sédimentation déterminés, ceci démontrerait que la rade a été soumise à un épisode de multi-contaminations majeur, probablement lié aux conséquences de la 2nde guerre mondiale. L'analyse des eaux interstitielles et surnageantes (paramètres physico-chimiques, majeurs, traceurs diagénétiques et ETM) de ces carottes d'interface a permis d'étudier la mobilité des ETM dans le sédiment. Les profils obtenus apparaissent essentiellement contrôlés par des mécanismes diagénétiques et démontrent le rôle exercé par les principales phases porteuses présentes dans le sédiment (oxy-hydroxydes de Fe et de Mn, sulfures) sur la mobilité des ETM. La modélisation de ces profils a permis d'évaluer les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment, afin de déterminer l'action du sédiment, en tant que puits ou source de contamination pour la colonne d'eau. Les flux diffusifs sortant calculés apparaissent relativement faibles en comparaison des teneurs totales mesurées dans le sédiment, démontrant que la majorité des ETM est fortement immobilisée dans le sédiment. Enfin, ce travail a été complété par des expériences de remise en suspension en laboratoire et sur le terrain, visant à simuler différents scénarios possibles (tempête, trafic maritime, dragage). Dans les conditions étudiées, si pour certains ETM la remobilisation en solution est faible (ex. As, Hg), elle peut au contraire être très significative pour d'autres (ex. Cd, Cu, Pb) conduisant à une contamination non-négligeable de la colonne d'eau.

Mots clés : Contamination sédimentaire, Eléments traces métalliques, Rade de Toulon, Diagenèse précoce, Mobilité, Flux diffusifs, Remise en suspension.

Title: Diagnostic of the metals/metalloids contamination in the Toulon bay sediments and mechanisms controlling their mobility.

This study deals with the assessment of sediment contamination levels by trace metals in the Toulon bay, a semi-closed Mediterranean area submitted to heavy anthropogenic inputs. The sampling of interface cores in 52 points located in the whole bay allowed establishing a precise mapping of the sedimentary characteristics and the metals/metalloids contents. The obtained results from the surface sediments revealed a significant contamination of the bay (especially for Cu, Hg, Pb and Zn), mainly in the most enclosed parts of the small bay. There, the levels may exceed by several orders of magnitude the limits concerning dredging operations defined by the French legislation. The observed contamination distribution clearly indicated an export from the small to the large bay (normally less exposed) probably governed by hydrodynamic processes, responsible for the contaminated sediment resuspension. The sedimentary profiles of interface cores sampled in contrasted contamination areas revealed the presence of systematic contamination peaks in the first 20 cm. Taking into account the calculated sedimentation rate, this would demonstrate that the Toulon bay was submitted to a strong multi-contamination, probably linked to the 2nd world war. The analysis of interstitial waters (physico-chemical parameters, major, trace metals, and diagenetic tracers) allowed studying trace metals mobility. The obtained profiles appeared mainly controlled by diagenetic mechanisms and showed the major role of the main carrier phases present in the sediments (oxy-hydroxides of Fe and Mn, sulphides). The modeling of these profiles led to the determination of the diffusive fluxes at the sediment/water interface, and so, to the action of the sediment as a sink or a source of contamination for the water column. The calculated outgoing diffusive fluxes appeared relatively low in comparison to the total contents measured in the sediment, proving that the main part of the studied trace metals remains in the sediment. Finally, resuspension experiments in lab and on field were performed with the aim to simulate different possible scenarios (storm, nautical traffic, dredging). Under the studied conditions, the remobilization can be low for some trace metals (e.g. As, Hg), but it may contrariwise be quite important for others (e.g. Cd, Cu, Pb) leading to a non-negligible contamination of the water column.

Keywords: Sediment contamination, Trace metals, Toulon bay, Early diagenesis, Mobility, Diffusive fluxes, Resuspension.

Pendant la rédaction de ce manuscrit j'ai imaginé maintes et maintes fois ce que je voulais dire pour remercier toutes les personnes (nombreuses) qui ont contribué à la réussite de ce projet. Evidemment maintenant que c'est le moment, je ne sais plus par où commencer...

En premier lieu, je remercie les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie également les membres de mon comité de suivi qui, par leurs remarques et propositions ont su faire évoluer ce travail.

Cette thèse a pris naissance au LASEM de Toulon, Madame Cordat, commandante de ce laboratoire, a initié le projet CARTOCHIM à la suite de mon stage de M2 qui portait déjà sur le dosage des ETM dans les sédiments de la rade, et en prévision du futur dragage du port militaire. Durant ce stage mes tuteurs étaient Georges Tua et David François. Mes premiers remerciements leurs sont donc destinés, pour m'avoir soutenu dès le début, puis pour avoir œuvré au lancement de cette thèse. Je les remercie également pour leurs participations aux opérations de prélèvements et de découpe des carottes. Je remercie de la même façon, le docteur-pharmacien en chef Jean-Ulrich Mullot qui a, dès son arrivée au LASEM, participé activement au bon déroulement des opérations, merci aussi pour les références biblio envoyées à toutes heures du jour et de la nuit, 7 jours/7, et pour ses encouragements. Je n'oublie pas non plus Claudine Roux pour les laissez-passer et tous les justificatifs demandés pour accéder à l'arsenal, bien souvent au dernier moment... merci pour ton accueil toujours sympathique. Plus généralement, je remercie tout le personnel du LASEM de Toulon pour leur soutien et leur participation.

Cette thèse a bénéficié de la logistique de la Marine Nationale, tant au niveau des moyens à la mer que des différents personnels. Je souhaite donc exprimer mes remerciements aux différents équipages rencontrés à bord du Chevreuil, du Beautemps-Beaupré, du PGA, ..., merci aux personnels du SHOM de Brest et de Toulon (David Giraudeau), et merci aussi à tous les plongeurs du GSSM. Cela a vraiment été un plaisir de travailler dans d'aussi bonnes conditions, avec des personnes très professionnelles, toujours enthousiastes et motivées par l'enjeu de l'étude.

Je remercie également le service environnement de TPM (en particulier mon compatriote Guirec Queffeulou), Patrick Philip (conseil scientifique du Contrat de Baie), le CG83, l'Agence de l'Eau (AERMC) et la région PACA, pour les financements octroyés et toutes les démarches administratives.

Une fois que les échantillons sont prélevés, ils restent encore toute une batterie d'analyses à réaliser, pour cela plusieurs laboratoires m'ont accueilli et m'ont permis d'utiliser ou de disposer de leurs appareils. Je remercie donc Daniel Cossa (IFREMER de la Seyne-sur-mer) pour m'avoir laissé « jouer » avec l'analyseur de mercure, « 10 échantillons, un blanc » euh pour moi ça a plutôt été : 1 échantillon, 10 blancs, ... Je le remercie aussi pour les analyses de méthylmercure et pour les discussions échangées à l'IFREMER, au labo, ou lors de congrès (dont celui mémorable de Venise !!). Je remercie Hervé Thébaud, Mireille Arnaud, Céline Duffa et Cédric Marion (IRSN de la Seyne-sur-mer) pour le granulomètre LASER et pour la détermination des taux de sédimentation. Merci pour votre accueil et votre sympathie. Un grand merci à Hans-Rudy Pfeifer, Jean-Claude Lavanchy et Morgane Tournier (CAM, UNIL) pour les bons moments passés à Lausanne et pour les analyses FRX. Désolé pour les répétitions du mot merci, mais Merci à Dario Omanović, Neven Cukrov et Ivenka Pižeta (RBI Zagreb) pour les analyses ICP, mais avant tout pour l'accueil à Zagreb et à Martinska, où, malgré un froid glacial et le chauffage cassé, on a su se réchauffer (en travaillant bien sûr, pas à cause d'une boisson locale à base de prunes !). Comment remercier aussi Oyvind Mikkelsen (NTNU, Trondheim) qui nous a invité pour une mission prélèvements en bateau le long des fjords norvégiens...quel souvenir !!

Et maintenant PROTEE. Il est important quand on commence une thèse d'être encadré et de se sentir bien dans son laboratoire (qui va progressivement devenir une deuxième maison, voire une résidence principale). Je ne pouvais pas mieux tomber ! Je remercie donc chaleureusement le directeur Yves Lucas pour son accueil et sa sympathie. Ensuite le co-directeur, qui est aussi mon directeur de thèse, Stéphane Mounier. La formation que j'ai reçu avec toi, toute en subtilité, m'a énormément apporté, d'un point de vue scientifique bien sûr, mais surtout d'un point de vue humain. Merci pour toutes ces discussions philosophiques et surtout politiques (on s'en rappellera de la grève qui a été plus longue que mai 68 !!). Merci aussi de m'avoir inscrit soit disant par inadvertance pour le monitorat, ces expériences d'enseignements m'ont vraiment enrichi. J'en profite pour remercier Sophie, la femme du chef, qui m'a déboîté l'épaule le jour ou j'ai essayé de me remettre au sport, mais avant tout pour sa gentillesse. Au tour de Cédric Garnier, mon co-directeur, merci Cédric de m'avoir initié au monde de la recherche, ta rigueur et ton expertise m'ont fait continuellement progresser, tu m'as poussé à toujours faire plus, faire mieux, à refaire quand cela n'allait pas, et je dois le reconnaître tu as souvent eu raison. Je te remercie aussi pour tous les moments forts passés ensemble, que ce soit pendant les prélèvements, les découpes, les congrès, les voyages en Croatie et en Norvège. Merci pour tes corrections pendant la rédaction du manuscrit et désolé de ne pas t'avoir laissé beaucoup de temps (c'était calculé !!). Je remercie également ma co-encadrante Véronique Lenoble pour son soutien, sa bonne humeur, ses nombreuses corrections en anglais et en français (promis j'arrête les virgules), et son aide précieuse à la fin sur la partie biblio. J'en profite aussi pour remercier ses parents qui m'ont hébergé chez eux à Bordeaux. Un autre personnage qui a eu de l'importance, Gaël Durrieu, merci pour ton aide et ton amitié durant ces 4 années, tu as été avec moi pendant toutes les étapes que se soit sur le terrain ou au labo, en un mot comme en cent : merci loulou. Pour finir avec les permanents, je ne peux que remercier Nathalie Patel pour sa gentillesse et ses blagues (coquines), Christophe Le Poupon pour son aide avec la chromato ionique et les filtrations, Patricia Merdy (ma nouvelle co-bureautière) et Christian Martino pour nos discussions et la journée exténuante à Porquerolles.

Je remercie aussi tous les stagiaires qui ont travaillé avec moi : Patrick Paga, Nicolas Ferretto, Léo Démoulin, Huy Dang, Justine Baldovini et Mary Joubier.

Evidemment, je remercie tous mes copains thésards qui ont par leur présence rendu ces années de travail agréables. Je remercie donc Nicolas Penez, mon colocataire avec qui j'ai vraiment passé de bons moments (toujours présent pour discuter ou pour faire la fête) ; Yannick Viano (le seul supporter du FC Nice) ; Huiyu Zhao (ma gentille collègue de bureau) ; Nicole Jackish (on va à la plage ??) ; Marion Peirache ; Yoann Louis ; Romain Achard ; Hanane Haysoun ; et bien sur le petit dernier, le normand terrible Benjamin Oursel (merci pour ton canapé, pour ton calva qui brûle, et pour ton soutien sans faille).

Je remercie aussi Marc Francius, Damien Sous, Sébastien Personnic et Emilie Devriendt, qui de par leur amitié m'ont montré le chemin pendant ces belles années.

Il me reste l'essentiel, je remercie mes parents Yves et Mado et mes sœurs Cécile et Caroline, qui m'ont toujours soutenu même quand je ne savais pas trop où j'allais. Je leur dédie ce travail, et promis maintenant j'essaye d'en trouver un vrai.

Je remercie également belle-maman Claire, qui m'a accepté dans la famille et qui n'a dès lors cessé de m'encourager.

Enfin je remercie celle qui illumine ma vie, ma chérie Alix, qui m'a supporté (dans tous les sens du terme) depuis le début, en particulier dans les moments délicats de la rédaction, merci pour tes encouragements quotidiens, tout simplement merci d'être là.

SOMMAIRE

RESUME	2
REMERCIEMENTS	4
SOMMAIRE	6
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	13
INTRODUCTION	15
CHAPITRE I: GENERALITES	18
I-1) Notion d'Elément Trace Métallique (ETM)	20
I-2) Cycle des ETM dans la colonne d'eau	20
I-3) Compartiment sédimentaire	22
I-3.1 Diagenèse et diagenèse précoce	23
I-3.2 Importance de l'interface eau-sédiment (IES)	25
I-3.3 Minéralisation de la matière organique (MO)	25
I-3.3a. Respiration aérobie	27
I-3.3b. Dénitrification	27
I-3.3c. Réduction des oxy-hydroxydes de Mn et de Fe	28
I-3.3d. Réduction des sulfates	28
I-3.3e. Méthanogénèse	28
I-3.4 Liens avec la mobilité des ETM	31
I-4) Site de l'étude : la Rade de Toulon	33
I-4.1 Caractéristiques	33
I-4.2 Historique	36
I-4.3 Contexte socio-économique actuel	37
I-4.4 Contrat de Baie (CdB)	39
CHAPITRE II: MATÉRIELS ET MÉTHODES	41
II-1) Echantillonnage	42
II-1.1 Prélèvements des carottes sédimentaires	42
II-1.2 Traitements des carottes sédimentaires	46
II-1.2a. Carottes Interface classiques (tranches 0-5 cm et 5-10 cm)	46
II-1.2b. Carottes Interface Haute Résolution (tranches de 2cm)	47
II-1.2c. Carottes Kullenberg (tranches de 10 – 20 – 50 cm)	48
II-2) Analyses des échantillons	51
II-2.1 Paramètres physico-chimiques	51
II-2.2 Caractérisation de la fraction solide	52
II-2.2a. Granulométrie	52
II-2.2b. Analyse du Carbone Organique Total (COT)	53
II-2.2c. Analyse des composés majeurs par FRX	53
II-2.2d. Analyse des teneurs en mercure et méthylmercure	54
II-2.2e. Taux de sédimentation	55
II-2.2f. Minéralisations du sédiment	56
II-2.3 Caractérisation des eaux surnageantes et interstitielles	63
II-2.3a. Analyse du Carbone Organique Dissous (COD)	63
II-2.3b. Analyse des majeurs par chromatographie ionique	64
II-2.3c. Analyse des éléments traces métalliques par HR-ICP-MS	65

II-3) Expériences de remise en suspension du sédiment	66
II-3.1 Remobilisation simulée au laboratoire	66
II-3.2 Remobilisation <i>in situ</i>	67
II-3.3 Analyses réalisées	67
II.3.3a. Détermination des teneurs dissoutes en Cd, Cu, et Pb	68
II.3.3b. Détermination des teneurs dissoutes en As	68
II.3.3c. Détermination des teneurs dissoutes en mercure et méthylmercure	69
II-4) Analyse statistique des données : ACP	69
CHAPITRE III : DIAGNOSTIC DE LA CONTAMINATION SÉDIMENTAIRE DE LA RADE DE TOULON	71
III-1) Caractéristiques du sédiment	74
III-1.1 Analyse granulométrique	74
III-1.1a. Granulométrie du sédiment de surface (0-5 et 5-10 cm)	74
III-1.1b. Granulométrie de la colonne sédimentaire	76
III-1.2 Carbone Organique et Inorganique Total (COT et CIT)	76
III-1.2a. Surface	76
III-1.2b. Profondeur	78
III-1.3 Composition en éléments majeurs : surface et profils sédimentaires	78
III-1.4 Taux de sédimentation	80
III-2) Éléments Traces Métalliques (ETM)	82
III-2.1 Sédiment de surface	82
III-2.1a. Distributions des ETM	82
III-2.1b. Facteurs d'enrichissement (EF) et indices de géoaccumulation (I _{géo}) du sédiment de surface.	91
III-2.1c. Analyses statistiques des données de surface	95
III-2.2 Profils sédimentaires des ETM (concentrations, EF et I _{géo})	98
III-3) Gestion du sédiment contaminé de la rade de Toulon	106
III-3.1 Evaluation du stock métallique présent dans le sédiment	106
III-3.2 Estimation des apports	110
III-3.2a. Estimation du stock apporté en plomb	112
III-3.2b. Estimation du stock apporté en cuivre	118
III-3.3 Evaluation du risque écotoxicologique des sédiments de surface.	121
III-4) Le mercure, un cas particulier pour la rade de Toulon	126
III-4.1 Accumulation du mercure et du méthylmercure dans les sédiments	127
III-4.2 méthylation du mercure	128
III-4.3 Déméthylation des espèces organomercurielles	130
III-4.4 Résultats obtenus pour la rade de Toulon	131
III-4.4a. Distribution de surface du MeHg	131
III-4.4b. Profils sédimentaires du MeHg	132
III-4.4c. Existence d'une relation MeHg/Hg dans le sédiment ?	134
III-5) Autres contaminants	140
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES ETM	146
IV-1) Description des points et des méthodes de prélèvement	148
IV-2) Description des profils observés	149
IV-2.1 Paramètres physico-chimiques : pH et Eh	155
IV-2.2 Carbone organique et inorganique dissous.	155
IV-2.3 Comportement des espèces majeures dissoutes	156
IV-2.4 Manganèse et Fer dissous	157

IV-2.5 Comportements des Eléments Traces Métalliques	158
IV-2.6 Résultats des extractions simples : ascorbate et HCl	160
IV-3) Méthodes d'interprétation des profils observés	161
IV-3.1 Identification des principales réactions mise en jeu	161
IV-3.2 Utilisation de la modélisation géochimique	163
IV-3.2a. Modélisation à l'aide du logiciel PHREEQC (version 2)	163
IV-3.2b. Modélisation à l'aide du code PROFILE	165
IV-4) Discussion sur les profils observés	167
IV-4.1 Traceurs diagénétiques	167
IV-4.1a. Evolution du pH, Eh, COD et CID	167
IV-4.1b. Evolution des teneurs en Ca ²⁺ et Mg ²⁺	169
IV-4.1c. Manganèse et Fer dissous	171
IV-4.1d. Spéciation du Soufre dissous	175
IV-4.2 Conséquences des réactions diagénétiques sur les ETM	182
IV-4.2a. Arsenic	182
IV-4.2b. Chrome	188
IV-4.2c. Cobalt	190
IV-4.2d. Cuivre	192
IV-4.2e. Nickel	194
IV-4.2f. Plomb	196
IV-5) Flux observés à l'IES	199
CHAPITRE V : ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE REMISE EN SUSPENSION DE SÉDIMENTS DE SURFACE	209
V-1) Position des différents points étudiés	211
V-2) Expériences de remises en suspension	212
V-2.1 Résultats des expériences simulées en laboratoire	214
V-2.1a. Description des caractéristiques physiques des sédiments étudiés	214
V-2.1b. Evolution des paramètres physico-chimiques dans la phase dissoute.	215
V-2.1c. Remobilisation des ETM dissous (As, Cd, Cu, Pb, Hg et MeHg)	218
V-2.1d. Discussion sur les cinétiques de remobilisation observées.	225
V-2.2 Résultats des expériences in-situ au point 15	231
V-2.2a. Arsenic	231
V-2.2b. Mercure	234
V-2.3 Risques toxiques occasionnés par la remobilisation des ETM	234
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	240
BIBLIOGRAPHIE	246
ANNEXES	270
Publications	271
Communications orales	271
Communications par affiches	272

LISTE DES FIGURES

- Figure I-1** : Réactions primaires (simplifiées) de la diagenèse précoce conduisant à la minéralisation de la MO.
- Figure I-2** : Position géographique de la rade de Toulon
- Figure I-3** : Courantologie observée en rade de Toulon
- Figure I-4** : Organisation de la petite rade (Plan Local d'Urbanisme de Toulon)
- Figure II-1 (A et B)** : Carottiers Interface (A) et Kullenberg (B). (Images SHOM)
- Figure II-2** : Localisation des points de prélèvements sur la rade de Toulon
- Figure II-3** : Schéma de la table de découpe
- Figure II-4** : Echantillonnage et outil analytique utilisés pour la caractérisation des eaux interstitielles.
- Figure II-5** : Schéma récapitulatif du traitement des échantillons
- Figure II-6** : Concentrations en Cu mesurées par les différentes techniques (FRX, ICP-MS et FAAS) par rapport à celles mesurées en GFAAS.
- Figure II-7** : Concentrations en As mesurées par ICP-MS par rapport à celles mesurées en GFAAS.
- Figure III-1** : Distribution de surface (tranche 0-5 cm) de la granulométrie
- Figure III-2** : Distribution de la granulométrie dans les carottes de sédiment 12 et 52.
- Figure III-3** : Distribution du COT dans la tranche 0-5cm du sédiment de la rade.
- Figure III-4 (A,B,C,D,E,F)** : Composition en éléments majeurs pour le sédiment de surface et profond.
- Figure III-5** : Distributions de surface (0-5 cm) observées pour Al et Ca.
- Figure III-6** : Distributions spatiales des ETM (As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) dans la tranche 0-5cm des sédiments de la rade.
- Figure III-7** : Courants de fond par vent de Mistral (carte A) et par vent d'Est (carte B).
- Figure III-8** : Distributions spatiales dans la tranche 0-5cm des EF (normalisés avec Al) pour Cu, Hg, Pb et Zn.
- Figure III-9** : Représentation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) pour les teneurs en Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Na, Pb, Si, V et Zn et la taille médiane de

la distribution granulométrique (MGS), pour les 55 points de surface (0-5cm) de la Rade de Toulon (Petite Rade : ■ ; Grande Rade : ◇).

Figure III-10 : Profils des ETM (Hg, Cu, Pb, Zn, et As) obtenus pour les carottes HR (12, 9, 15, 23, 52 et MIS)

Figure III-11 : Comparaison de la composition des pics observés sur l'ensemble des carottes étudiées.

Figure III-12 : Corrélations entre ETM

Figure III-13 : Relation entre les teneurs en Cu, Hg, Pb et Zn calculées dans la tranche (0-40cm) et les teneurs dans la tranche (0-10cm) pour les 5 carottes HR (9, 12, 15, 23, et 52) et pour la carotte MIS.

Figure III-14 : Carte des bassins versants de la rade de Toulon

Figure III-15 : Evolution temporelle du flux net en Pb (mg/m²/an) apporté par sédimentation aux emplacements des carottes HR et du flux brut (mg/m²/an) des retombées atmosphériques et fluviatiles (d'après *Former et al., 1999*).

Figure III-16 : Distribution spatiale du quotient de toxicité (m-ERM-Q)

Figure III-17 : Distribution de la teneur totale en MeHg (en ng/g) dans le sédiment de surface (0-5cm)

Figure III-18 : Distribution du ratio MeHg/Hg (%) dans le sédiment de surface (0-5cm)

Figure III-19 : Evolution du Eh (mV/ENH), du Hg total (µg/g), du MeHg total (ng/g) et du ratio MeHg/Hg (%) aux points 12 et 15.

Figure III-20 : Profils sédimentaires du Hg et du MeHg obtenus au point 15K de la rade, et comparaison des profils de Hg obtenus au point 15K et sur une carotte prélevée dans l'étang de Pierre-Blanche (d'après *Elbaz-Poulichet et al., 2011*).

Figure III-21 : Evolution des teneurs en MeHg en fonction de celles en Hg pour du sédiment de surface de différentes localités (d'après *Benoit et al., 2002*)

Figure III-22 : Evolution des teneurs en MeHg en fonction de celles en Hg mesurées dans les sédiments de la Rade de Toulon, en comparaison avec des données de la littérature.

Figure IV-1 : Localisation des points de prélèvements

Figure IV-2A : Profils observés au point 9HR (◆)

- Figure IV-2B** : Profils observés au point 12HR de juin 2009 (■) et au point 12bis HR d'avril 2011 (□)
- Figure IV-2C** : Profils observés au point 15HR (▲)
- Figure IV-2D** : Profils observés au point 23HR (○)
- Figure IV-2E** : Profils observés au point 52HR (◇)
- Figure IV-3** : Résultats des extractions ascorbate et HCl obtenus pour le Fe au point 12.
- Figure IV-4** : Evolution des Indices de Saturation (IS) du Ca et du Mg aux points 9 et 12
- Figure IV-5** : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net} en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) du Mg et du Ca au point 12.
- Figure IV-6** : Evolution des IS du Mn et du Fe au point 12.
- Figure IV-7** : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) du Fe aux points 12 et 12bis.
- Figure IV-8** : Evolution (au point 12) de la concentration modélisée par PHREEQC des sulfures dissous ($\Sigma S(-II)$ en μM) en fonction de la valeur d'entrée du potentiel redox (Eh en mV/ENH).
- Figure IV-9** : Photos du scotch appliqué sur le dos des
- Figure IV-10** : Profils du S_{total} (en ppm) mesurés dans le sédiment aux points 12, 15, 23 et 52.
- Figure IV-11** : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) des sulfates aux points 12, 12bis, 15 et 52 et des sulfures aux points 12 et 12bis.
- Figure IV-12** : Evolutions des teneurs en SO_4^{2-} , Ba et de l'IS de la baryte (BaSO_4) aux points 12 et 12bis.
- Figure IV-13** : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) obtenus pour As, aux points 9, 12, 12bis, 15, 23 et 52.
- Figure IV-14** : Evolution de la spéciation et des Indices de Saturation (IS) de As pour les différents points étudiés.
- Figure IV-15** : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS du Cr au point 12bis.
- Figure IV-16 (A et B)** : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Co aux points 23 et 52.

Figure IV-17 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Cu aux points 9 et 52.

Figure IV-18 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Ni au point 12bis.

Figure IV-19 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Pb aux points 9 et 52.

Figure IV-20 : Evolution temporelle du flux de Pb atmosphérique (en $mg.m^{-2}.an^{-1}$), d'après les données de *Farmer et al. (1999)*.

Figure IV-21 : Représentation des différents flux de Plomb et de Cuivre sur la rade de Toulon (moyenne des 25 dernières années).

Figure V-1 : Localisation des différents points étudiés (MIS, 3, 12 et 15)

Figure V-2 : Photo des flacons utilisés (1L) en cour d'agitation

Figure V-3 : Suivi cinétique de l'évolution du pH, du potentiel redox, de l'oxygène dissous et du COD, mesurés aux points 3, 12, 15 et MIS pour un ratio sédiment/eau de mer équivalent à $1 g.L^{-1}$.

Figure V-4 : Evolution des teneurs en SO_4^{2-} (normalisé par la teneur en Cl^-) en fonction du temps de contact.

Figure V-5 (A, B, C, D, E, F) : Remise en suspension des ETM (As, Cd, Cu, Pb, Hg et MeHg) en fonction du temps pour un ratio S/L équivalent à $1g.L^{-1}$.

Figure V-6 : (A) Représentation schématique des mécanismes de sorption principaux contrôlant l'échange dissous/particulaire des ETM, (B) Types de remobilisation observés en fonction du temps de contact

Figure V-7 : Proportion d'ETM remobilisé en fonction de la concentration particulaire remise en suspension.

Figure V-8 : Evolution au point 15 des teneurs en As dissous en fonction de la quantité de particules remises en suspension.

Figure V-9 : arsenic remobilisé en fonction de la quantité de métal particulaire mis en suspension.

Figure V-10 : Variation des concentrations en Cu^{2+} ion libre calculées (MINEQL) en fonction des concentrations maximales en Cu remobilisé mesurées pour les différentes expériences

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Principales réactions secondaires liées à la dégradation de la MO

Tableau I-2 : Validité de l'extraction à l'eau régale par rapport au sédiment PACS-2.

Tableau III-1 : Caractéristiques du sédiment de surface (0-5cm) : N (nombre d'échantillons analysés) ; TMP (Taille Médiane des Particules, exprimée en %) ; COT (Carbone Organique Total, exprimé en %) ; SWA (concentration moyenne pondérée par la surface) ; EF (facteur d'enrichissement normalisé) ; Igeo (indice de géoaccumulation) ; UCC (fond géochimique de la croûte continentale)

Tableau III-2 : Niveaux de concentration en ETM rencontrés pour différentes localités (exprimés en µg/g).

Tableau III-3 : Matrice des corrélations (R) obtenue pour les caractéristiques du sédiment de surface (0-5cm)

Tableau III-4 : Concentrations, Facteurs d'enrichissement normalisés (EF) et Indice de Géoaccumulation (Igeo) des ETM (As, Cu, Hg, Pb et Zn) obtenues sur les carottes Haute-Résolution (MIS, 12, 15, 23 et 52).

Tableau III-5 : Stock calculé des ETM présent sur la rade pour les tranches 0-5cm et 0-40cm sur la rade entière et pourcentage contenu dans la petite rade.

Tableau III-6 : Valeurs guides de la qualité du sédiment : Effect Range-Low (ERL) ; Effect Range-Median (ERM) ; pourcentage de la surface totale comprise entre ces 2 seuils et pourcentage supérieur au seuil ERM.

Tableau III-7 : Gamme de concentration rencontrées dans la tranche 0-5cm du sédiment pour le TBT, DBT et MBT ; le PCB 153 et la somme des PCB ; le HAP Benzo(a)pyrène et la somme des HAP.

Tableau IV-1 : Caractéristiques des points de prélèvement et paramètres physico-chimiques du bas de la colonne d'eau.

Tableau IV-2 : Principales réactions liées à la diagenèse précoce

Tableau IV-3 : Flux diffusifs des ETM dissous calculés aux points 9, 12, 12bis, 15, 23, et 52 ; sens du flux ; et pourcentage du flux diffusif par rapport au flux net.

Tableau IV-4 : Comparaison des flux diffusifs (pour Co, Cr, Cu, Pb, Ni, As, Mn et Fe) calculés sur la rade de Toulon avec ceux obtenus pour d'autres environnements aquatiques (exprimés en nmol. cm⁻².an⁻¹)

Tableau V-1 : Caractéristiques physiques des sédiments étudiés (tranche 0-2cm)

Tableau V-2 : Résultats de remobilisation obtenus pour l'arsenic

Tableau V-3 : Résultats de remobilisation obtenus pour le cadmium

Tableau V-4 : Résultats de remobilisation obtenus pour le cuivre

Tableau V-5 : Résultats de remobilisation obtenus pour le plomb

Tableau V-6 : Résultats de remobilisation obtenus pour Hg et MeHg

INTRODUCTION

Les écosystèmes aquatiques recouvrent 70% de la surface de la planète. A l'origine de la vie sur Terre, ils sont désormais menacés par les pollutions apportées par les activités humaines, en particulier par l'urbanisation et l'industrialisation. Les dégradations occasionnées se traduisent par la destruction perpétuelle des biotopes, par une diminution de la diversité des biocénoses et par des perturbations dans les cycles des éléments minéraux nécessaires à la vie. Parmi ces écosystèmes, les environnements côtiers, à l'interface entre les océans et les continents, constituent une des voies principales d'entrée de la pollution anthropique dans le milieu aquatique. Les atouts offerts par les milieux côtiers, en termes de ressources (pêche), de transport (navigation), ou de commerce (tourisme), ont incité depuis des siècles la sédentarisation de l'homme dans ces zones. Ainsi, environ 3 milliards de personnes, soit près de la moitié de la population mondiale, vivent à moins de 200 km du littoral et les estimations indiquent que ce chiffre devrait doubler d'ici 2025 (*Creeel, 2003*). La présence de ces fortes densités de population a engendré un essor économique important, basé sur le développement des infrastructures (habitations, réseau routier, zones portuaires, zones agricoles), et des activités industrielles (métallurgie, chimie, bois...). Cet essor s'est accompagné par le rejet de nombreuses substances chimiques dans tous les compartiments environnementaux, en particulier dans le milieu aquatique.

Parmi les nombreux composés émis par les activités humaines, les éléments traces métalliques (ETM) constituent une des sources majeures de contamination. Ces ETM pénètrent dans les systèmes aquatiques, par des sources ponctuelles (effluents industriels et urbains) et diffuses (eaux de ruissellement, dépôts atmosphériques secs et humides), sous formes particulières, dissoutes et colloïdales (*Kennish, 2002*). Certains de ces ETM sont essentiels à la vie des organismes, aussi bien micro que macroscopiques (*Sigg et al., 1992*) ; ainsi une concentration trop faible pourra entraîner des phénomènes de carence, cependant présents en trop fortes quantités, ils engendreront des risques de toxicité. Pour autant d'autres ETM ne sont pas essentiels, et provoquent, même en très faibles quantités, une toxicité avérée (Hg, Pb, Cd).

Une fois introduits dans le milieu aquatique, les ETM auront tendance à s'accumuler dans les sédiments, qui vont ainsi jouer le rôle de puits de contaminants. Cependant,

suite à des processus physiques, biologiques ou chimiques, les sédiments pourront également constituer une source importante en ETM pour la colonne d'eau et les organismes benthiques. Ainsi la contamination stockée dans les sédiments pourra, même après la prise de mesures destinées à stopper ou à réguler les apports, continuer de perturber l'écosystème aquatique.

La détermination des teneurs totales en ETM dans le sédiment est ainsi la première étape visant à caractériser un environnement aquatique. Cependant cette étape ne se suffit pas à elle-même et doit être suivie par l'étude des différents mécanismes contrôlant la répartition des ETM entre la phase solide et dissoute, responsables des flux de contaminants vers la colonne d'eau. L'acquisition de ces connaissances est indispensable pour permettre la bonne gestion des zones côtières par les pouvoirs publics et les gestionnaires.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. L'étude réalisée porte sur la contamination par les ETM des sédiments de la rade de Toulon, une rade semi-fermée soumise à un fort impact anthropique. Les autorités, par le biais du Contrat de Baie de la rade de Toulon, ont mis en place des actions ayant pour but de restaurer et de gérer la qualité des eaux et des milieux aquatiques de la rade de Toulon et de son bassin versant. Ces actions s'inscrivent dans le plan général de la loi n°92-3 sur l'eau du 3 janvier 1992 (*JOF du 4 janvier 1992*) et de la directive européenne Cadre sur l'Eau du 23 octobre 2000 (*2000/60/CE*). Parmi les actions prévues par le Contrat de Baie, l'action n°48 a fixé comme objectif la cartographie de la qualité des sédiments de la rade. C'est pour répondre à cette attente que le programme CARTOCHIM, qui intègre cette thèse, a été initié. Les résultats acquis durant ce travail de recherche, en plus de l'amélioration des connaissances sur la qualité des sédiments de la rade, doivent aider les gestionnaires (parmi lesquels la Marine Nationale), à mettre en place les conditions optimum pour réaliser le dragage des sédiments (en particulier dans la petite rade militaire) nécessaire pour maintenir les bonnes conditions de navigation dans la rade de Toulon.

Ce manuscrit sera organisé de la façon suivante :

Le premier chapitre a pour objectif de présenter les principaux mécanismes réactionnels, regroupés sous le terme de diagenèse précoce, qui contrôlent la distribution et la mobilité des ETM dans le sédiment, et à l'interface avec la colonne d'eau sus-jacente. Les différentes caractéristiques du site de l'étude seront également décrites.

Le deuxième chapitre sera consacré aux outils analytiques utilisés dans le cadre de ce travail. Les méthodes de prélèvements et les protocoles de traitement des échantillons seront aussi détaillés.

Le troisième chapitre portera sur l'état de la contamination métallique sédimentaire de la rade de Toulon. L'analyse des données obtenues pour les 8 ETM recherchés dans le sédiment de surface et en profondeur sera réalisée.

Le quatrième chapitre présentera les principales réactions diagénétiques observées contrôlant la mobilité et la dynamique des ETM. Les profils métalliques observés dans les eaux interstitielles du sédiment seront détaillés. La spéciation des ETM dans la phase dissoute sera calculée à partir du modèle de spéciation PHREEQC. Enfin une estimation des flux à l'interface eau-sédiment (IES) sera effectuée à partir du logiciel PROFILE.

Pour finir, **le cinquième chapitre** évoquera les différentes expériences de remobilisation mise en place dans le cadre de ce travail pour appréhender les conséquences sur la colonne d'eau d'une remise en suspension du sédiment. Les expériences réalisées en batch au laboratoire, et durant des opérations sur le terrain, seront détaillées.

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS

Dans ce premier chapitre, le cycle des ETM dans les milieux aquatiques côtiers sera discuté, depuis leurs émissions jusqu'à leur dépôt dans le sédiment. Les divers processus biogéochimiques qui contrôlent la répartition des ETM entre la fraction solide et liquide du sédiment, regroupés sous le terme de diagenèse précoce seront explicités. Les conséquences possibles des réactions diagénétiques sur la mobilité et donc sur le devenir des ETM dans le sédiment ainsi qu'à l'interface eau-sédiment (IES) seront présentées. Pour conclure ce chapitre, le site retenu : la Rade de Toulon, ainsi que le contexte de l'étude seront détaillés.

I-1) Notion d'Elément Trace Métallique (ETM)

La convention de Genève sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance (1979, ONU/CEE) désigne par le terme de « métaux lourds » tout métal ou métalloïde qui a une masse volumique supérieure ou égale à 4.5 g.cm^{-3} , et qui présente des risques de toxicité pour les organismes vivants. Cependant cette définition englobe un nombre important d'éléments chimiques (N=65) et n'a pas de réel fondement scientifique, ni juridique. Ainsi comme évoqué dans l'introduction générale, certains de ces métaux lourds sont aussi des oligo-éléments, qui à faibles doses sont essentiels au développement des organismes (ex : Cu, Zn, Fe, Mn, Se, ...), mais qui, suite à l'augmentation de leurs concentrations, associée à leurs capacités d'accumulation, induisent des risques de toxicité. D'autres métaux lourds sont en revanche toxiques à de très faibles doses et n'ont pas de fonctions biologiques essentielles (ex : Cd, Hg, Pb). Ainsi, l'appellation « métaux lourds » a été progressivement abandonnée au profit du terme d'éléments traces métalliques (ETM), qui peuvent être définis comme des métaux (ou métalloïdes) dont la concentration est inférieure à 1 g.kg^{-1} de matière sèche dans la croûte terrestre (*i.e.* 0.1%) ou inférieure à 0.1 g.kg^{-1} de matière sèche chez les organismes vivants (*Bourrelier et Berthelin, 1998*). Les ETM ne sont pas biodégradables et peuvent se répandre dans tous les compartiments environnementaux.

I-2) Cycle des ETM dans la colonne d'eau

Les ETM qui arrivent dans le compartiment aquatique ont diverses origines, qui peuvent être regroupées en deux catégories : naturelles et anthropiques. Les sources naturelles proviennent principalement de l'altération physique et chimique

des roches, et des émissions volcaniques. Les sources anthropiques sont multiples, les principales proviennent de l'exploitation des minerais (extraction), de l'industrie métallurgique (fonderies), de l'agriculture (pesticides, engrais), de la combustion des hydrocarbures, des incinérateurs, etc. Ces différentes sources participent à l'enrichissement du milieu aquatique par les retombées atmosphériques (sèches et humides), par les apports fluviaux, par les eaux de ruissellement sur les surfaces imperméabilisées, par les exutoires urbains et industriels, et par les rejets des stations d'épuration.

Les milieux aquatiques côtiers étant à l'interface entre les océans et les continents, ils constituent une des voies principales d'entrée de la pollution anthropique dans le milieu aquatique.

Une fois arrivés dans le compartiment aquatique, sous formes particulières, dissoutes ou colloïdales (*Kennish, 2002*), les ETM (principalement des cations métalliques) subissent diverses réactions physico-chimiques et biologiques qui influencent leur spéciation (*Stumm et Morgan, 1996*). La présence dans le milieu aquatique naturel d'une multitude de ligands inorganiques (tels que OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , etc.) et organiques (tels que oxalate, exo-polysaccharides, sidérophores, métallothionéines, substances humiques, etc.) gouverne la répartition des ETM dans la phase dissoute par la formation de complexes plus ou moins stables. Les entités biologiques (telles que le phytoplancton et le zooplancton) ainsi que les colloïdes et les particules en suspension sont quant à eux responsables de la séquestration des ETM dans la phase particulaire. Ainsi selon les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles, les ETM sont présents dans la colonne d'eau sous différentes formes dissoutes {ions libres : M^{n+} ; hydroxydes : $\text{M}_i(\text{OH})_i^{n-i}$; complexes inorganiques $\text{M}_i(\text{L}_{\text{inorg}})_i^{n-i}$ et organiques $\text{M}_i(\text{L}_{\text{org}})_i^{n-i}$ } et particulières [adsorbés, (co)précipités, intégrés, etc.] (*Buffle, 1988*).

Les paramètres physico-chimiques de la colonne d'eau (tels que le pH, la teneur en oxygène, la salinité, la dureté, la teneur en carbone organique) auront une forte influence sur la spéciation et par conséquent sur la mobilité des ETM (*Burgess et Scott, 1992*). Par exemple, il a été démontré que le métal ionique libre (M^{n+}) était une des formes les plus réactives, avec les espèces neutres, puisque facilement

assimilables par les organismes vivants (*Wildgust et Jones, 1998 ; Rollemberg et Gonçalves, 2000 ; Vasconcelos et Leal, 2001*). Ainsi, une diminution de la teneur en matière organique dissoute (MOD) et particulaire (MOP) dans l'eau de mer, diminuera d'autant les réactions de complexation/adsorption des ETM, favorisant ainsi la forme libre et par là même, la biodisponibilité métallique (*Fairbrother et al., 2007*). Une acidification de l'eau augmentera également la biodisponibilité des ETM par compétition avec les protons.

Les ETM dans la colonne d'eau se répartissent entre la phase dissoute et la phase particulaire. Cependant au regard des coefficients de partage calculés (K_d), les concentrations sous forme particulaire apparaissent supérieures de plusieurs ordres de grandeur aux concentrations rencontrées dans la phase dissoute (*Luoma et Rainbow, 2008*). Les particules en suspension, et avec elles les ETM, vont ainsi être transportées par les courants marins pour se déposer finalement à la surface des sédiments, qui vont ainsi jouer le rôle de puits pour ces contaminants. Une fois dans le sédiment, de nombreux processus biogéochimiques vont débiter (regroupés sous le terme de diagenèse précoce), gouvernés en particulier par l'activité des micro- et macro-organismes benthiques dès l'interface eau-sédiment (IES), qui vont influencer le devenir des ETM. Par exemple, ces diverses réactions biogéochimiques pourront provoquer des gradients de concentration de part et d'autre de l'interface, entraînant des flux diffusifs, vers le sédiment ou vers la colonne d'eau.

I-3) Compartiment sédimentaire

Le sédiment est un milieu complexe et hétérogène constitué d'eau (jusqu'à 80%), de matériaux inorganiques et organiques et de composés d'origines anthropiques (*Power et Chapman, 1992*). Ainsi, on retrouve principalement dans les sédiments :

- des éléments chimiques qualifiés de majeurs (Si, Al, K, Ca, Fe, Mg, etc.) et dont les teneurs sont notamment liées à la nature géochimique du sédiment (détritique, roche mère, etc.)
- des nutriments (carbone organique, sulfate, azote, phosphore, etc.)

- des éléments métalliques présents, naturellement ou non, à l'état de traces (Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, etc.) ainsi que des contaminants organiques (HAP, PCB, composés phytosanitaires, etc.)

Ce système composé par une multitude d'éléments va être soumis à un nombre important de réactions biogéochimiques lors de la diagenèse.

I-3.1 Diagenèse et diagenèse précoce

Par définition, la diagenèse regroupe l'ensemble des processus physiques et biogéochimiques qui assurent la transformation des sédiments déposés en roche sédimentaire cohérente (*Berner, 1980*). Ces transformations sont gouvernées par deux mécanismes principaux : la compaction et la cimentation. La compaction peut être définie comme un phénomène physique qui va modifier la structure du sédiment sous l'effet de l'augmentation de la pression avec la profondeur (1atm en plus tous les 4.5m). La compaction se manifeste par un réarrangement plus serré des constituants du sédiment, qui provoque une réduction de la taille des pores, et conduit à l'expulsion de l'eau interstitielle. Ainsi progressivement, le volume initial décroît et la densité du sédiment augmente. La cimentation est un processus chimique conduisant à la réduction de la porosité et au durcissement du sédiment. Lorsque les conditions physico-chimiques du milieu (*i.e.* pH, température et indice de saturation) sont favorables, les minéraux contenus dans les eaux interstitielles du sédiment peuvent précipiter sous forme de cristaux qui vont souder les particules entre-elles.

Les réactions diagénétiques conduisant à la formation d'une roche cohérente, se déroulent sur une échelle de temps très longue, et, notamment pour la compaction, à des profondeurs très importantes, puisque contrôlées majoritairement par l'augmentation de la pression. Cependant, d'autres réactions se déroulent beaucoup plus rapidement, dès le dépôt des particules à l'interface eau-sédiment, et ont une importance capitale sur le devenir des ETM. Ces réactions constituent la diagenèse précoce.

Ainsi, par définition la diagenèse précoce regroupe l'ensemble des transformations que subissent les particules au cours des premières étapes de leur enfouissement, jusqu'à une centaine de mètres de profondeur, où les températures rencontrées ne

sont pas trop élevées et où les pores du sédiment sont toujours remplis par de l'eau interstitielle (*Berner, 1980*). Les réactions diagénétiques qui affectent la matière dans les couches superficielles des sédiments aquatiques sont essentiellement contrôlées par des processus biologiques (minéralisation de la matière organique par l'activité bactérienne), physiques (diffusion, bioturbation, bioirrigation, advection) et chimiques (précipitation, dissolution, complexation, sorption, redox).

Les différentes réactions biogéochimiques se déroulant pendant la diagenèse précoce vont être discutées dans les paragraphes suivants, pour appréhender leurs conséquences sur la répartition des ETM.

I-3.2 Importance de l'interface eau-sédiment (IES)

L'interface eau-sédiment constitue une frontière physique entre deux phases aux propriétés radicalement différentes : liquide et solide. La discontinuité entre ces 2 phases provoque des gradients importants en termes : de densité et de nature de particules, de composition des phases liquides, d'activité des espèces chimiques, de pH, de potentiel rédox et d'activité biologique. La mobilité des ETM dissous et particulaires décroît fortement au travers de cette interface. Même si pour beaucoup d'espèces chimiques le sédiment constitue le réceptacle ultime, les ETM pourront être recyclés plusieurs fois de part et d'autre de l'interface du fait des diverses réactions géochimiques et biologiques qui s'y déroulent, avant d'être définitivement immobilisés (*Santshi et al., 1990*). Ces réactions à l'interface seront perturbées par des phénomènes physiques et biologiques, tels que : la remise en suspension des particules sous l'action des forces hydrodynamiques ou des organismes ; le mélange du sédiment sous l'effet des courants ou de la bioturbation (*i.e.* effets combinés de toutes les activités biologiques (majoritairement celles du macrobenthos) sur la dynamique des particules et de l'eau interstitielle à l'IES) ; la filtration ou l'ingestion par les organismes benthiques ; l'advection d'eau interstitielle ; la croissance des macro-organismes, etc.. L'ensemble de ces processus, en modifiant la structure de l'IES vont grandement affecter les processus biogéochimiques se déroulant à l'interface.

I-3.3 Minéralisation de la matière organique (MO)

Le moteur principal de la diagenèse précoce est la dégradation de la matière organique associée aux particules qui sédimentent. Cette dégradation est majoritairement catalysée par des réactions enzymatiques provoquées par les microorganismes benthiques hétérotrophes, qui vont utiliser la matière organique comme source de carbone et d'énergie (*Berner, 1980 ; Schultz, 2006*). Ces réactions de dégradation sont des réactions rédox qui conduisent à l'oxydation de la MO particulaire en dioxyde de carbone. Le carbone organique sera le donneur d'électron (*i.e.* le réducteur) et une suite de composés présents dans le milieu vont jouer le rôle d'accepteurs d'électrons (*i.e.* les oxydants). Les microorganismes utiliseront préférentiellement l'oxydant disponible qui produira la plus grande quantité d'énergie libre (ΔG°) par mole de carbone organique oxydé. Ceci est à l'origine de la séquence verticale des réactions rédox observée sous l'IES. Ainsi, l'oxygène dissous (O_2) sera le premier oxydant utilisé, suivi des nitrates (NO_3^-), des oxy-hydroxydes de manganèse (MnO_2) et de fer [$Fe(OH)_3$], des sulfates (SO_4^{2-}) et finalement de la matière organique elle-même (dismutation) (*Froelich et al., 1979 ; Stumm et Morgan (1981)*).

Les réactions successives de minéralisation de la matière organique sont présentées à la figure I.1, avec CH_2O comme représentation simplifiée de la MO biodégradable. Ces réactions d'oxydo-réduction en consommant les différents oxydants présents, provoquent l'apparition de trois zones dans la colonne sédimentaire : une zone oxygène où l'oxygène moléculaire est présent ; une zone suboxygène où l'oxygène et les sulfures dissous sont absents mais où le manganèse et le fer dissous sont présents ; et une zone anoxygène, où seuls les sulfures dissous sont présents.

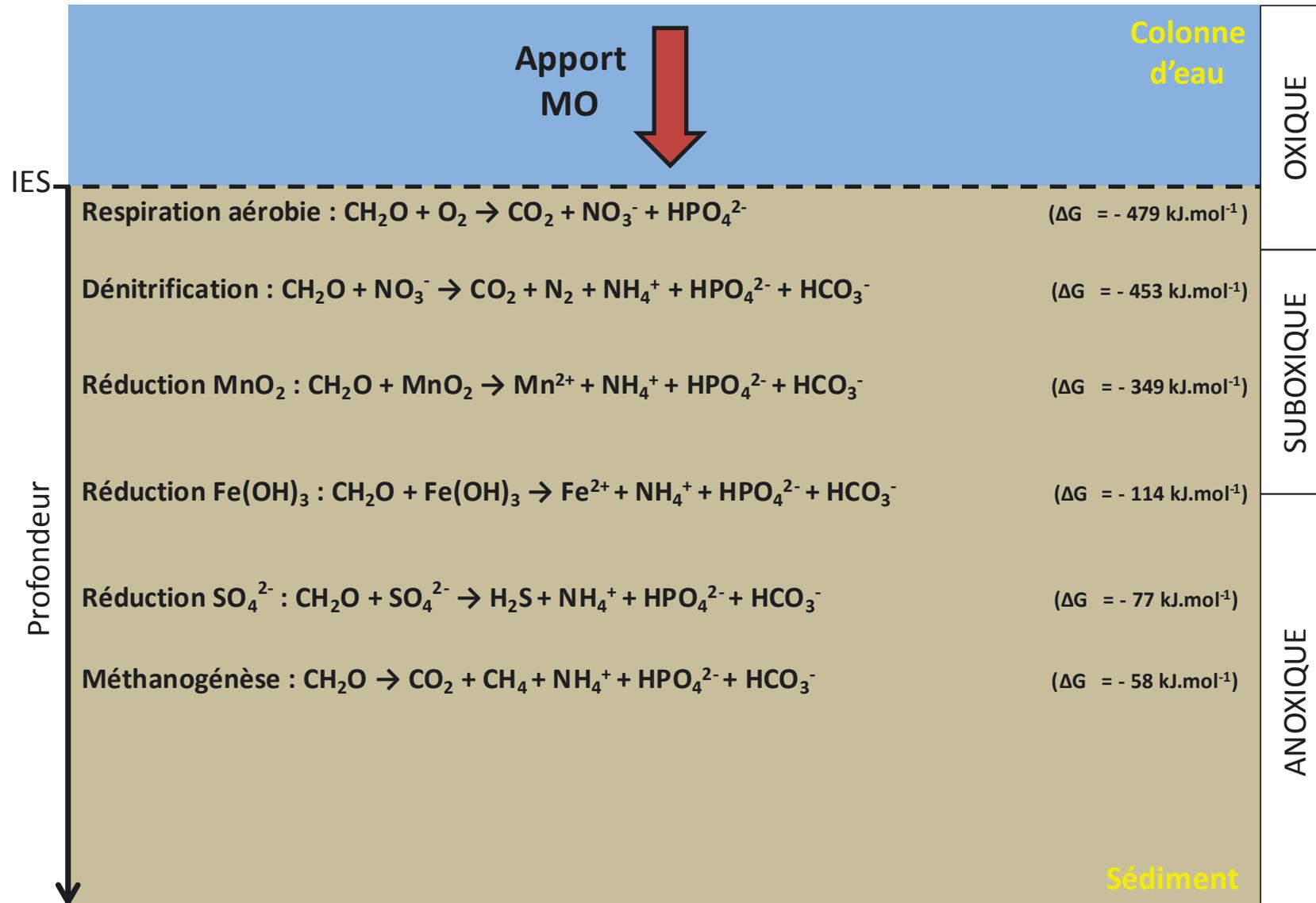


Figure I-1 : réactions primaires (simplifiées) de la diagenèse précoce conduisant à la minéralisation de la MO.

Les différentes réactions rédox vont successivement être détaillées dans l'ordre séquentiel où elles se produisent :

I-3.3a. Respiration aérobie

A partir de l'IES, l'oxygène dissous est le premier oxydant à être activement consommé. Sa réduction constitue la première étape de la dégradation de la MO lors de la respiration aérobie des organismes et microorganismes benthiques, selon la réaction présentée à la figure I-1. Les produits issus de cette réaction sont : CO_2 , NO_3^- et HPO_4^{2-} . L'apport d'oxygène dissous de la colonne d'eau vers le sédiment se produit principalement par diffusion moléculaire, et éventuellement, si elles sont effectives, par bioirrigation et bioturbation (*Emerson et al., 1984 ; Burdige, 2007*). La profondeur de pénétration de l'oxygène dans le sédiment dépend de la quantité de MO présente. Ainsi dans les sédiments côtiers normalement riches en MO, l'oxygène dissous sera très rapidement consommé, souvent dès les premiers millimètres sous l'IES (*Rabouille et al., 2003*). Il faut également ajouter que l'oxygène dissous n'est pas consommé uniquement par la respiration aérobie des organismes benthiques, mais aussi par d'autres réactions biologiquement catalysées auxquelles il participe, comme l'oxydation des espèces inorganiques réduites telles que NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S et CH_4 (*Stumm and Morgan, 1981 ; Santschi et al, 1990*).

I-3.3b. Dénitrification

Lorsque les teneurs en oxygène dissous deviennent trop faibles, les nitrates deviennent les accepteurs d'électrons préférentiels pour la dégradation de la MO par les bactéries (Figure I-1). Les nitrates qui vont être réduits sont principalement ceux libérés lors de la dégradation aérobie de la MO. Cette dénitrification produit : CO_2 , N_2 , NH_4^+ , HPO_4^{2-} , et HCO_3^- . Les ions ammoniums ainsi libérés dans l'eau interstitielle pourront alors migrer par diffusion vers la zone sus-jacente oxicque, où ils seront ré-oxydés en nitrites puis en nitrates. Les nitrates, en étant à la fois produits et consommés, pourront ainsi jouer le rôle de traceurs diagénétiques entre les processus oxicques et suboxicques (*Emerson et Hedges, 2003*).

I-3.3c. Réduction des oxy-hydroxydes de Mn et de Fe

En l'absence d'oxygène et de nitrates, les oxy-hydroxydes de manganèse (III, IV) et de fer (III) présents sous forme de minéraux plus ou moins bien cristallisés, deviennent les oxydants libérant le plus d'énergie libre. Ils seront donc utilisés à leur tour par les bactéries pour dégrader la MO. Les réactions de dissolution (Figure I-1) produisent : Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , HPO_4^{2-} et HCO_3^- . Ainsi libérés dans les eaux interstitielles, les ions Mn^{2+} (non précipités avec CO_3^{2-}) et Fe^{2+} peuvent alors être transportés par diffusion vers la zone oxicque, où ils seront réoxydés par l'oxygène, pour précipiter sous forme d'oxydes néoformés. Ce phénomène pourra provoquer un enrichissement des sédiments de surface en Mn et en Fe (*Emerson et Hedges, 2003*).

I-3.3d. Réduction des sulfates

Encore plus en profondeur, lorsque le stock des autres accepteurs terminaux d'électrons a été épuisé, les sulfates dissous sont utilisés pour minéraliser la MO en CO_2 . Les sulfates étant stables thermodynamiquement dans le sédiment, leurs réductions ne s'opèrent que sous l'action de certaines bactéries : les bactéries sulfato-réductrices (BSR). Leurs réactions avec la MO (Figure I-1) libèrent entre autres HS^- et HCO_3^- qui pourront (co-)précipiter ou adsorber de nombreux ETM (*Morse et al., 1987*).

I-3.3e. Méthanogénèse

La méthanogénèse, à l'instar de la sulfato-réduction, apparaît gouvernée exclusivement par des réactions microbiennes (*Claypool and Kaplan, 1974; Martens and Berner, 1974; Froelich et al., 1979; Sansome and Martens, 1981*). Les BSR seraient là aussi les principales responsables de ces réactions qui ne pourraient débiter qu'après la quasi-complète réduction des sulfates en sulfures (*Jørgensen and Kaster, 2006*). Ce constat permet d'ailleurs de mieux appréhender la stratification biogéochimique des composés dissous dans les eaux interstitielles des sédiments marins, avec la zone de méthanogénèse sous-jacente à la zone de réduction des sulfates (*Mitterer, 2010*). Les teneurs en sulfate dans le sédiment restant conséquentes avec la profondeur (en raison du flux diffusif permanent de la colonne d'eau vers le sédiment), les réactions de méthanogénèse (Figure I-1) seront

donc assez limitées, et ne contribueront que d'une façon mineure à la dégradation de la MO (*Canavan et al., 2006*). Néanmoins, le CH₄ produit par la réaction pourra migrer vers le haut de la colonne sédimentaire, où il pourra à nouveau être oxydé (Tableau I.1).

Bilan des réactions diagénétiques :

L'oxydation, catalysée par les microorganismes, du carbone organique dans le sédiment est couplée à l'utilisation d'accepteurs terminaux d'électrons : O₂, NO₃⁻, oxy-hydroxydes de Mn et de Fe et SO₄²⁻. Lorsque ces oxydants ont été complètement consommés, la dégradation de la MO se poursuit via la méthanogénèse. Ces différentes réactions, souvent désignées comme les réactions d'oxydo-réduction primaires de la diagenèse, se succèdent les unes aux autres verticalement dans la colonne sédimentaire par ordre décroissant de leurs productions d'énergie libre. Cependant, en particulier pour des sédiments recevant des apports conséquents de MO réactive, ces processus rédox ne sont pas figés dans l'espace et peuvent présenter des chevauchements significatifs (*Wersin et al., 1991; Canfield et al., 1993; Holmer et Storkholm, 2001*). Ces réactions rédox primaires libèrent dans les eaux interstitielles des espèces réduites, telles que NH₄⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, HCO₃⁻, H₂S/HS⁻, CH₄. L'apparition de ces espèces provoque des gradients de concentration, qui vont eux-mêmes entraîner des phénomènes de migration verticale par diffusion moléculaire. Cette diffusion des composés réduits engendre des réactions secondaires avec les différents produits des réactions primaires (les principales sont représentées dans le tableau I-1). L'ensemble de ces réactions primaires et secondaires conduit à une zonation caractéristique des conditions rédox dans le sédiment qui influence la mobilité des ETM. L'importance relative des différentes réactions primaires dépend de la labilité à la fois de la MO et des accepteurs d'électrons. Les facteurs qui influenceront cette labilité sont multiples : apports en carbone organique et en oxydants de la colonne d'eau par flux diffusifs ; qualité de la MO ; taux de transport des solides et des solutés dans le sédiment ; taux des réactions secondaires qui régénèrent ou consomment les différents accepteurs d'électrons (*Canavan et al., 2006*).

D'autre part, les réactions primaires et secondaires en augmentant (ou en diminuant) la concentration des espèces dissoutes (ex : HCO₃⁻ et HS⁻, etc.) modifient les

conditions de saturation dans les eaux interstitielles, ce qui peut provoquer la précipitation (ou la dissolution) de certaines espèces minérales (ex : CaCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , FeS ou FeS_2 , etc.) (Morse et al., 1985 ; Walter et Burton, 1990 ; Morse et Luther, 1999).

L'ensemble de ces réactions diagénétiques en modifiant les conditions redox du milieu et en créant ou en éliminant des phases porteuses a une influence capitale sur la mobilité et donc sur le devenir des espèces chimiques, en particulier sur les ETM.

Tableau I.1 : Principales réactions secondaires liées à la dégradation de la MO

$2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}^+$
$2 \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_3^-$
$2 \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MnO}_2(s) + 4 \text{H}^+$
$\text{Mn}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{MnCO}_3(s) + \text{H}^+$ (non rédox)
$4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{FeOOH}(s) + 8 \text{H}^+$
$4 \text{MnO}_2(s) + \text{NH}_4^+ + 6 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Mn}^{2+} + \text{NO}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O}$
$\text{MnO}_2(s) + 2 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + 2 \text{H}^+$
$\text{MnO}_2(s) + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{CO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}^0 + 2 \text{HCO}_3^-$
$3 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{NH}_4^+ + 5 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$
$2 \text{Fe}(\text{OH})_3(s) + \text{H}_2\text{S} + 4 \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 4 \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS}(s) + \text{H}^+$ (non rédox)
$\text{HS}^- + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$

I-3.4 Liens avec la mobilité des ETM

Dans les sédiments les ETM réactifs peuvent se trouver sous de nombreuses formes. En milieu oxique et suboxique, les ETM s'associent (par adsorption) avec les particules présentant les plus grandes surfaces spécifiques et les meilleures capacités d'échanges cationiques, telles que les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates ou la MO. Lorsque le sédiment devient anoxique, ce sont les sulfures qui dominent la spéciation des ETM (*Luoma et Rainbow, 2008*). Sous formes dissoutes dans les eaux interstitielles, les ETM présentent une spéciation similaire à celle de la colonne d'eau (*i.e.* ions libres et complexes inorganiques et organiques). La mobilité des ETM est directement proportionnelle à leurs distributions entre la phase dissoute et la phase solide. Cette répartition est grandement affectée par les différentes réactions biogéochimiques liées à la diagenèse précoce, mais également par les propriétés chimiques des ETM, comme leurs différents degrés d'oxydation, solubilités et affinités pour les autres éléments.

La MO qui présente de nombreux sites d'adsorption pour les ETM n'est pas sensible aux changements redox (*Luoma et Rainbow, 2008*), cependant sa minéralisation par les bactéries durant la diagenèse provoque la libération dans les eaux interstitielles des ETM qui y étaient piégés. Les réactions se déroulant proches de l'IES (respiration aérobie) ont une importance capitale sur la mobilité des ETM puisque selon certaines études, entre 50 et 90% (milieu côtier / océanique) de la MO qui arrive dans le sédiment y serait dégradée (*Chester, 1990*). Les ETM adsorbés ou co-précipités aux oxy-hydroxydes de Mn et de Fe sont également relargués dans les eaux interstitielles lors de leurs réductions. Ces processus en alimentant la phase dissoute en ETM augmentent ainsi grandement leurs mobilités. En profondeur, dans la zone anoxique, les concentrations des espèces dissoutes sont faibles, liées à la précipitation des carbonates, et surtout des sulfures insolubles (*Lyons et Fitzgerald, 1983; Emerson et al., 1984; Fernex et al., 1986; Shaw et al., 1990*). La forte affinité des ETM pour ces phases soufrées provoque leurs précipitations directement sous forme de sulfures métalliques (ex : PbS, ZnS, CdS, HgS, etc.), ou leurs adsorptions sur FeS pour finir inclus dans la pyrite (FeS₂) (*Morse et al., 1987; Morse et Luther III, 1999*). Les sulfures métalliques ainsi formés sont mal cristallisés, instables et facilement réoxydables, pour ces raisons ils sont en général regroupés sous le terme d'AVS (Acid Volatile Sulfides) ; à la différence de la pyrite qui est plus stable et plus

réfractaire et qui fait partie avec le soufre élémentaire du groupe des CRS (Chromium Reductible Sulfides) (*Billon et al., 2002*).

Ces réactions d'adsorption et de co-précipitation conduisent à une quasi-complète élimination des ETM des eaux interstitielles et à leur immobilisation dans le sédiment anoxique.

Ainsi, les réactions diagénétiques, qui contrôlent la distribution des ETM entre la phase dissoute et solide et provoquent l'apparition de gradients de concentration à différentes profondeurs dans le sédiment, sont à l'origine des flux diffusifs d'éléments dissous. La distribution de ces éléments dissous dans les eaux interstitielles est également influencée par l'activité des organismes (bioturbation et bioirrigation) et par les phénomènes d'advection, qui peuvent être définis comme les flux d'eau interstitielle sous l'effet de gradients de pression (*Gavrill et Angelidis, 2006*). Tous ces processus contribuent à l'enrichissement des eaux interstitielles en ETM, leur concentration pouvant ainsi être supérieure d'un ou deux ordres de grandeur par rapport à la colonne d'eau surnageante (*Presley et al., 1972*). Cet écart de concentration peut par la suite engendrer un flux de métaux dissous du sédiment vers la colonne d'eau. Le sédiment devenant ainsi une source d'ETM dissous pour la colonne d'eau et les organismes benthiques (*Gobeil et al., 1987; Shaw et al., 1990; Lapp et Balzer, 1993; Blasco et al., 2000; Angelidis, 2005*).

➤ **Remarque sur le changement des conditions anoxiques**

Comme évoqué précédemment les réactions diagénétiques peuvent être perturbées par des phénomènes physiques tels que la bioturbation, la bioirrigation et les forces hydrodynamiques. Ces processus naturels affectent principalement les premiers centimètres du sédiment par l'apport d'oxygène dissous, qui peut être utilisé pour les réactions primaires et secondaires. Cependant d'autres activités, notamment les opérations de dragage, peuvent perturber plus profondément encore la colonne sédimentaire. Ces opérations sont essentielles pour maintenir les bonnes conditions de navigation dans les ports et doivent être accomplies périodiquement en fonction du taux de sédimentation de la zone considérée. Les opérations de dragage ont

plusieurs effets, d'une part la turbidité du bas de la colonne d'eau augmente fortement par la remise en suspension des particules, qui deviennent donc potentiellement disponibles pour les organismes et avec elles les ETM qui y étaient associés, d'autre part le pH et les conditions redox dans le sédiment changent considérablement ce qui affecte la mobilité des ETM. Le passage d'un environnement anoxique, réducteur, à un environnement oxique, a pour conséquence l'oxydation des composés réduits, en particulier les sulfures métalliques, qui de par leur dissolution libèrent dans la colonne d'eau les ETM qui y étaient adsorbés ou co-précipités. Ainsi, la concentration en ETM dans la colonne d'eau (sous forme dissoute et particulaire) pourra potentiellement augmenter, occasionnant des risques de toxicité pour le biota (*Calmano et al., 1993 ; Goossens et Zwolsman, 1996 ; Zoumis et al., 2001 ; Van den Berg et al., 2001*).

Ces observations, qui mettent en avant les risques environnementaux liés aux activités de dragage, devraient sensibiliser les gestionnaires afin de mettre en place les procédures les mieux adaptées en fonction du niveau de contamination du sédiment retiré.

I-4) Site de l'étude : la Rade de Toulon

I-4.1 Caractéristiques

Le travail de recherche réalisé porte sur les sédiments de la rade de Toulon. Cette rade est située au Sud-Est de la France sur la côte méditerranéenne, dans la région Provence Alpes Côtes d'Azur (PACA) entre les deux grands centres urbains de Marseille et de Nice. Les limites de la rade de Toulon (Figure I-2) peuvent s'étendre à la zone comprise au nord de la ligne tracée entre le cap de l'éperon du cap Sicié et la pointe de la presqu'île de Giens. La rade de Toulon est divisée en 2 parties non identiques par une digue construite en 1882 (longueur : 1,4 km, largeur : 3 m), avec au Nord-Ouest, la petite rade (PR) et au Sud-Est, la grande rade (GR). La petite rade d'une superficie de 9.8 km² est semi-fermée, son volume est de 92 millions de m³, et le temps de résidence de l'eau compris entre 3 et 6 jours (*Duffa et al., 2011*). La grande rade est ouverte sur le large, sa superficie s'étend sur 42.2 km², et le temps de résidence de l'eau est estimé à 1 ou 2 jours (*Jouan et al., 2001*). La superficie

totale des bassins versants est de 180 km², et les deux principales rivières qui se jettent dans la rade sont l'Eygoutier et le Las-rivière neuve (voir chapitre III).



Figure I-2 : Position géographique de la rade de Toulon

- Limite de la Rade de Toulon
- Limite de la zone d'étude

La mer Méditerranée a une superficie d'environ 2.5 millions de kilomètres carrés et un volume de $3.7 \cdot 10^{15}$ m³ d'eau (de salinité moyenne égale à 38), elle représente environ 1% de l'océan mondial. Cette mer présente un bilan hydrique négatif du fait de l'importance des pertes d'eau par évaporation (*Béthoux et Gentili, 1999*). Les marées dans ces zones sont faibles, avec une amplitude moyenne de l'ordre de 60 cm.

Le climat méditerranéen est caractérisé par des hivers doux et des étés chauds. La région toulonnaise fait état de 292 jours d'ensoleillement et de 60 jours de pluie par an (*données Météo France pour la période 1961 à 2000*). Le volume annuel des précipitations est faible, variant de 600 à 1100 mm d'eau. La température moyenne annuelle est de 16°C, avec 30 jours indiquant des températures supérieures ou

égales à 30°C. Des vents violents (principalement Mistral, et Tramontane) soufflent régulièrement (*i.e.* 118 jours par an avec des vents > à 60 km/h).

Les zones côtières méditerranéennes sont soumises à des facteurs locaux comme les vents, qui en créant de la houle et des vagues, ont un effet direct sur la courantologie de ces systèmes. L'étude réalisée par *Jouan et al. (2001)* pour le Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise (SIAT) permet de mettre en évidence les directions des courants sous les différents régimes des vents en rade de Toulon (Figure I-3).

Trois types de situations peuvent être distingués dans la Rade :

- par vent d'ouest (Mistral), l'eau de surface est entraînée vers l'est, vers la sortie de la Rade. En compensation, des entrées de masses d'eau doivent intervenir en profondeur. Ce cas correspond à des courants de fond et de surface de directions opposées.

- par vent d'est, la circulation permanente du courant Liguro-Provençal vers l'ouest est renforcée. Les eaux de surface (et la houle du large) entrent alors dans la Grande et dans la Petite Rade (à travers les passes de la digue), avec des vitesses pouvant atteindre 30-40 cm.s⁻¹. Lorsque ces courants rencontrent la côte, les masses d'eau sont renvoyées dans la Grande Rade par un courant de fond qui rejoint la dérive Liguro-provençale. Dans les secteurs de faibles profondeurs, la remise en suspension des sédiments entraîne des augmentations de la turbidité et un relargage des dépôts superficiels mobilisables. Ce cas correspond à des remaniements hydrosédimentaires et à des échanges importants au sein de la Rade.

- par temps calme (vent < 5m.s⁻¹), la circulation est très peu active. Le courant Liguro-Provençal (quelques cm.s⁻¹) génère une entrée d'eau originaire de l'Est et du large en Grande Rade.

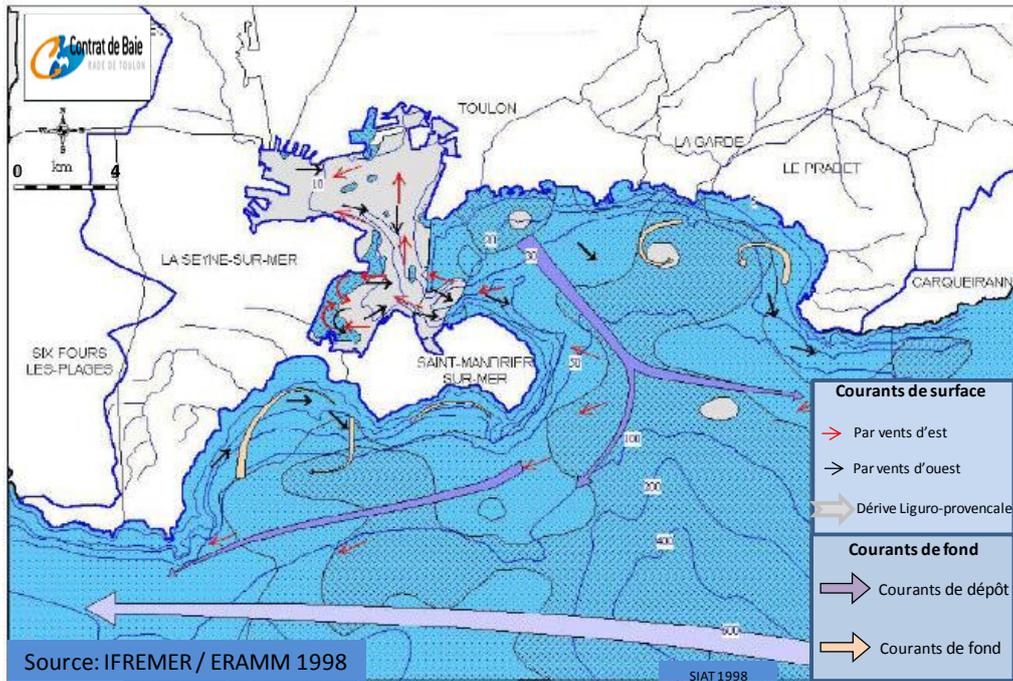


Figure I-3 : Courantologie observée en rade de Toulon

I-4.2 Historique

De part sa position et ses caractéristiques morphologiques, la rade de Toulon est très vite devenue un site stratégique. Les plus anciens documents retrouvés attestent de la présence de Phéniciens (actuel Liban) dès le X^{ème} siècle avant J.C. ; ils développèrent une teinturerie de pourpre sur une des plages de la rade. Cet établissement sera à l'origine d'une ville industrielle et commerçante connue à l'époque Romaine sous le nom de Telo-Martius (ancêtre de Toulon). Ainsi dès l'Antiquité, la rade de Toulon sera utilisée par les navires grecs, puis romains. Le site a déjà une vocation militaire, puisque les galères de l'Empire viennent y mouiller. La chute de Rome, les grandes invasions, puis les guerres carolingiennes ravageront la région. Au Moyen-âge, Toulon est cédé aux Comtes de Provence qui en font un petit port de pêche dynamique. L'histoire militaire du port de Toulon ne débute qu'à l'orée du XVI^{ème} siècle, avec la construction, sous Louis XII, d'un port de guerre. Sous Henri IV, en même temps que la ville se fortifie, la Cour des comptes de Provence prescrit l'établissement, en 1599, d'un emplacement pour la construction et la fabrique de vaisseaux, autrement dit l'aménagement d'un arsenal. En 1610, les premiers navires de la flotte s'installent dans la rade. Durant quatre siècles, l'arsenal se développera progressivement au gré des différents événements historiques qui se

dérouleront dans la rade. En 1942, sous l'occupation de l'armée allemande, la flotte française se saborde, engloutissant ainsi 382 000 tonnes dans la rade. Puis entre novembre 1943 et août 1944, la ville et l'arsenal sont presque entièrement détruits par les bombardements alliés et les mines allemandes. En 1956, après des années de reconstruction, l'indépendance de la Tunisie, la guerre d'Algérie et l'expédition de Suez, redonne à la rade de Toulon son rôle de premier port militaire français et de centre névralgique de la Méditerranée. (*Sources : Klein J.F., 1995. Service Historique de la Marine*).

Un autre site historique d'intérêt dans la rade se situe à la Seyne-sur-mer. Cette ville a connu un essor important grâce au développement de ses Chantiers Navals. Ces derniers existent depuis plus de deux siècles (l'activité du premier chantier naval seynoïse est attestée en 1711). A l'origine il s'agissait d'un chantier construisant des bateaux en bois. Ils ont ensuite connu une forte expansion au cours du XIX^{ème} siècle, avec l'utilisation de la métallurgie dans la construction des bateaux. Lors de la Seconde Guerre mondiale, plusieurs bombardements entraînent une destruction importante des chantiers. Cependant, ils sont reconstruits et agrandis dès 1949 pour atteindre 25 hectares et un front de mer de 1 400 mètres. En 1973, à la veille du choc pétrolier, les chantiers de La Seyne-sur-Mer employaient plus de 5 000 personnes. Puis, après l'échec des fusions avec les chantiers navals de la Ciotat et de Dunkerque, le site connaît une baisse conséquente de son activité jusqu'en 1985 avec la construction du dernier bateau, conduisant en 1989 à la fermeture définitive des chantiers navals seynoïses.

I-4.3 Contexte socio-économique actuel

L'agglomération urbaine qui s'est développée aux abords de la rade de Toulon représente environ 370 000 personnes. La rade de Toulon est ainsi devenue le siège de nombreuses activités industrielles et commerciales, constituant les sources principales de l'économie toulonnaise. La petite rade regroupe les activités militaires (arsenal), industrielles (ex. DCNS), portuaires (transports marchands et touristiques), et aquacoles (pisciculture et mytiliculture); tandis que la grande rade est essentiellement destinée aux activités touristiques (Figure I-4).

Le premier port militaire français, où siège 60% du tonnage de la Marine Nationale (6 sous-marins nucléaires d'attaque, et 37 bâtiments de surface, dont le porte-avion

Charles de Gaulle), emploie actuellement plus de 20 000 militaires et 10 000 civils. La plaisance joue également un rôle important puisque les ports de Toulon, de la Seyne-sur-mer et de Saint-Mandrier totalisent 2200 places disponibles. Une autre activité économique du port de Toulon est le transport de passagers par ferries (SNCM et Corsica Ferries) à destination de la Corse (1^{er} port français), de la Sardaigne et de la Tunisie. Les ports commerciaux de Toulon et de la Seyne-sur-mer (Brégaillon) sont également positionnés sur le transport de marchandises et de matières premières.

A titre d'exemple, durant l'année 2000, ont ainsi transité dans la rade de Toulon, environ 1 million de tonnes de marchandises, 210 portes-conteneurs, 1 million de passagers et plus de 2000 bateaux (SIAT, 2002).

La Rade de Toulon est donc le siège d'une intense activité anthropique, qui s'accompagne du rejet de nombreux contaminants, entraînant progressivement sa dégradation. Une des conséquences visibles macroscopiquement dans la rade de Toulon est par exemple la quasi-disparition des herbiers à Posidonies (Bernard et al, 2001). Ces constatations ont amené les autorités à mettre en place un contrat de baie de la rade de Toulon, visant à restaurer la qualité des milieux aquatiques et à valoriser le patrimoine et l'économie de la rade (SIAT, 2002).

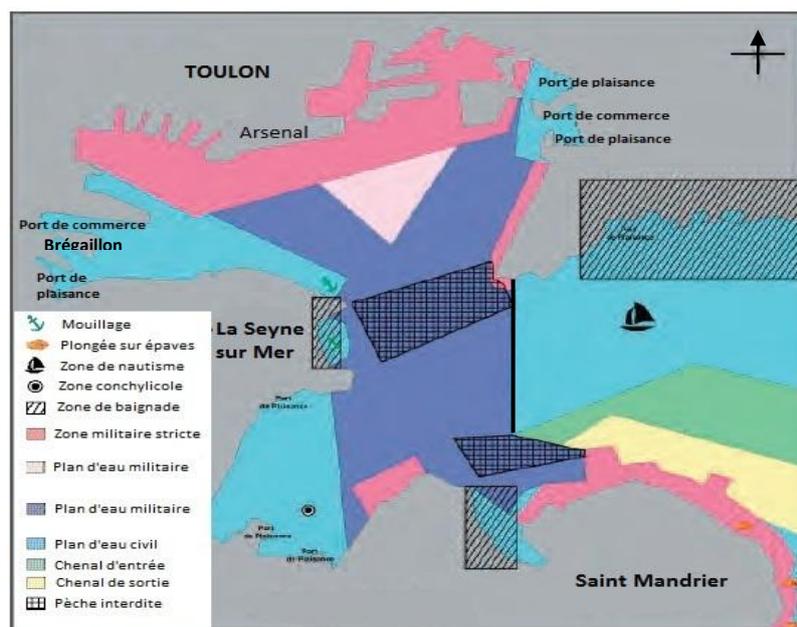


Figure I-4 : Organisation de la petite rade (Plan Local d'Urbanisme de Toulon)

I-4.4 Contrat de Baie (CdB)

Le Syndicat Intercommunal de l'Aire Toulonnaise (SIAT), relayé en 2002 par la communauté d'agglomération Toulon-Provence-Méditerranée (TPM), s'est engagé à la fin de l'année 1997 à initier une démarche de contrat de baie (contrat institué par la loi sur l'eau du 3 janvier 1992). Sur la base d'un diagnostic préalable, le contrat de baie a déterminé des objectifs de qualité de l'eau et de préservation du milieu marin, puis a programmé les actions et les travaux nécessaires pour restaurer cette qualité. Le contrat de baie s'est appuyé sur une large concertation locale associant l'ensemble des acteurs de la rade et de son bassin versant et traduisant leur engagement moral pour la réhabilitation et la valorisation de la rade. Signé le 6 septembre 2002, pour une durée de 5 ans reconductible, ce plan d'action en faveur des écosystèmes aquatiques est le résultat d'un partenariat entre l'Etat, la région PACA, le département du Var, la communauté d'agglomération, les communes, la Marine Nationale, les organismes consulaires (Chambres de Commerce et d'Industrie, Chambres de Métiers et de l'Artisanat et Chambres d'Agriculture), les associations d'usagers et de défense de l'environnement.

Le périmètre concerné par le CdB s'inscrit dans une logique de fonctionnement des écosystèmes aquatiques, intégrant les relations rade - bassin versant. L'aire considérée s'étend sur un linéaire côtier de 50 km, entre la pointe de l'Eperon et le cap de Carqueiranne (Figure I-2) et auquel correspond un bassin versant de 180 km². Cette aire recouvre les zones raccordées aux différents réseaux d'assainissement dont les exutoires se situent dans la rade. Il englobe les 14 communes ayant un intérêt économique dans l'usage et le développement durable de la rade de Toulon (SIAT 2002).

Parmi les nombreuses actions programmées par le CdB, ayant pour but de restaurer la qualité des milieux aquatiques et de valoriser le patrimoine et l'économie de la rade, l'action n° 48 fixe comme objectif la cartographie de qualité des sédiments de la rade. Pour répondre à cette demande, le projet CARTOCHIM a été initié en 2008. Le laboratoire PROTEE (PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement) et la Marine Nationale par le biais de son laboratoire d'analyse (LASEM : Laboratoire d'Analyses de Surveillance et d'Expertise de la Marine) ont été désignés par le CdB en tant que maître d'œuvre pour mener à bien cette action,

associant également d'autres partenaires (IFREMER, IRSN, EPOC, LHMA). C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, dont les objectifs principaux ont été d'établir le diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes de la rade de Toulon (en surface, pour caractériser les apports récents ; et en profondeur, pour visualiser l'historique des apports dans la rade), puis d'évaluer les principaux processus de transfert vers la colonne d'eau (dynamique sédimentaire, flux diffusifs et remise en suspension des ETM).

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, permettront aux différents acteurs du CdB, parmi lesquels la Marine Nationale, de mettre en place les mesures appropriées nécessaire à l'amélioration de la qualité environnementale de la rade de Toulon.

CHAPITRE II :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les différents prélèvements et protocoles mis en place pour l'obtention des échantillons, ainsi que les différentes techniques analytiques employées pour leurs caractérisations.

II-1) Echantillonnage

L'étude des sédiments marins nécessite un échantillonnage approprié au vu de la complexité de ce compartiment. Le sédiment présente à la fois une fraction liquide (eaux interstitielles) et une fraction solide constituée par un ensemble de minéraux plus ou moins réactifs (quartz, argiles, carbonates, oxydes, sulfures, ...), par de la matière organique (protéines, lipides, polysaccharides, substances humiques, ...), et par des organismes vivants (micro et macro-organismes benthiques). La spéciation (*i.e.* forme chimique) et la distribution des ETM entre ces deux fractions est fortement dépendante des conditions biogéochimiques du milieu (E_h , pH, température, activité bactérienne...). Par conséquent, la modification de ces paramètres pourra influencer l'état de pseudo-équilibre établi (par des phénomènes de précipitations, dissolutions, adsorptions...), ce qui faussera la composition réelle du milieu. Ainsi le prélèvement devra préserver autant que possible la structure du sédiment pour limiter la perturbation de cet équilibre.

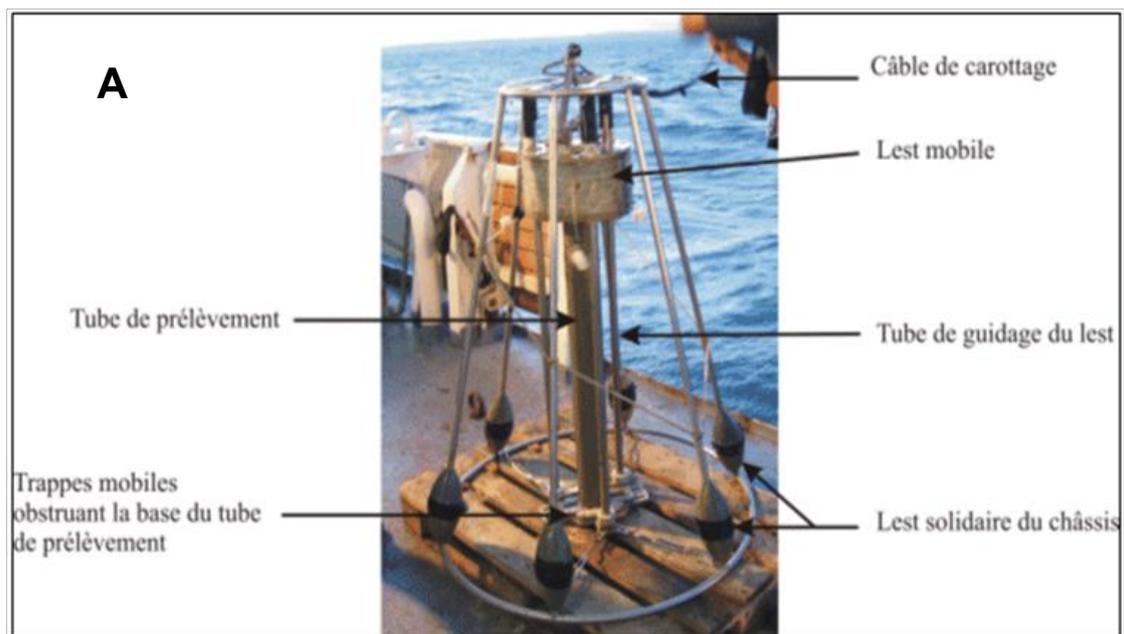
II-1.1 Prélèvements des carottes sédimentaires

Deux types de carottier ont été utilisés dans le cadre de ce travail : le carottier Interface et le carottier Kullenberg (Figure II-1 A et B).

Le carottier Interface (développé par le SHOM et l'IFREMER) permet le prélèvement de carotte sédimentaire d'une longueur maximale de 1m, et d'un diamètre de 9cm, au moyen d'un tube en plexiglas. Le fonctionnement du carottier d'Interface est basé sur la pénétration du tube dans le sédiment par l'effet conjugué de la masse du lest mobile (~ 250 kg) qui appuie sur le tube et de l'inertie produite par la vitesse de chute de l'ensemble dans l'eau de mer (1 m.s^{-1}). Lors de la remise sous tension du câble une fermeture étanche se met en place sur la partie supérieure du tube en plexiglas. Le sédiment prélevé est alors maintenu par aspiration jusqu'à arriver à l'interface eau/sédiment, puis des trappes mobiles de fermeture situées à la base du carottier se referment, le tube étant alors hermétiquement fermé, le carottier est remonté jusqu'à la surface, puis déposé sur le pont du bateau. Les tubes sont alors extraits

du carottier, fermés hermétiquement par des bouchons et conservés verticalement dans un support. Ce type de carottier présente l'avantage de préserver la structure du sédiment, l'interface entre le sédiment et l'eau de mer et entre le sédiment et l'eau interstitielle ne sont donc que peu modifiées.

Le carottier Kullenberg permet le prélèvement de carotte sédimentaire d'une longueur pouvant aller jusqu'à 5m, pour un diamètre de 8cm, au moyen d'un tube en PVC contenu dans une gaine métallique. Le carottier équipé d'un contrepoids (poids pilote sur la figure II-1) est descendu jusqu'au sédiment via un câble, lorsque le contrepoids touche le fond, le basculement du bras de levier déclenche la chute libre du carottier. Grâce à la masse du lest (~ 1 tonne), le tube s'enfonce dans le sédiment, le piston (placé à l'intérieur du tube PVC) reste au contact de l'interface eau-sédiment ce qui améliore la pénétration du sédiment dans le tube en PVC par un effet d'aspiration. Une fois remonté sur le pont, le tube PVC est sorti de sa gaine métallique pour être découpé en tronçons de 1m. L'intérêt de ce carottier est la réalisation de carottes profondes permettant d'obtenir un profil vertical du compartiment sédimentaire. Le désavantage de cette technique est le risque probable de compaction au moment de l'introduction, la structure du sédiment peut ainsi être modifiée.



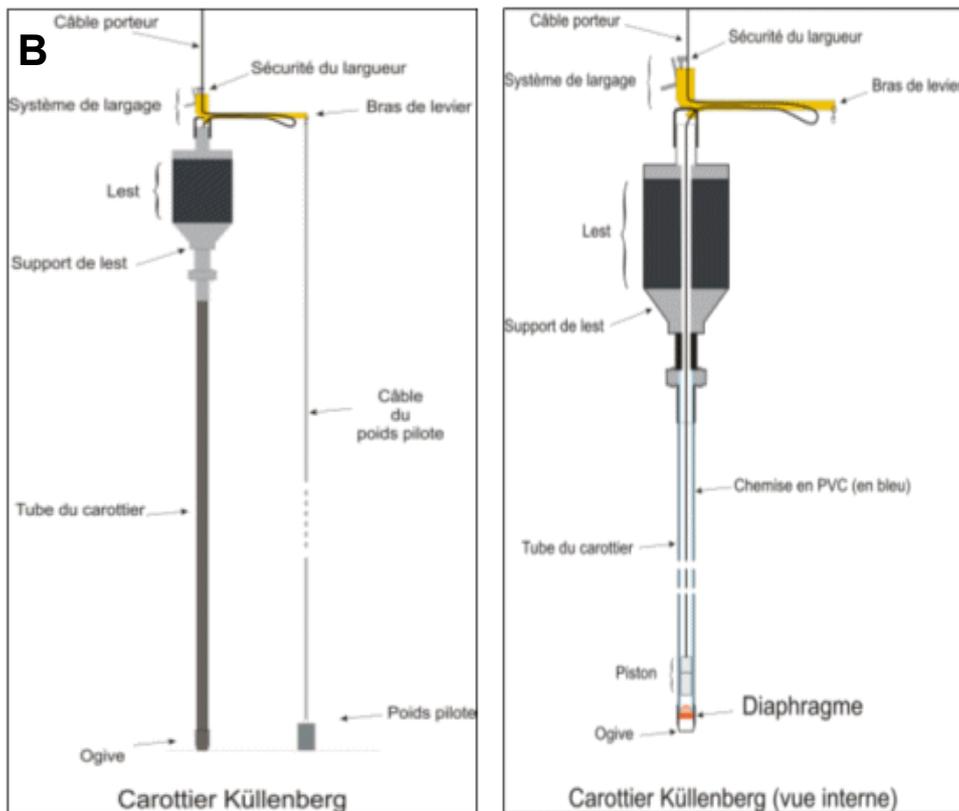


Figure II-1 (A et B) : Carottiers Interface (A) et Kullenberg (B). (Images SHOM)

Les positions sur la rade des différents points étudiés sont représentées sur la figure II-2 suivante. Les prélèvements des carottes de sédiment ont été effectués durant quatre campagnes grâce aux moyens et à la logistique de la Marine Nationale, en particulier du SHOM (*Service Hydrographique et Océanographique de la Marine*), du GSSM (*Groupeement de Service et de Soutien Militaire*), et du LASEM (*Laboratoire d'Analyses de Surveillance et d'Expertise de la Marine*):

- campagne 1: Décembre 2008 (points situés en Petite Rade)
- campagne 1bis: Février 2009 (complément points petite rade peu profond)
- campagne 2 : Juin 2009 (points grande rade)
- campagne 3 : Octobre 2009 (Interfaces Hautes Résolutions + Kullenberg)

En raison de la faible bathymétrie de certains points de la rade, l'utilisation d'un bateau militaire n'a pas toujours été possible. Pour remédier à ce problème, il a été décidé d'effectuer ces prélèvements (*i.e.* peu profonds) par plongeurs (GSSM) à l'aide d'un zodiac. Les carottes ont été réalisées avec les mêmes tubes plexiglas que ceux utilisés avec le carottier Interface (campagne 1bis).

Pour chacun des prélèvements, les coordonnées géographiques (position GPS), la profondeur, la température et la salinité de l'eau, la hauteur de sédiment prélevé, ainsi qu'une description sommaire des carottes, ont été répertoriées.

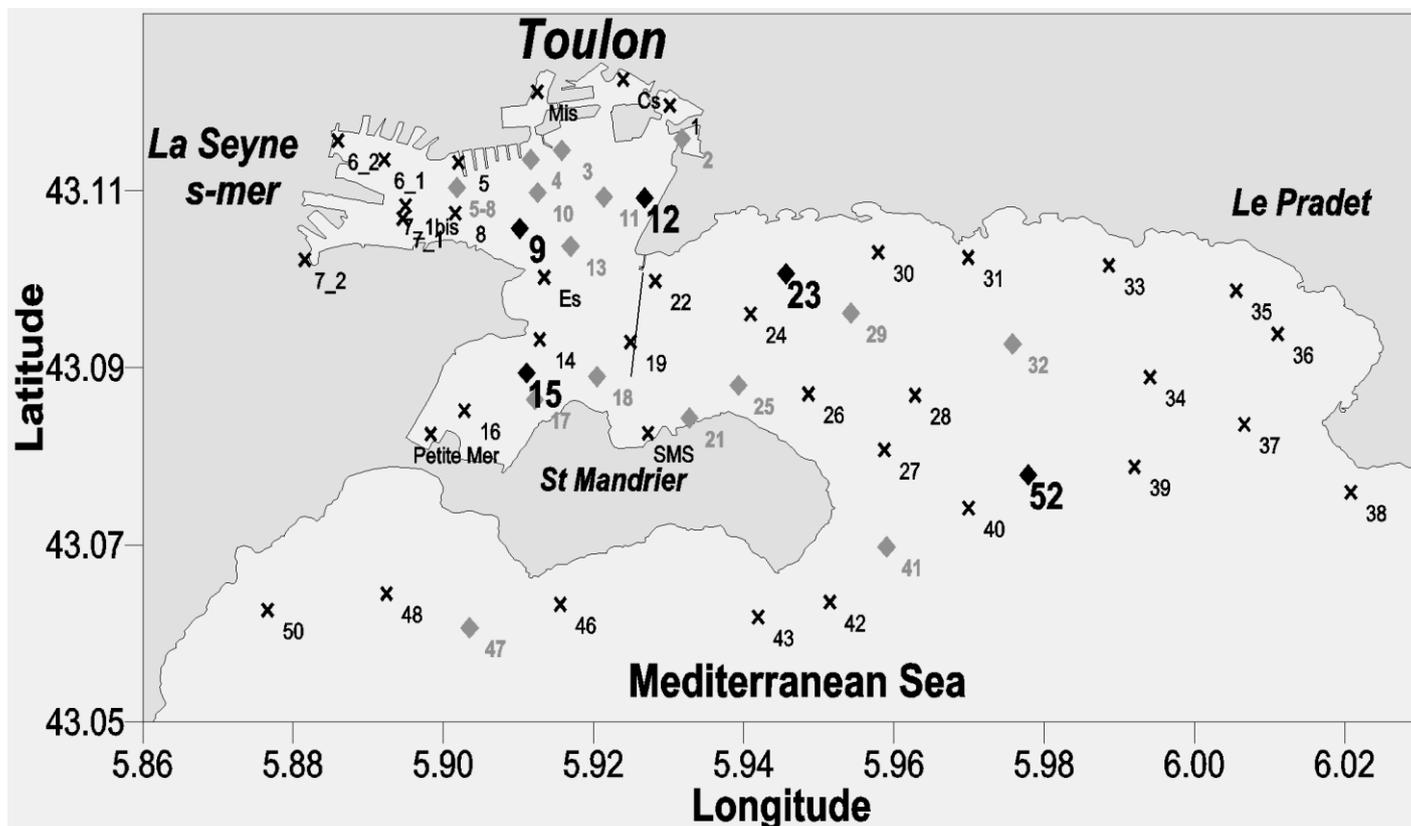


Figure II-2 : Localisation des points de prélèvements sur la rade de Toulon

- ◆ Carottes Interface classiques + Interface HR + Kullenberg HR
- ◆ Carottes Interface classiques + Kullenberg MR + Kullenberg BR
- × Carottes Interface classiques + Interface HR (point MIS)

Le positionnement des points de prélèvement a été effectué après discussion entre les différents partenaires (Contrat de Baie, Marine Nationale, PROTEE). En premier lieu, la densité des points se devait d'être suffisamment importante pour obtenir une couverture spatiale conséquente de la rade. D'autre part, des études antérieures avaient été menées sur la rade, en particulier des études radioécologiques (étude IPSN 1997 – campagne Nephtoul ; étude IPSN 2000 – campagne SIAT) et des études sur la contamination chimique du sédiment (étude SIAPE 1997 ; étude LASEM 2007). L'analyse des différents résultats obtenus a donc également influencé le choix des sites de prélèvement.

Les carottes Haute Résolution (cf. paragraphe II-1.2b) ont été prélevées à des emplacements stratégiques de la rade. Les points 9 et 12 ont été choisis car déjà étudiés par l'IRSN (calcul des taux moyens de sédimentation), le point 9 est situé au milieu de la petite rade et le point 12 est localisé à l'emplacement d'une ancienne base de sous-marins (détruit en 1944 par bombardement). Le point 15 est situé au milieu de la baie du Lazaret, où sont présentes des fermes aquacoles (pisciculture et mytiliculture). Le point 23 est localisé à la sortie de l'Eygoutier (rivière récupérant les eaux pluviales et de ruissèlements de Toulon). Le point 52 localisé en sortie de grande rade, donc normalement moins exposé aux pollutions anthropiques, a été choisi pour servir de point de contrôle. Enfin, le point MIS (situé dans la zone militaire) initialement non-prévu, a été rajouté comme Interface HR suite aux fortes teneurs en ETM mesurées dans le sédiment de surface (0-5 et 5-10cm) au cours de ce travail.

II-1.2 Traitements des carottes sédimentaires

En fonction de l'objectif, différents protocoles de découpe ont été mis en place :

II-1.2a. Carottes Interface classiques (tranches 0-5 cm et 5-10 cm)

Dans le but d'obtenir la cartographie de la contamination métallique de surface, caractérisant les apports récents, 55 points ont été échantillonnés, en dupliquât, de manière à homogénéiser la prise d'essai, sur l'intégralité de la rade. L'utilisation du carottier Interface a également permis la récupération de l'eau surnageante au sédiment. Cette eau a été prélevée dans le but de mesurer plusieurs paramètres caractérisant l'interface eau/sédiment. Ces paramètres sont : la température, le pH,

la salinité, le potentiel Redox, la teneur en métaux dissous, et le carbone organique dissous (COD). L'eau surnageante a été prélevée au moyen d'une seringue, puis filtrée à 0.2 µm sur filtres seringues en nitrate de cellulose (Sartorius) pour l'analyse des métaux, ou filtrée à 0.7 µm sur filtres seringue en fibre de verre (GF/F, Whatman) pour l'analyse du carbone organique dissous. Le sédiment a ensuite été découpé en tranches de 5 cm (0-5 cm et 5-10 cm) au moyen d'un dispositif comprenant un piston en téflon, une table de fixation du tube plexiglas équipé d'un cric hydraulique (permettant une découpe centimétrique), et adaptable avec une boîte à gant pour travailler le cas échéant sous atmosphère inerte (azote) (Figure II-3). Les tranches de 5 cm obtenues en dupliquât sont mélangées et réparties dans des flacons (HDPE) de 2 L (pour l'analyse des contaminants inorganiques) et dans des barquettes aluminium (contaminants organiques). L'ensemble a été stocké au congélateur à -20°C, mis à part une petite quantité de sédiment frais (5 g) destiné à l'analyse de la granulométrie. Ces carottes étant destinées à la mesure de la teneur totale en ETM, éléments majeurs et contaminants organiques, les coupes se sont effectuées à l'air ambiant.

II-1.2b. Carottes Interface Haute Résolution (tranches de 2cm)

Afin d'étudier la dynamique des ETM entre le sédiment et l'eau interstitielle, six carottes Interface ont subi une découpe haute résolution. Ces carottes HR ont été échantillonnées en dupliquât et découpées tous les 2 cm, sous atmosphère inerte (N₂) dans une boîte à gant (Figure II-3). Les tranches de chacune des carottes sont stockées et homogénéisées dans des flacons HDPE de 150 mL, puis transférées dans des tubes de centrifugation de 50 mL (Corning). La centrifugation a été effectuée à 4500 rpm pendant 10 mn à une température contrôlée de 20°C. L'eau interstitielle extraite est ensuite récupérée au moyen d'une seringue, toujours sous atmosphère inerte, filtrée à 0.2 µm sur filtres seringues en nitrate de cellulose, puis distribuée dans différents flaconnages selon les analyses à réaliser. La méthode d'échantillonnage classique employée pour la caractérisation des eaux est synthétisée en figure II-4. Après centrifugation, les fractions solides de chacune des tranches sont homogénéisées, séparées en 2 fractions, puis stockées respectivement dans un flacon en HDPE 150mL et une barquette aluminium. L'ensemble est congelé à -20°C. Comme pour les Interfaces classiques, une petite

quantité de sédiment frais a été prélevée (~5g) avant centrifugation, pour la détermination de la granulométrie. Parallèlement à ces prélèvements, une carotte percée par des trous espacés de 2 cm (fermée par un ruban adhésif au moment du prélèvement) a été prélevée pour chacun de ces points, dans le but de mesurer les profils verticaux du pH et du E_h .

II-1.2c. Carottes Kullenberg (tranches de 10 – 20 – 50 cm)

Pour retracer l'historique des apports sur la rade sur une période de temps plus importante, 5 carottes Kullenberg ont été prélevées aux mêmes emplacements que les carottes Interface HR (point MIS exclu car peu profond). Ces carottes ont été découpées par tranche de 10 cm sous air ambiant (Kullenberg HR). Le sédiment obtenu a été placé dans des flacons de 2 L (HDPE) et des barquettes aluminium, et placés au congélateur à -20°C . D'autres carottes Kullenberg ont été prélevées (cf. Figure II-1), et découpée en tranche de 20 cm (moyenne résolution : Kullenberg MR) ou 50 cm (basse résolution : Kullenberg BR). Le prélèvement de ces carottes BR et MR a été effectué pour répondre aux attentes des gestionnaires (Contrat de Baie et Marine Nationale), mais ne présentant pas un intérêt scientifique réel, elles n'ont pas été étudiées dans le cadre de ce travail.

L'ensemble des sédiments obtenus (Interfaces classique et HR, Kullenberg) ont ensuite été lyophilisés (Lyofal, Salon de Provence), puis tamisés manuellement à 2 mm au laboratoire, et stockés au congélateur dans des flacons en HDPE de 30 mL (analyses inorganiques) et flacons en verre ambré de 24 mL (analyses organiques), jusqu'à leur analyse.

Les échantillons d'eau (eaux surnageantes et eaux interstitielles) destinés à l'analyse des métaux (flacons de 30 mL Nalgène) ont été acidifiés avec 30 μL HNO_3 suprapur (65%, Merck), pour empêcher la précipitation des éléments traces métalliques (en particulier du fer et du manganèse). Les échantillons destinés à l'analyse du carbone organique dissous (flacons verre de 24 mL) ont été azidifiés par 30 μL d'azoture de sodium (NaN_3 , 1M, Prolabo), pour bloquer l'activité biologique.

La figure II-5 suivante récapitule le mode opératoire appliqué pour la récupération des différents échantillons.

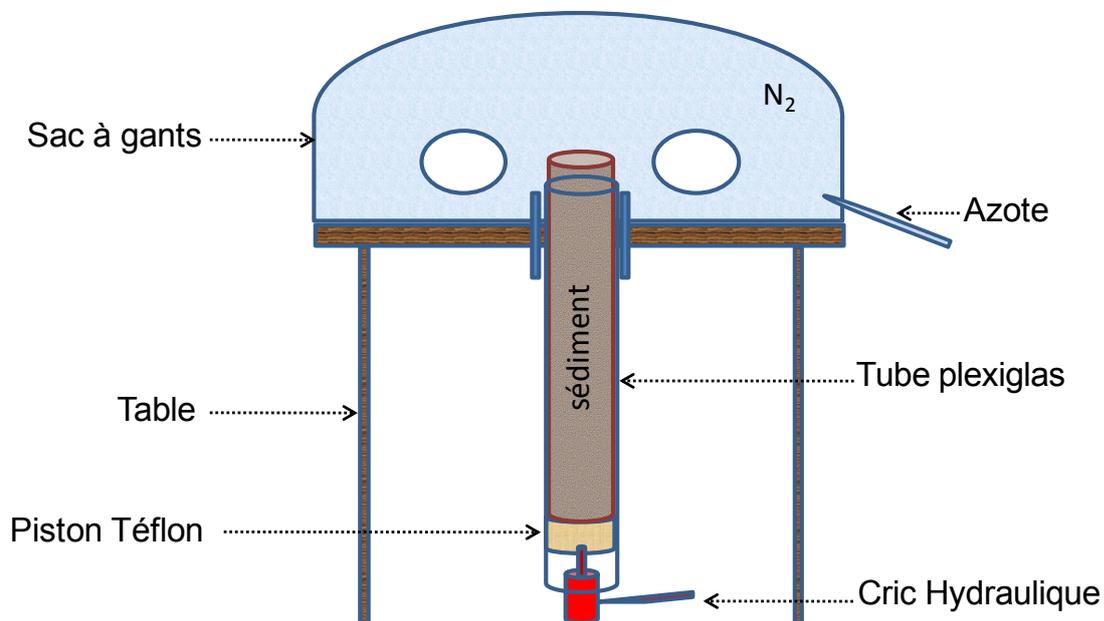


Figure II-3 : Schéma de la table de découpe

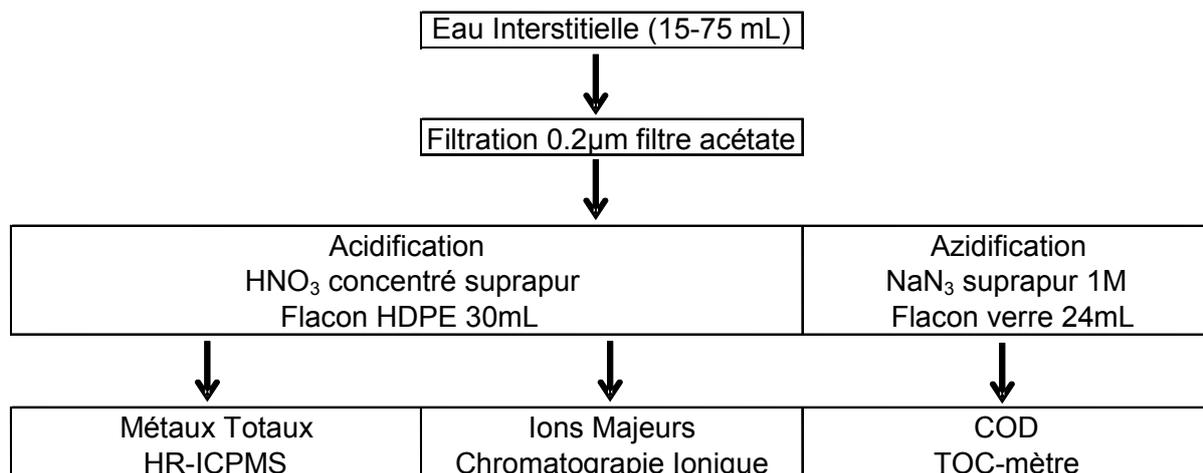


Figure II-4 : Echantillonnage et outil analytique utilisés pour la caractérisation des eaux interstitielles.

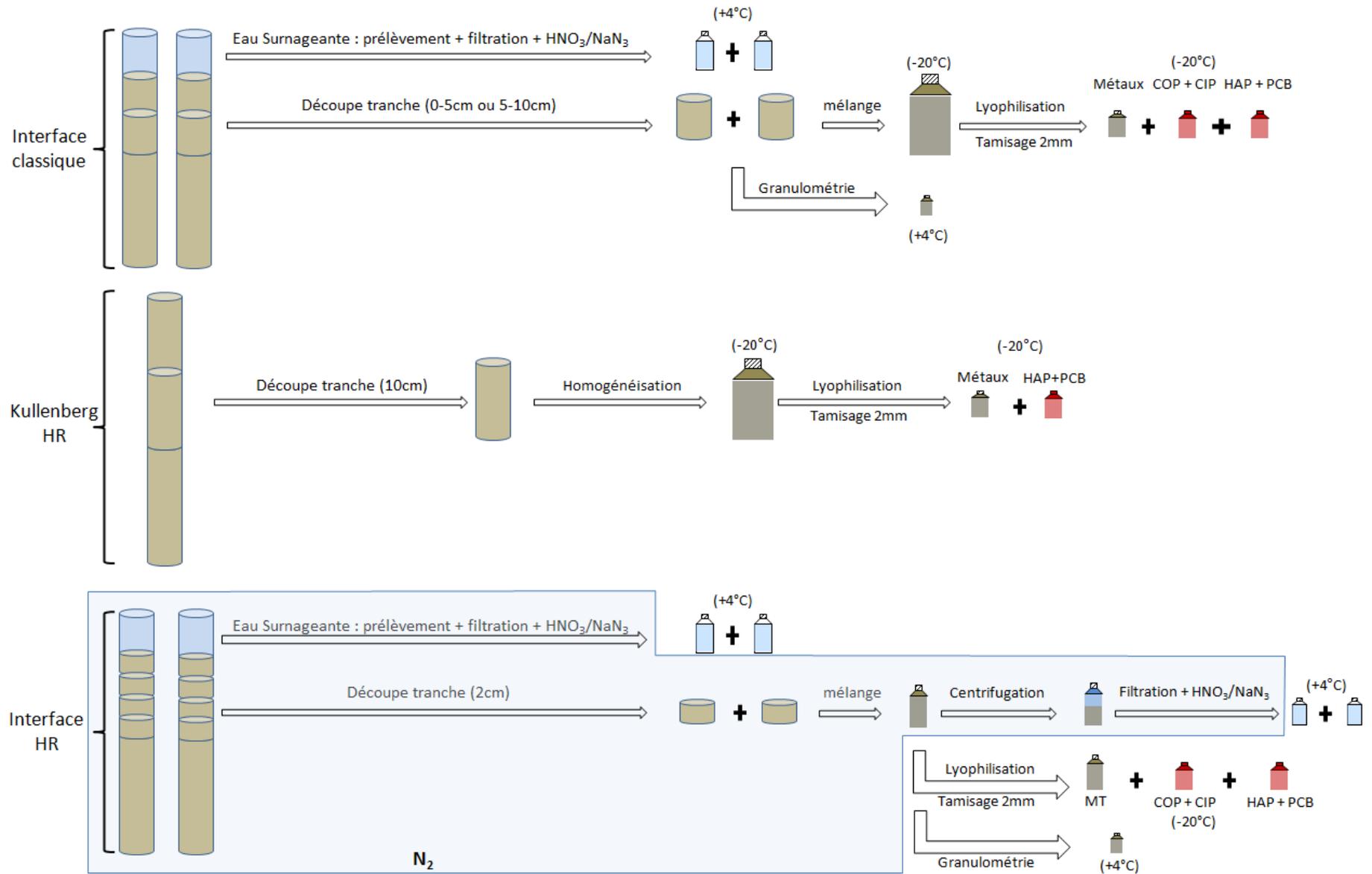


Figure II-5 : Schéma récapitulatif du traitement des échantillons

II-2) Analyses des échantillons

II-2.1 Paramètres physico-chimiques

- *Potentiel Redox E_h et pH :*

Les mesures ont été effectuées directement dans l'eau surnageante et tous les 2 cm dans les carottes de sédiment (HR) au moyen d'une électrode redox combinée (12mm) constituée d'un fil de Pt et d'une référence interne Ag/AgCl/KCl_{sat} (Bioblock Scientific 83902), et d'une électrode de pH combinée de pénétration (8mm) avec pour référence interne Ag/AgCl/KCl-3M (Bioblock Scientific 93136). Les valeurs du potentiel redox ont été normalisées par rapport à l'Electrode Normale à Hydrogène en ajoutant la valeur du potentiel redox du couple Ag/AgCl ($E=199\text{mV}$).

- *Température, salinité et oxygène dissous :*

Les mesures ont été réalisées pour toutes les eaux surnageantes grâce à une sonde multiparamètres (Hydrolab Surveyor 4a).

- *Teneur en eau :*

La teneur en eau des sédiments a été obtenue par différence de masse entre le sédiment humide (m_{Sh}) et le sédiment sec (m_{Ss}) après lyophilisation, en corrigeant par la masse de sel.

- *Porosité Φ*

La porosité des sédiments a été calculée à partir de la teneur en eau du sédiment, selon la formule décrite par *Avnimelech et al. (2001)* :

$$\phi = \frac{\%H_2O}{\%H_2O + \left(\frac{1 - \%H_2O}{\rho_{sed}} \right)}$$

Avec la densité du sédiment (ρ) fixée à 2.65g.cm^{-3} (*Boudreau, 1997*).

II-2.2 Caractérisation de la fraction solide

Dans ce paragraphe sont décrites en premier lieu les techniques ne nécessitant aucun prétraitement de l'échantillon, puis les différentes minéralisations effectuées sur le sédiment sont présentées, enfin les techniques analytiques utilisées pour caractériser le sédiment minéralisé sont exposées.

II-2.2a. Granulométrie

L'ensemble des sédiments a été tamisé à 2 mm. La différence de masse avant et après tamisage a permis le calcul de la fraction supérieure à 2 mm (i.e. graviers).

Pour obtenir la répartition granulométrique sur l'ensemble des classes de taille, la technique par diffraction laser a été utilisée. Les analyses ont été effectuées sur un appareil (LS 13320 Beckman Coulter) mis à disposition par l'équipe du Dr. Hervé Thebault (IRSN de la Seyne-sur-mer). La méthode utilisée a été développée par Cédric Marion (*Thèse de doctorat, IRSN 2006-2010*). Le protocole utilisé a été le suivant : 1g de sédiment humide est mélangé avec 100mL d'eau, et mis sous agitation pendant 1h dans des béchers de 100mL de manière à homogénéiser l'échantillon. Les débris végétaux sont retirés pour ne pas fausser la mesure. En effet, l'appareil intègre tout ce qui passe devant le rayon laser comme des particules sphériques et les classes par tailles en fonction de leur diffraction. Les débris végétaux seraient ainsi considérés comme des particules de sédiment de taille supérieure à 2mm. Au bout d'une heure d'agitation, 10mL de la solution obtenue sont prélevés et mis dans des tubes à essai. Chaque solution est analysée en triplicat pour valider les mesures effectuées. La distribution granulométrique de l'échantillon est exprimée en pourcentage volumique pour 117 classes de taille, comprises entre 0.04 μm et 2000 μm . Les différentes fractions sont regroupées pour obtenir la proportion des argiles (<4 μm), des limons fins (4-20 μm) et limons grossiers (20-63 μm), des sables fins (63-200 μm) et des sables grossiers (200-2000 μm). La distribution médiane de chaque échantillon a également été répertoriée. La justesse de l'appareil a été vérifiée avant chaque séquence d'analyse grâce à un échantillon certifié (sable de Fontainebleau). Les résultats obtenus sur les réplicats ont montré une bonne reproductibilité des mesures avec en moyenne 3% de variation sur la classe médiane et 5% pour chacune des classes de la distribution granulométrique.

II-2.2b. Analyse du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total a été déterminé au laboratoire sur un TOC- V_{CSH} (Shimadzu), couplé à un module SSM-5000A, à partir du sédiment sec et tamisé à 2mm. Le carbone total est tout d'abord déterminé par oxydation catalytique à haute température (900°C) sous flux d' O_2 suivi d'une détection infrarouge (IR) du CO_2 produit (Benner and Strom, 1993). L'appareil est calibré au moyen de glucose (Fisher Scientific, Analytical Reagent Grade) avec une précision de 0.1mg_C. Le carbone inorganique total est déterminé après acidification par H_3PO_4 (Fisher Scientific, Analytical Reagent grade, 85%) à 200°C également par détection IR du CO_2 libéré. L'appareil est calibré en utilisant $NaHCO_3/Na_2CO_3$ (Shimadzu) avec une précision de 0.1mg_C. Le carbone organique total s'obtient par différence entre la teneur en carbone total et la teneur en carbone inorganique total.

Chaque échantillon a été analysé en triplicat, la déviation standard moyenne obtenue a été de 2.3% pour le CT et de 2.4% pour le CIT.

II-2.2c. Analyse des composés majeurs par Fluorescence des Rayons X (FRX)

L'analyse des éléments majeurs a été effectuée par FRX au Centre d'Analyse Minérale (CAM) de l'université de Lausanne (UNIL) dans l'équipe du Pr. Hans Rudy Pfeiffer avec l'aide de Jean-Claude Lavanchy et Morgane Tournier, sur un appareil Philips PW 2400 équipé d'un tube RX à anode au rhodium (Rh). Le sédiment lyophilisé et tamisé à 2mm a été préalablement broyé à 50 μm dans un broyeur à anneaux en carbure de tungstène (NAEF modèle M02), puis déposé ($\approx 10-15$ g) dans des boîtes fermées avec de la cellophane pour être analysé. L'appareil est pré-étalonné avec des étalons commerciaux contenant des concentrations connues des divers éléments recherchés. Les limites de détection de l'appareil sont d'environ 0.01% pour les éléments majeurs (Na, Mg, Ca, Si, Al, Fe, Cl, K, Ti, S) et de 1 à 5 ppm pour les éléments traces (Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Le principe de la FRX est basé sur l'irradiation de l'échantillon par des rayons X (générés par l'anode au Rhodium exposée à une différence de potentiels extrêmement forte). L'interaction de ces photons X primaires avec les atomes de l'échantillon conduit à l'éjection d'électrons situés sur certaines orbitales électroniques (en particulier les orbitales K et L). Le réarrangement électronique pour que l'atome revienne à son état fondamental (non excité), produit des photons X secondaires (fluorescence X)

caractéristiques des éléments présents. Les intensités des raies (K ou L) des éléments recherchés sont mesurées au moyen d'un spectromètre séquentiel à dispersion des longueurs d'onde. Les différentes longueurs d'onde émises par l'échantillon sont séparées selon leur angle de diffraction à partir de la loi de diffraction de Bragg : $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (avec n : l'ordre de diffraction ; λ : la longueur d'onde des rayons X ; d : la distance interréticulaire ; θ : le demi-angle de déviation). Ces intensités sont converties en concentration après correction des interférences spectrales et des effets inter-éléments (effets d'absorption et de rehaussement), à partir des courbes d'étalonnage réalisées avec les échantillons de référence certifiés.

II-2.2d. Analyse des teneurs en mercure et méthylmercure

La teneur en mercure total contenu dans le sédiment a été déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique à vapeur froide (CV-AAS) sur un analyseur de mercure AMA 254 (Altec) mis à disposition par le Dr. Daniel Cossa (IFREMER, la Seyne-sur-mer). De 30 à 100mg de sédiment lyophilisé et tamisé à 2mm sont déposés dans une cuvette en nickel, chauffée à 550°C dans un four tubulaire. Le mercure ainsi volatilisé sous forme Hg^0 est entraîné par un gaz vecteur (O_2) jusqu'à un piège d'or sur lequel il va s'amalgamer. Le mercure accumulé est ensuite désorbé par un brusque chauffage du piège (900°C) et entraîné par le flux d'oxygène jusqu'aux cellules de détection où la mesure s'effectue par absorption à la longueur d'onde du mercure (253.65 nm). Le mercure est ensuite quantifié à partir de l'étalonnage interne de l'appareil. La validité des mesures est vérifiée au début et en cours d'analyse au moyen d'un standard certifié, le sédiment MESS-3 (91 ± 9 ppb). Sur l'ensemble des analyses ($n = 20$) le MESS-3 a indiqué une concentration moyenne de 87 ± 5 ppb.

La teneur en méthylmercure (somme du mono- et du di- méthylmercure) dans le sédiment a été effectuée par l'équipe du Dr. Daniel Cossa (IFREMER, Nantes) par GC-ICP-MS (GC-Focus with X-series ; Thermo Electron). Une dilution isotopique par ajout d'une quantité connue de Me^{202}Hg est réalisée sur 300 mg de sédiment, suivie d'une lixiviation par HNO_3 6M. La phase aqueuse est récupérée par centrifugation. Le MeHg est ensuite propylé à pH 4 par ajout de 100 μL de tétrapropylborate 4% puis extrait avec 0.3 mL de toluène pour analyse. La validité des analyses est vérifiée

au moyen du standard CRM IAEA-405 certifié à 5.49 ± 0.53 ppb, les analyses ($n=3$) ont indiqué une concentration moyenne équivalente à 5.64 ± 0.14 ppb.

II-2.2e. Taux de sédimentation

Le taux de sédimentation apparent a été déterminé en appliquant la méthode de datation au plomb 210 sur des carottes hautes résolutions découpées tous les centimètres au centre IRSN de la Seyne-sur-mer. Le comptage a été réalisé par spectrométrie gamma sur des géométries contenant 60 mL de sédiment sec tamisé à 2mm puis broyé à 200 μm . Le spectromètre utilisé est équipé d'un détecteur au Germanium hyper pur (HPGe) possédant une fenêtre en Beryllium (Be) de 0.5 mm d'épaisseur (*Bouisset and Calmet, 1997*). Le comptage du ^{210}Pb (durée de $\frac{1}{2}$ vie = 22.3 ans) a été réalisé pendant une durée de 24 à 48 heures à partir de ses émissions de photons à 661.7 keV. Les effets d'auto-adsorption (adsorption à l'intérieur de l'échantillon des photons émis par celui-ci), qui se produisent généralement pour les radionucléides de faible énergie tels que le ^{210}Pb et qui peuvent représenter jusqu'à 7% de l'activité, ont été corrigés. Les mesures ont été réalisées après au minimum 4 semaines d'équilibre, pour permettre l'estimation du ^{210}Pb supporté à partir de l'activité du ^{214}Pb .

Le ^{210}Pb est l'un des isotopes naturels du plomb et fait parti de la chaîne de désintégration de l'uranium 238. Il est produit dans l'atmosphère à partir de la décroissance du radon 222, émanant des roches et des sols continentaux. Le ^{210}Pb se dépose, par retombées humides et sèches, à la surface des mers et océans, où il est rapidement associé aux particules, qui par sédimentation vont s'accumuler sur le fond. Le profil vertical du ^{210}Pb est donc dépendant du taux d'accumulation et de la dégradation physique des sédiments (*Sharma et al. 1987 ; Radakovitch et al. 1998 ; Arnaud et al. 2002 ; Miralles et al., 2005 ; Marion et al., 2010*). L'activité du ^{210}Pb dans le compartiment sédimentaire est fonction du ^{210}Pb supporté par les particules (dit en excès) et du ^{210}Pb produit par décroissance in situ du ^{226}Ra (gaz qui s'échappe naturellement du sol et des sédiments). L'activité totale est définie par la relation suivante : $A_t = A_{\text{excès}} + A_{\text{supportée}}$

L'excès de ^{210}Pb , par rapport au ^{226}Ra , à l'équilibre dans le sédiment permet d'établir une chronologie allant jusqu'à 100-150 ans, temps nécessaire au système pour retrouver l'équilibre (5 à 6 fois sa période), grâce à l'équation suivante :

$$A_{(z)} = A_{(0)}e^{-\lambda t}$$

Avec $A(0)$: activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{excès}}$ à l'interface eau-sédiment et λ : constante de décroissance radioactive du ^{210}Pb (0.0314 an^{-1})

L'activité en $^{210}\text{Pb}_{\text{excès}}$ est déterminée en soustrayant à la valeur du ^{210}Pb celle du ^{214}Pb , en équilibre avec le ^{226}Ra . Le taux de sédimentation apparent est estimé à partir de la pente de la régression linéaire du logarithme de l'activité du $^{210}\text{Pb}_{\text{excès}}$ en fonction de la profondeur, en assumant d'une part une accumulation en état d'équilibre et d'autre part une activité constante du $^{210}\text{Pb}_{\text{excès}}$ déposé dans les particules (*Appleby and Oldfield, 1992*).

II-2.2f. Minéralisations du sédiment

- **Attaque semi-totale**

Le dosage des ETM dans le sédiment se réalisant à partir d'échantillons liquides (excepté Hg), une étape préalable de minéralisation est obligatoire. La minéralisation par attaque acide consiste à mettre en contact une quantité connue de sédiment avec un volume d'acides forts pour solubiliser les différentes phases porteuses (*i.e.* oxydes, sulfures, carbonates, MO, argiles) et ainsi libérer les ETM qui y étaient associés. Dans notre cas, une attaque semi-totale à l'eau régale ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1V:3V, Fisher Scientific Trace Analysis Grade, HNO_3 70%, HCl 37%) a été réalisée. L'utilisation d'un minéralisateur micro-onde (ANTON PAAR® Multiwave 3000, avec contrôle de pression et de température, équipé d'un rotor 48 tubes) a permis d'augmenter la cinétique de la réaction. Le protocole optimisé a été le suivant : 100 mg de sédiment sec et tamisé à 2 mm sont pesés précisément et mis en contact avec 10 mL d'eau régale dans les réacteurs en téflon (50 mL, PTFE) du minéralisateur. Le programme d'attaque est le suivant : montée à 1200W en 10mn ; palier 40mn à 1200W ; descente à 0W pendant 20mn. Une fois le programme terminé, l'échantillon refroidi est filtré au moyen d'un filtre seringue en acétate (0.2 μm , Sartorius) préalablement rincé à l'acide nitrique 10% et à l'eau milliQ ; puis dilué à 100 mL dans une fiole jaugée avec de l'eau milliQ. Pour valider notre procédure de minéralisation, du sédiment certifié (PACS-2) a été minéralisé simultanément à chaque série d'attaque. Les rendements d'extraction, obtenus par spectrométrie

d'absorption atomique (four graphite et flamme), sont présentés dans le tableau I-1. Le blanc de la méthode a été mesuré pour chaque série de minéralisation afin de vérifier qu'aucune contamination significative n'était apportée, et des répliquas d'analyse ont été effectués. Les blancs obtenus sont restés inférieurs à la limite de détection pour As, Cr, Cu, Ni, et Pb. Le zinc a présenté des blancs plus élevés, en restant cependant négligeables par rapport aux concentrations mesurées dans les échantillons (<1%). Les écarts-types (RSD) sur la mesure des différents répliquas d'échantillons sont restés pour l'essentiel inférieur à 10%. Néanmoins, lorsque l'écart-type a dépassé 10%, la mesure a été renouvelée.

Tableau I-1 : Validité de l'extraction à l'eau régale par rapport au sédiment PACS-2.

PACS 2 (n = 20)		
	Valeurs Certifiées (mg/kg)	Valeurs Mesurées (mg/kg)
Cu	310 ± 12	307 ± 12
Pb	183 ± 8	173 ± 7
Zn	364 ± 23	337 ± 10
Ni	39.5 ± 2.3	37.9 ± 3.3
Cd	2.11 ± 0.15	2.27 ± 0.21
Cr	90.7 ± 4.6	71.6 ± 2.0
As	26.2 ± 1.5	25.9 ± 1.4

Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs certifiées montrant l'efficacité de ce protocole de minéralisation. Le chrome présente le plus mauvais rendement d'extraction (~79%), probablement lié au fait qu'il est considéré comme un métal réfractaire, donc plus résistant aux attaques acides. Il faut également préciser qu'une attaque totale en présence d'HF aurait pu augmenter ce pourcentage en solubilisant la matrice minérale de l'échantillon (i.e. silice), mais compte tenu de sa dangerosité d'utilisation, son utilisation est proscrite au laboratoire PROTEE.

- **Extractions simples : attaques sélectives des composés réactifs**

La détermination des teneurs totales en métaux est une information importante et nécessaire pour évaluer le stock métallique présent dans le sédiment. Cependant elle ne renseigne pas sur la possible biodisponibilité et mobilité des métaux (*Tessier et al., 1979*). Pour appréhender cette information deux types d'extraction simple ont été réalisées : ascorbate et acide chlorhydrique.

1) Attaque à l'ascorbate

L'attaque à l'ascorbate permet la mise en solution des oxy-hydroxydes de manganèse et de fer amorphes (*i.e.* facilement réductibles par les bactéries) (*Kostka et Luther, 1994 ; Anschutz et al., 1998 ; Hyacinthe et Van Cappellen, 2004*). L'intérêt de cette attaque est de quantifier la teneur des oxy-hydroxydes de Fe et de Mn néoformés consécutivement aux réactions diagénétiques, et des ETM qui y sont associés. Le protocole utilisé a été le suivant : 600 mg de sédiment sec et tamisé à 2 mm sont mis en contact avec 20 mL de solution d'ascorbate et agité pendant 24H. La solution d'ascorbate est obtenue en faisant réagir 50g d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) avec 50 g de citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$) et 20 g d'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) dans 1L d'eau. L'hydrogénocarbonate sert de tampon pour maintenir le pH à 8 ; le citrate de sodium permet la complexation des métaux mis en solution ; l'acide ascorbique sert de réducteur vis-à-vis des oxydes. A la fin des 24h d'agitation, les échantillons sont centrifugés pendant 10mn à 3500 rpm, puis filtrés à 0.2 μm avec des filtres en acétate et acidifiés avec HNO_3 suprapur pour prévenir d'une éventuelle re-précipitation des métaux.

2) Attaque à HCl 1M

L'utilisation de l'acide fort HCl (1M) permet la mise en solution des oxy-hydroxydes de Fe et Mn (amorphes et cristallisés), des carbonates, des phases organiques labiles, des divers sulfures de fer et métalliques amorphes (*Huerta Diaz et Morse, 1990 et 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; Hyacinthe et Van Cappellen, 2004 ; Hyacinthe et al., 2006 ; Larrose et al., 2010*), et par conséquent des ETM associés à l'ensemble de ces phases. Le protocole utilisé a été le suivant : 600mg de sédiment sec et tamisé à 2mm a été mis en contact avec 20 mL d'HCl à 1M, puis mis en

agitation pendant 24H. Le protocole de récupération des échantillons est par la suite identique à l'extraction à l'ascorbate.

- **Analyse des minéralisats**

Une fois minéralisés, filtrés, et dilués à 100 mL, les échantillons sont prêts pour analyse. Au vue du nombre important d'échantillons plusieurs laboratoires (PROTEE et LASEM Cherbourg) ont participé à la quantification des métaux, ceci a d'ailleurs permis des inter-calibrations pour vérifier la validité des analyses. Les données obtenues par FRX au CAM (Université de Lausanne) ont également pu être comparées. Les teneurs totales en ETM ont été mesurées soit par spectrométrie d'absorption atomique équipé d'un four graphite (GF-AAS, Thermo Electron Corporation FS 95, Furnace autosampler, M series AA spectrometer), soit par spectrométrie d'absorption atomique par flamme (FAAS, Varian model 220FS).

- Mesure par spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Le principe de la mesure repose sur la vaporisation (ou atomisation) de l'échantillon liquide par une source de chaleur (atomiseur = flamme ou four graphite électrothermique). Le nuage d'atomes obtenu est alors placé dans un rayonnement lumineux produit par une lampe à cathode creuse. La lampe à cathode creuse contient l'élément recherché et émet une radiation spécifique (même longueur d'onde) propre à cet élément. Les atomes dans leurs états stables (ce qui est le cas de la plupart des atomes dans une source de chaleur de l'ordre de 2000 à 3000K) absorbent l'énergie apportée par la radiation lumineuse et passent à un état excité, instable. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée (par différence entre l'absorbance initiale et l'absorbance obtenue par l'excitation des atomes) et produit un signal électrique dont l'intensité est proportionnelle à cette absorption. Pour ne pas surestimer l'absorbance mesurée, l'appareil est équipé d'un monochromateur qui permet d'éliminer les radiations autres que celle à la longueur d'onde de l'élément recherché. A partir d'une gamme d'étalonnage construite avec des concentrations connues de l'élément recherché [$Abs = f(C)$], la concentration dans l'échantillon est déterminée.

En mode flamme (mélange air-acétylène), la limite de détection est de l'ordre du mg.L^{-1} . La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très court de passage dans la flamme. Pour accroître la sensibilité de l'analyse, il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation électrothermique. Celle-ci est réalisée au moyen d'un four graphite d'un volume réduit sous atmosphère inerte (argon). La limite de détection est alors de l'ordre du ppb.

Un des problèmes rencontrés en spectrométrie d'absorption atomique, provient d'absorptions non spécifiques insuffisamment corrigées. Celles-ci sont de deux types, principalement :

- des absorptions moléculaires dues à certains halogénures (KCl, KBr, CaCl₂, NaCl) se traduisant par de larges bandes entre 200 et 380 nm (*Rousselet, 1980*) ;
- des absorptions continues s'étendant pratiquement dans tout le spectre, dues à de fines particules solides ou liquides non décomposées et ayant pour effet de diffuser la lumière incidente. Ce phénomène est observé dans les flammes, lorsque la solution d'analyse est fortement chargée en sels minéraux et plus fréquemment dans les fours où des fumées accompagnent l'atomisation.

Pour corriger ces bruits de fond, la correction par effet Zeeman (inverse) a été utilisée, qui consiste à appliquer un champ magnétique modulé sur la source d'atomisation (*Pinta et al., 1982*). En l'absence de champ magnétique, le détecteur reçoit la radiation qui assure la mesure de l'absorbance totale. Lorsque le champ est établi, seules certaines radiations seront reçues (celles émises par les longueurs d'ondes non-spécifiques à l'élément recherché), et la mesure donne l'absorbance non-spécifique. L'absorbance spécifique à l'élément recherché s'obtient par la différence entre l'absorbance totale et l'absorbance non-spécifique (*Liddell et Prodie, 1980*).

Pour contrer les effets de matrice, qui peuvent être défini comme l'influence du milieu analysé sur l'élément dosé, en plus de la correction par effet Zeeman, d'autres précautions sont à prendre. Dans notre cas, ces effets de matrice pourront provenir des acides utilisés lors de l'étape de minéralisation (nitrates, chlorures) et par l'origine marine de l'échantillon, qui engendre un nombre important de sels (Na, Cl, Ca, Mg, K..).

Pour contrer ce problème, d'une part les solutions analysées ont été diluées par 10 avec de l'eau milliQ (10 mL d'eau régale avec 90 mL d'eau), ce qui diminue d'autant la teneur de ces espèces « parasites ». D'autre part, des modificateurs de matrice ont été utilisés. Le principe est d'ajouter un réactif à l'échantillon, qui va modifier le comportement de la matrice ou quelque fois celui de l'analyte. L'addition du modificateur va avoir plusieurs buts : stabiliser l'analyte au cours de la calcination, transformer la matrice en composés volatils pouvant être éliminés lors de la calcination et enfin obtenir des conditions isothermes dans le four graphite en retardant l'atomisation de l'analyte (*Mendham et al., 2006*). Des tests avec différents modificateurs de matrice, à différentes concentrations, ont été réalisés au cours de ce travail pour optimiser les procédures analytiques.

Les gammes étalons utilisées en GFAAS ont été préparées à partir de solutions standards monoélémentaires à 1g.L^{-1} (Merck). Les concentrations utilisées vont de 0.5 à $60\ \mu\text{g.L}^{-1}$. Chaque étalon a été acidifié avec 0.1% (V/V) d'acide nitrique suprapur (65%, Merck). Pour chaque analyse de nombreux blancs (eau milliQ acidifiée avec 1% d'acide nitrique) ont été passés pour nettoyer les capillaires et vérifier qu'aucune contamination n'était apportée. Des témoins certifiés d'eau de mer (TM25.2 et CASS-5) ont été analysés en début, au cours et en fin de chaque série d'analyse pour vérifier la justesse de l'appareil et qu'aucune dérive n'avait lieu. Les résultats obtenus ont été concordants (moins de 10% d'écart pour l'ensemble des analyses par rapport aux valeurs certifiées) et ont validé la procédure d'analyse utilisée.

Différents essais ont été réalisés pour la réalisation des gammes d'étalonnage de manière à optimiser les limites de détection et de quantification. En particulier, des gammes ont été préparées à partir d'eau de mer diluée (par 2 et par 10), à partir d'eau milliQ non acidifiée et acidifiée soit par de l'acide nitrique suprapur ($100\ \mu\text{L}$ dans 100mL), soit par de l'eau régale (1mL dans 100 mL). Les résultats ont indiqué que la procédure avec l'eau milliQ acidifiée par l'acide nitrique suprapur était la plus adaptée au dosage de nos échantillons.

➤ Validité des mesures effectuées, intercomparaison des techniques

La participation de plusieurs laboratoires pour l'analyse des teneurs en ETM des échantillons de la rade a permis une intercomparaison des résultats. Plusieurs échantillons ont été analysés simultanément pour vérifier les concentrations obtenues par chacun des laboratoires impliqués. Notons que le laboratoire EPOC (Pr. Jorg Schäfer ; Université de Bordeaux 1) qui est également impliqué dans le programme CARTOCHIM, a communiqué ses résultats obtenus par ICP-MS (tranche 0-5cm de tous les sédiments de la rade) pour permettre cette intercomparaison. La figure II-6 représente les résultats obtenus pour l'analyse de Cu, et la figure II-7 pour ceux relatifs à As.

Les corrélations obtenues pour Cu, toutes supérieures à 0.95 montrent la similitude des résultats trouvés par les différents laboratoires. Les pentes des droites toutes supérieures à 0.8 sont satisfaisantes et valident les résultats obtenus. Les écarts observés sont principalement dus aux très fortes teneurs qui influencent la pente des courbes. La corrélation ($R^2=0.92$) et la pente ($=1.05$) obtenues pour les mesures de As (Figure II-7) valident également très clairement la justesse des analyses.

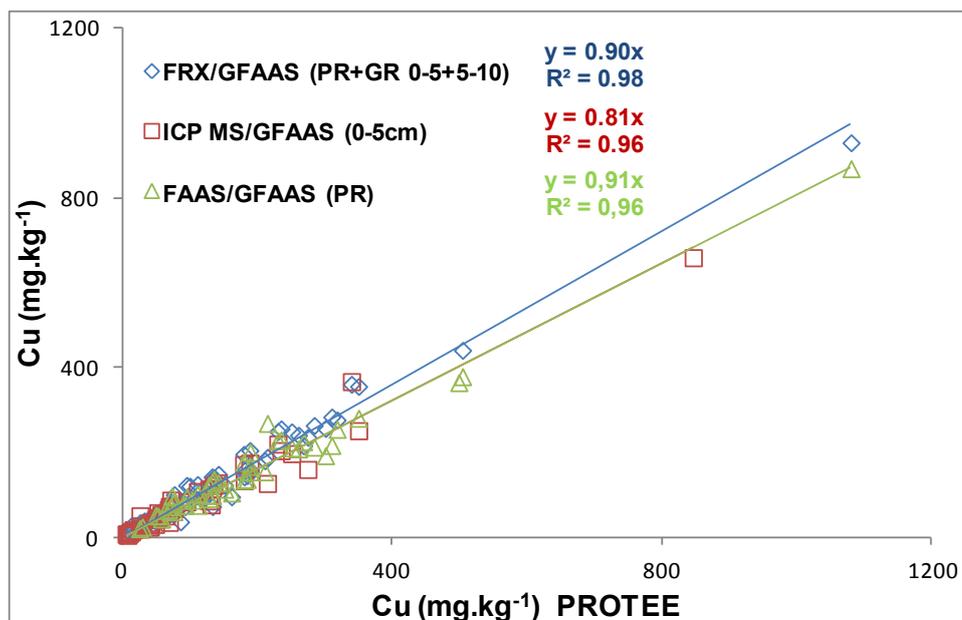


Figure II-6 : Concentrations en Cu mesurées par les différentes techniques (FRX, ICP-MS et FAAS) par rapport à celles mesurées en GFAAS.

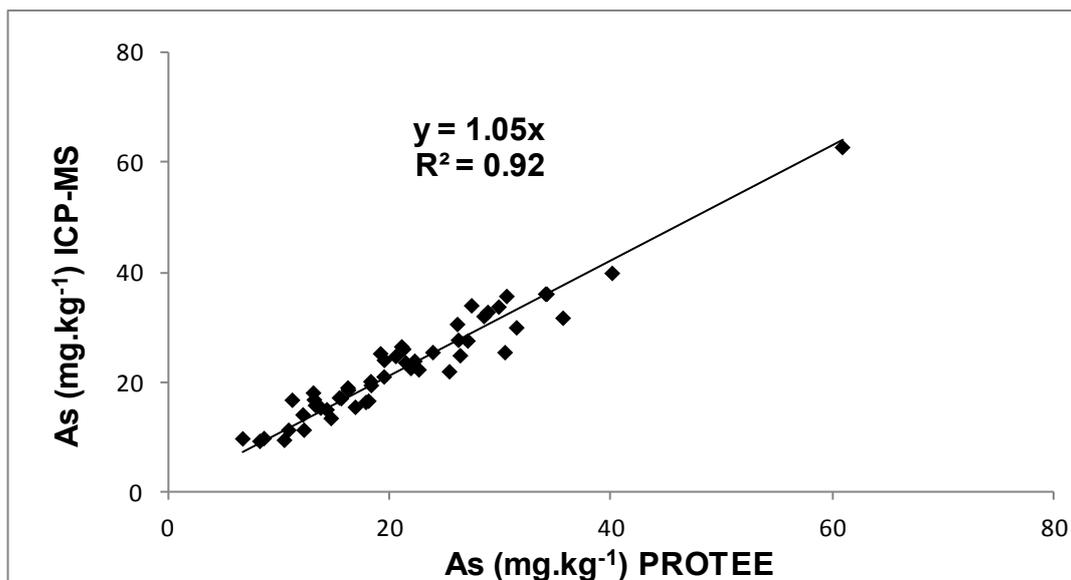


Figure II-7 : Concentrations en As mesurées par ICP-MS par rapport à celles mesurées en GFAAS.

II-2.3 Caractérisation des eaux surnageantes et interstitielles

II-2.3a. Analyse du Carbone Organique Dissous (COD)

Le carbone organique dissous a été déterminé au laboratoire sur un TOC-V_{CSH} (Shimadzu) équipé d'un passeur d'échantillons ASI-5000A. Le principe de la détection est le même que décrit pour la mesure du COT (cf. II-2.2b), le carbone présent dans l'échantillon est oxydé à 680°C sous flux d'O₂ en présence de catalyseur (Pt), puis le CO₂ produit est détecté par spectrométrie infrarouge. Préalablement, le carbone inorganique dissous est éliminé par acidification (1.5% HCl 12M) et dégazage par O₂. La détermination du COD est faite grâce à une courbe d'étalonnage réalisée par dilutions successives d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium (C₈H₅KO₄, 99.9%, Prolabo) à 1000 mg_C.L⁻¹. La gamme d'étalonnage comporte 7 points compris entre 0.5 et 50 mg_C.L⁻¹. Pour chaque échantillon, 3 mesures au minimum sont réalisées. Si le coefficient de variation relative (CVR) est supérieur à 5 %, l'appareil effectue une mesure supplémentaire jusqu'à obtention d'une déviation correcte. L'appareil donne la moyenne des 3 mesures conduisant à la déviation standard la plus faible. Tous les 8 échantillons un blanc et un standard sont passés pour vérifier une éventuelle dérive ou contamination de l'appareil.

II-2.3b. Analyse des majeurs par chromatographie ionique

La détermination des composés ioniques majeurs a été effectuée au laboratoire par chromatographie ionique (Dionex DX 120, muni du passeur d'échantillons AS-40).

L'appareil est équipé de deux colonnes :

- une colonne anions permettant le dosage des : fluorures (F^-), chlorures (Cl^-), nitrates (NO_3^-), bromures (Br^-), phosphates (PO_4^{3-}) et sulfates (SO_4^{2-}) ;
- une colonne cations permettant le dosage des : sodium (Na^+), magnésium (Mg^{2+}), calcium (Ca^{2+}), potassium (K^+), lithium (Li^+) et ammonium (NH_4^+).

Le principe de la méthode consiste à injecter 100 μL d'échantillon dans une colonne chromatographique à résine échangeuse d'ions. La résine constitue la phase stationnaire. Elle est composée de billes de latex sur lesquelles ont été greffés des groupements fonctionnels chargés positivement pour la colonne anionique, et chargés négativement pour la colonne cationique. Un flux d'éluant, constituant la phase mobile, est appliqué de manière continue sur la résine. L'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, en fonction de la taille, de la charge, de la polarité et du degré d'hydratation des ions présents. Les petits ions à faible charge seront peu retenus et sortiront les premiers de la colonne. Le mécanisme principal qui sépare les composés à analyser est l'échange d'ions. Il se produit une compétition entre les ions à analyser, fixés plus ou moins fortement sur la phase stationnaire, et les ions présents dans l'éluant. Progressivement les ions de l'éluant vont remplacer les ions de l'échantillon, qui vont ainsi migrer jusqu'à la sortie de la colonne, où ils seront détectés par conductimétrie. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité. Une gamme d'étalonnage préparée à partir de solutions monoélémentaires à 1 $g.L^{-1}$ permet de déterminer les temps de rétention propre à chaque espèce et l'évolution de la conductivité. L'éluant utilisé pour le dosage des anions a été le carbonate de sodium (1.9 g dans 2L d'eau milliQ) et l'acide méthane sulfonique (2.6 mL dans 2L d'eau milliQ) pour le dosage des cations. Tous les 10 échantillons, un standard et un blanc ont été analysés pour vérifier une éventuelle dérive ou contamination de l'appareil.

Les échantillons destinés à l'analyse des majeurs ont été les mêmes que ceux destinés à l'analyse des éléments traces métalliques. Ces échantillons ont été

acidifiés pour leur conservation par HNO_3 . Du fait de l'utilisation de cet acide, le dosage des nitrates n'a pas été possible. De plus nos échantillons étant d'origine marine, une dilution a été nécessaire ($/200$ pour les anions et par $/100$ pour les cations) pour ne pas saturer les colonnes. Ces importantes dilutions ont ainsi rendu impossible les dosages des fluorures, bromures et phosphates (anions) et ceux des ions lithiums et ammoniums (cations).

II-2.3c. Analyse des éléments traces métalliques par HR-ICP-MS

La technique repose sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un détecteur mesurant le ratio masse/charge des ions. Le plasma est créé en introduisant un gaz (Argon) dans un champ magnétique alternatif haute fréquence. L'échantillon est amené dans une chambre de nébulisation par une pompe péristaltique, les microgouttes alors formées sont entraînées par un flux d'argon jusqu'au centre de la torche à plasma où les températures de 6000 à 8000 K permettent l'atomisation puis l'ionisation de l'échantillon. Des champs magnétique et électrostatique sont successivement appliqués pour dévier les ions en fonction de leurs masses et les filtrer en fonction de leurs énergies cinétiques jusqu'au spectromètre de masse. Des fentes de largeurs variables ont été rajoutées à l'entrée et à la sortie du spectromètre de masse permettant ainsi de réaliser une ségrégation physique par classe de taille. Trois largeurs de fentes existent permettant de travailler en haute, moyenne ou basse résolution. Le détecteur fonctionne selon le même principe qu'une ICP-MS classique (multiplicateur d'électrons, qui exprime la mesure en comptage (coups/sec) par unité de masse). L'avantage prépondérant de la technique haute résolution est de réduire les interférences dues aux chevauchements de masse, ce qui améliore considérablement les détections limites (de 5 à 10 fois plus faibles qu'une ICP-MS classique).

Les analyses des eaux surnageantes et interstitielles ont été réalisées sur une HR-ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan) du Ruđer Bošković Institute (RBI) à Zagreb (Croatie) par le Dr. Dario Omanović. L'indium (^{115}In) a été utilisé comme étalon interne (car situé dans le milieu des masses recherchées) et analysé sous les trois modes de résolution pour corriger les changements de l'intensité des pics causés par une éventuelle dérive de l'appareil. Des dilutions d'une solution multiélémentaire à 1

$\mu\text{g.L}^{-1}$, acidifiée avec 5% HNO_3 (V/V) (65%, suprapur, Merck), couvrant l'ensemble des masses recherchées, a été analysée pour vérifier la calibration de l'instrument. Des blancs ont été passés en début, milieu et fin d'analyse pour exclure une éventuelle contamination. Enfin des standards certifiés d'eau de mer et d'estuaire (CASS-4 et SLEW-3) ont également été analysés pour vérifier la justesse des analyses.

Les échantillons à analyser ont été dilués par 20 pour diminuer les effets de matrice (sels présents dans l'eau de mer). Le protocole utilisé a été le suivant : pour 150 μL de l'échantillon, 30 μL de solution d'indium à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont été ajoutés, complétés avec de l'eau milliQ acidifiée (2% HNO_3 suprapur), pour obtenir un volume final de 3 mL.

II-3) Expériences de remise en suspension du sédiment

II-3.1 Remobilisation simulée au laboratoire

Dans le but de simuler l'effet d'une remise en suspension du sédiment de surface sur le relargage des ETM vers la colonne d'eau, des expériences de remobilisation en batch (= réacteur) ont été mises en œuvres (*Saulnier et Mucci, 2000 ; Cantwell et Burgess, 2004*). Trois ratios ont été choisis (0.1 ; 1 ; et 10 g/L équivalent sédiment sec) pour mesurer les conséquences d'une remise en suspension de plus en plus importante. Un suivi cinétique de l'évolution des différents paramètres (pH, Eh, O_2 dissous, anions et métaux totaux dissous) a été effectué. Le principe de la méthode repose sur la mise en contact d'une quantité connue de sédiment humide avec un volume précis d'eau de mer. Pour cela des carottes de sédiment ont été prélevées, par plongeurs (MN), en quatre points de la rade au moyen d'un tube en plexiglas. A chaque localité, 5L d'eau de mer ont également été prélevés (par bouteille Niskin). Le sédiment de surface (0-2cm) de chaque tube a été découpé et la masse correspondante au phénomène simulé a été placée dans des flacons HDPE de 1L. Ces flacons ont ensuite été remplis par un litre d'eau de mer (filtrée à 0.2 μm , nitrate de cellulose) correspondant au point étudié. L'ensemble de ces opérations s'est déroulé sous atmosphère inerte (Azote) dans une boîte à gants. Les flacons ont ensuite été mis en agitation, horizontalement, à 110 rpm (Gerhardt, laboshake). Le suivi cinétique réalisé a porté sur une durée de 1 mois, avec des prélèvements réguliers (15 et 30 minutes ; 1, 3, 6, 9, 24, 48, 96 et 120 heures ; 1, 2, et 4 semaines). Des prélèvements de 50 mL ont été effectués par seringue (60mL,

HDPE), après 5 minutes de décantation (pour faciliter le prélèvement et préserver la quantité de particules). Le même volume d'eau de mer que celui prélevé (50 mL) a été rajouté pour garder le ratio solide-liquide étudié. Les 50 mL prélevés ont été filtrés (0.2 μm , nitrate de cellulose), partagés (Nalgène 30 mL, acidifié avec 30 μL HNO_3 suprapur, et tube verre 24mL, azidifié avec 20 μL NaN_3) et stockés au réfrigérateur à 4°C. Pour garantir la non-contamination des expériences de batch lors de la mesure des paramètres physico-chimiques (pH, Eh, O_2 dissous, anions), une seconde série d'expérience de remobilisation a été lancée en parallèle avec un jour de décalage, dans des flacons HDPE de 250 mL avec les mêmes ratios solide/liquide.

II-3.2 Remobilisation *in situ*

L'étude de la remobilisation des ETM (Hg et As) durant une remise en suspension *in situ* de sédiment a pu être réalisée en un point de la rade (point 15). En effet, pour les besoins de la thèse de Romain Achard (PROTEE/INERIS), du sédiment de surface a du être prélevé par raclage par l'intermédiaire de plongeurs. Ainsi une expérience *in situ* a pu être réalisée. Des bouteilles d'eau (0.5L eau potable) ont été remplies simultanément au raclage, avant, dans et après le panache. Six bouteilles ont été prélevées durant la durée de l'opération ($\approx 1\text{h}$). Une fois remontée à bord du bateau, 30 mL de chacune des bouteilles ont été filtrés (filtres en PTFE 0.45 μm pour les échantillons destinés à l'analyse de mercure et filtres en acétate 0.2 μm pour ceux destinés à l'analyse de l'arsenic) et placés dans des flacons en téflon et en verre où ils ont été soit acidifiés, soit azidifiés, comme décrit dans le paragraphe précédent. Les échantillons restants ont été filtrés sur des sets de filtration au laboratoire pour déterminer la quantité de matière en suspension (MES) libérée à chaque temps de prélèvement.

II-3.3 Analyses réalisées

Le suivi cinétique de l'évolution du potentiel redox, du pH, de l'oxygène dissous et des sulfates a été réalisé grâce aux mêmes protocoles que décrit dans le paragraphe II-2.3.

II.3.3a. Détermination des teneurs dissoutes en Cd, Cu, et Pb

La détermination du cuivre, plomb et cadmium dissous a été réalisé au laboratoire par voltamétrie, plus précisément par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry). Ces mesures ont été effectuées dans le cadre du stage de Nicolas Ferretto (M 2 CHARME, USTV).

La DPASV est une méthode de dosage indirect basée sur la pré-concentration de l'espèce à doser sur une goutte de mercure par dépôt électrochimique. Un potentiel plus réducteur que le potentiel standard des métaux analysés est appliqué entre l'électrode de travail (goutte de mercure) et l'électrode de référence (Ag/AgCl, relié à la solution par un pont salin) pour provoquer la réduction des métaux et ainsi créer un amalgame métal-mercure. A la fin de l'étape de dépôt, la concentration de l'élément réduit à la surface ou dans le mercure est 100 à 1000 fois supérieure à celle de l'échantillon. Un balayage de potentiels, des potentiels réducteurs vers les potentiels oxydants, est alors appliqué (entre les deux mêmes électrodes), pour provoquer la redissolution de l'amalgame créé. Lorsque le potentiel de chaque métal est atteint, le métal correspondant se réoxyde et une intensité est mesurée entre l'électrode de travail (goutte de mercure) et l'électrode auxiliaire (graphite). L'intensité générée est proportionnelle à la quantité de métal présent dans la solution. Cette méthode repose donc sur le tracé de courbes intensité-potentiels. L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail a été un stand Metrohm-EcoChemie.

II.3.3b. Détermination des teneurs dissoutes en As

La détermination de l'arsenic dissous a été réalisée au laboratoire dans le cadre du stage de Huy Dang (M2 CHARME, USTV). L'arsenic possédant les propriétés d'un oxyanion, il n'est pas mesurable par DPASV mais par CSV (cathodic stripping voltametry). De plus l'arsenic au degré d'oxydation +5 est considéré comme électro-inactif, une étape préalable de réduction en arsenic +3 est donc tout d'abord nécessaire. Pour cela une réaction en présence de thiosulfate de sodium (*Ferreira and Barros, 2002 ; Piech et al. 2007*) ou en présence de L-Cystéine (*He et al. 2007 ; Vandenhecke et al. 2010*) est utilisée. Le principe de la méthode est similaire à celle décrite pour la DPASV. L'élément considéré est préconcentré à la surface de l'électrode, soit directement par oxydation pour former un film insoluble, soit par le biais d'un autre élément (le plus souvent une molécule organique spécifique) qui est

adsorbé à la surface de la goutte au potentiel considéré. L'élément préconcentré est ensuite mesuré pendant une étape de redissolution cathodique par un balayage du potentiel vers les valeurs négatives. On observe alors son pic (ou sa vague) de réduction, qui est proportionnelle à sa concentration.

II.3.3c. Détermination des teneurs dissoutes en mercure et méthylmercure

Le mercure total en solution a été analysé à l'IFREMER de la Seyne-sur-mer, par spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS, Tekran). Le principe du dosage repose sur la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0) à la température ambiante. La méthode de détection est la fluorescence atomique du mercure : l'émission d'une radiation UV à la longueur d'onde 253,7 nm par Hg^0 durant la relaxation (libération d'énergie pour retrouver l'état stable) suite à l'excitation par cette même longueur d'onde, produite par une lampe à vapeur de mercure.

L'analyse du méthylmercure en solution a été réalisée à l'Ifremer de Nantes. Le protocole utilisé a été développé par *Tseng et al. (1998)* et modifié par *Cossa et al. (2003)*. Il repose sur la transformation du méthylmercure et des espèces inorganiques du mercure (Hg^{2+}) en hydrures volatils (MeHgH et HgH_2) par réaction avec du NaBH_4 . Les composés volatils formés, seront concentrés puis séparés dans une colonne par cryogénéisation avant d'être progressivement relargués par chauffage pour arriver dans un four chauffé à 800°C , où ils seront thermiquement décomposés en Hg^0 . Le Hg^0 ainsi formé sera transporté par un flux d'hélium jusqu'au spectromètre à fluorescence atomique (AFS) pour être quantifié.

II-4) Analyse statistique des données : ACP

Par définition, l'analyse ACP permet une visualisation simplifiée des différentes relations existant entre les différentes variables (= paramètres) d'un large jeu de données (*Kähkönen et al., 1997; Idris, 2008; Davis et al., 2009; Reid and Spencer, 2009; Passos et al., 2010*).

Les résultats sont réunis sous la forme d'un tableau, avec (n) lignes et (p) colonnes ; dans notre cas, chaque ligne est un point de prélèvement et chaque colonne un

paramètre descriptif du point de prélèvement. En ACP, les lignes sont appelées les *individus (ou objet)*, les colonnes les *caractères (ou variables)*. Ce tableau de données peut être considéré comme une matrice X (n,p) de n lignes et p colonnes à valeurs réelles (R). Les n lignes de X représentent un nuage de n points dans un espace vectoriel R^p de dimension p (ou inversement, les p colonnes représentent un nuage de p points dans un espace vectoriel R^n de dimension n). Une représentation graphique de ces points n'est possible que si $p \leq 3$. La représentation de l'ACP est un graphique dans R^p (si $p=2$: plan), obtenue par la projection des points dans un plan (p) privilégié appelé plan factoriel (ou plan principal, ou espace principal). Ce plan factoriel est un sous-espace factoriel de R^p , généré par les 2 premiers vecteurs propres, correspondant aux 2 plus grandes valeurs propres, du produit de la matrice par sa transposée ($X \times {}^tX$). On appelle axes principaux d'inertie les p axes de direction des vecteurs propres (normés à 1). Le premier axe apporte le plus possible de l'inertie totale du nuage, le deuxième axe le plus possible de l'inertie non prise en compte par le premier axe, et ainsi de suite. L'analyse en composantes principales se présente sous la forme de deux graphiques (qui peuvent, comme nous l'avons fait, être regroupés). Le premier graphique représente la projection des n points dans le plan principal ; le deuxième graphique représente les corrélations intra-caractères (cercle des corrélations). Une condition nécessaire, mais non-suffisante, pour que les caractères soient corrélés est que les points caractères à l'intérieur du cercle soient proches les uns des autres. Une condition nécessaire et suffisante pour que les caractères soient corrélés est que les points-caractères soient proches entre eux et voisins du cercle des corrélations. Dans tous les cas seule la matrice des corrélations pourra confirmer ces résultats visuels.

La réalisation des ACP, avec le jeu de données obtenu a été réalisée à partir du logiciel Matlab (version 6.5).

CHAPITRE III :

DIAGNOSTIC DE LA CONTAMINATION SÉDIMENTAIRE DE LA RADE DE TOULON

Le diagnostic de la contamination sédimentaire est un préalable obligatoire à entreprendre pour permettre la bonne gestion du milieu maritime par les pouvoirs publics. Cette démarche apparaît d'autant plus essentielle pour un environnement fortement anthropisé comme la rade de Toulon. En effet, le sédiment, qui peut jouer le rôle de puits pour les divers composés émis atteignant le compartiment aquatique, pourra contenir des niveaux élevés de contamination, qu'il est important de caractériser. Les objectifs de ce chapitre vont dans ce sens.

Ainsi, pour répondre aux attentes des gestionnaires et des différents usagers de la rade de Toulon, les distributions spatiales de surface et les profils en profondeur des huit éléments traces métalliques (ETM), définis comme contaminants prioritaires pour les environnements aquatiques par la directive Cadre sur l'Eau (*i.e.* As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn; *European Community Water Framework Directive 2000/60/EC; Anonymous, 2000*), ont été recherchées. Les teneurs mesurées dans le sédiment de surface (0-5 cm et 5-10 cm) seront représentatives des apports anthropiques récents ; tandis que les profils en profondeur caractériseront l'historique des apports en ETM sur la rade.

Après avoir détaillé les caractéristiques propres au sédiment (granulométrie, COT, majeurs, taux de sédimentation), le degré de contamination des sédiments, en surface et en profondeur sera évalué. La qualité du sédiment sera discutée par comparaison avec les valeurs seuils N1 et N2 définies par la législation française concernant les sédiments de dragage marins et estuariens (*JORF n°184, 10-08-2000*). Puis de manière à distinguer les pollutions anthropiques des concentrations naturellement présentes, le calcul des facteurs d'enrichissement (EF) (*Hilton et al., 1985; Ergin et al., 1991; Guerra-Garcia and Garcia-Gomez, 2005; Cukrov et al., 2011*) et des indices de géoaccumulation (I_{géo}) (*Müller 1979; Buccolieri et al., 2006; Ji et al., 2008*) seront détaillés. A partir de l'inventaire de la contamination métallique de surface, il sera alors possible de calculer la concentration moyenne de chaque ETM pondérée par la surface de la zone (SWA) (*Larrose et al., 2010*). Pour faciliter l'interprétation des résultats, une analyse statistique des données obtenues, grâce à l'utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP), permettra de mettre en évidence les relations inter-contaminants, avec des comportements communs ou non, tant en fonction des niveaux de concentrations mesurés, que des différentes répartitions spatiales observées (*Kähkönen et al., 1997; Reid and Spencer, 2009;*

Passos et al., 2010). Puis, pour apporter des informations supplémentaires utiles à la gestion du sédiment (dans le cas d'un dragage par exemple), les données obtenues en surface et en profondeur seront utilisées afin d'évaluer le stock métallique (*i.e.* quantité totale en ETM contenue dans le sédiment) présent sur la rade. Les stocks calculés seront comparés aux stocks naturellement présents (liés au bruit de fond géochimique de la zone). Une estimation des différents flux d'apports (continentaux et atmosphériques), avec les exemples de Cu et de Pb, sera également entreprise, afin de visualiser l'importance des activités anthropiques propres à la rade de Toulon. Toujours dans cette optique de gestion du sédiment et d'aide à la décision, le risque toxique potentiel du sédiment de surface pour les organismes benthiques sera déterminé à partir d'indices écotoxicologiques (ERL-ERM) définis par des études antérieures (*Long et al., 1995; Long and MacDonald, 1998; USEPA, 2005*). Enfin, faisant suite aux résultats obtenus pour la cartographie de surface et les profils sédimentaires, une attention particulière sera portée à l'étude de l'élément mercure (spéciation, carotte profonde Kullenberg, relation Hg/MeHg dans le sédiment). Pour conclure ce chapitre les contaminations observées pour d'autres contaminants également présents dans les sédiments de la rade de Toulon seront évoquées, avec les exemples des HAP, des PCB et du TBT.

Une partie des résultats exposés dans ce chapitre a donné lieu à une publication dans la revue *Marine Pollution Bulletin* (*Tessier et al., 2011*). Cette publication est présentée en annexe.

III-1) Caractéristiques du sédiment

III-1.1 Analyse granulométrique

III-1.1a. Granulométrie du sédiment de surface (0-5 et 5-10 cm)

Les résultats de l'analyse granulométrique (cf. II-2.2a) sur les échantillons de surface (55 points découpés en 0-5 cm et 5-10 cm) ont montré la prédominance de la fraction fine < 63 μm (*i.e.* argiles et limons ; obtenue par la somme des fractions (< 4 μm) + (4-20 μm) + (20-63 μm) ; *Aminot et Chaussepied, 1983*) dans le sédiment de surface (0-5 cm) de la rade entière. Les résultats obtenus pour chacun des points de la rade (0-5 cm) indiquent que le pourcentage de particules fines (< 63 μm) est compris entre 42 et 83%, le pourcentage de sables (entre 63 μm et 2 mm) varie de 4 à 44%. Enfin la fraction >2mm (obtenue par tamisage), qui correspond à des coquilles ou à des débris végétaux (ex. mattes de posidonies), se situe entre 4 et 40%. Les valeurs médianes de la distribution granulométrique varient entre 10 et 60 μm .

Les distributions spatiales des fractions < 63 μm , > 2 mm et de la valeur médiane sont représentées dans la figure III-1. Notons que les cartes contours réalisées pour illustrer les variations spatiales des différents jeux de données ont été établies avec le logiciel Surfer (version 6.04). La méthode d'interpolation par «kriging» a été utilisée.

Les valeurs obtenues prouvent l'importante part de fines dans le sédiment de surface, et indiquent que cette zone est propice à l'accumulation des contaminants. En effet plus un sédiment est fin et plus l'adsorption des polluants pourra être forte (*Taylor et Boulton, 2007 ; Ujevic et al., 2000*). Les points présentant la plus importante part de fine (70-80%) se situent dans les parties les plus enclavées du nord de la petite rade, où les activités se concentrent. L'absence de marées en Méditerranée, cumulée avec la présence de la digue qui atténue les effets des courants marins, font de ces points des lieux où le temps de résidence de l'eau est important, avec peu de renouvellement. Ceci est propice à l'accumulation des particules fines. A contrario, certains points situés proche des plages (plages artificielles créées avec du sable apporté) et dans les ports maritimes (hélices des ferries qui dispersent les particules fines), présentent un pourcentage significatif de fractions supérieures à 63 μm et 2mm. Les points localisés en sortie de grande rade présentent également

un pourcentage >2mm significatif (20-40%), conformément à ce qui a été constaté visuellement au moment des prélèvements, *i.e.* un sédiment riche en fragments coquilliers.

Les résultats obtenus pour la tranche inférieure (5-10 cm) sont similaires à ceux obtenus pour la tranche 0-5cm, démontrant une bonne homogénéité du sédiment de surface.

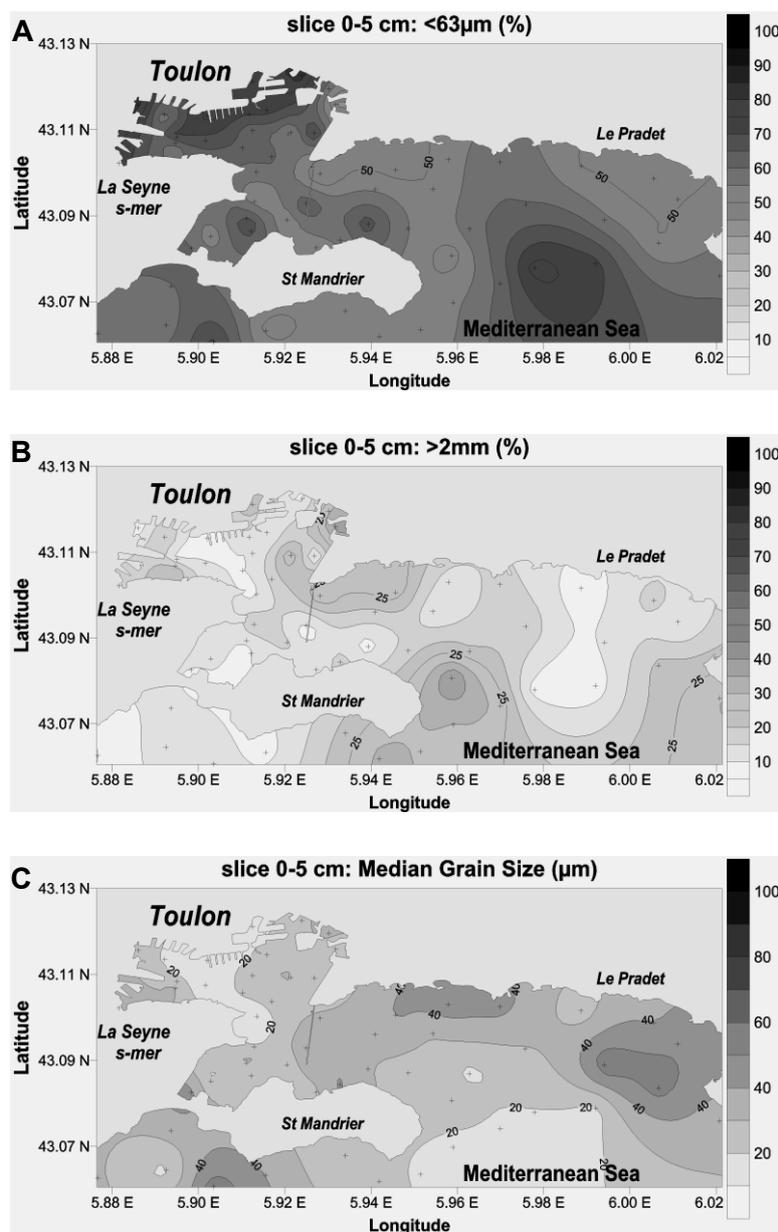


Figure III-1 : distribution de surface (tranche 0-5 cm) de la granulométrie (A = fraction <63 µm ; B = fraction >2 mm ; C = distribution médiane)

III-1.1b. Granulométrie de la colonne sédimentaire

Les carottes de sédiment ont été prélevées en 6 points stratégiques de la rade (cf. Figure II-2). Les distributions granulométriques pour deux de ces carottes, une située en petite (12HR) et une en grande rade (52HR), sont présentées dans la figure III-2. Les distributions granulométriques obtenues indiquent que la fraction fine est la fraction majoritaire. Les résultats amènent aux mêmes conclusions pour chacune des carottes étudiées. Le sédiment est homogène sur l'intégralité du profil. Les particules fines ($< 63 \mu\text{m}$) représentent au minimum 60% de la distribution totale. Ces données indiquent, conformément à ce qui a été constaté pour le sédiment de surface, que ces sédiments sont propices à l'accumulation des polluants. La carotte 52 présente une fraction supérieure à 2mm plus importante que la carotte 12 située en petit rade, due à la présence accrue de particules grossières (coquilles ou débris végétaux) dans les points localisés en grande rade, en accord avec ce qui a été constaté pour le sédiment de surface.

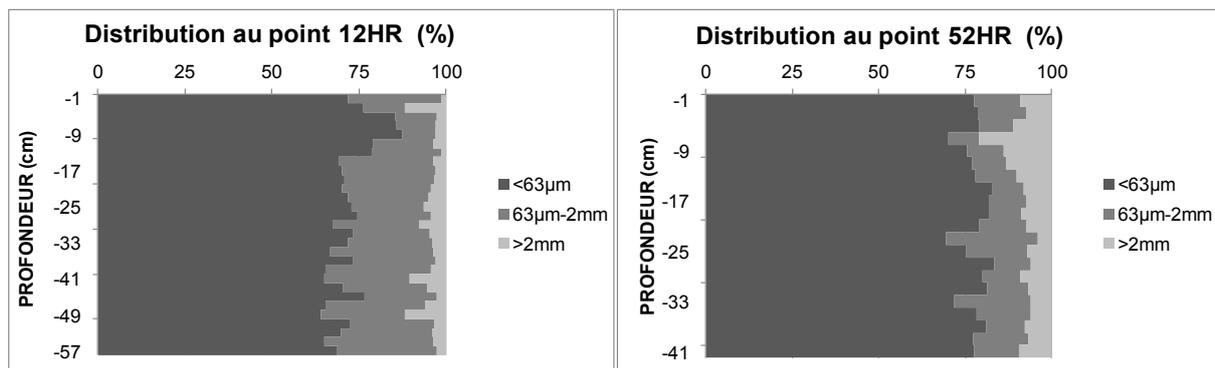


Figure III-2 : Distribution de la granulométrie dans les carottes de sédiment 12 et 52.

III-1.2 Carbone Organique et Inorganique Total (COT et CIT)

III-1.2a. Surface

La teneur en COT (représentative de la teneur en matière organique) varie de 0.3 à 7.7% (Figure III-3), avec une valeur médiane située à 4.2%. Aucune corrélation évidente n'apparaît entre les teneurs en COT et la granulométrie. La carte obtenue indique très clairement les apports en COT occasionnés par les fermes aquacoles de la baie du Lazaret (pisciculture et mytiliculture), et par les exutoires des émissaires

de Sainte Marguerite (Le Pradet) et du Cap Cépet (Saint Mandrier). Il est à noter que les teneurs en COT mesurées dans le sédiment à la sortie de l'émissaire du Cap Cépet apparaissent trop importantes pour être uniquement provoquées par le rejet d'eaux usées. En effet, la teneur mesurée à la sortie de l'émissaire de Sainte Marguerite est égale à 6%, alors qu'elle atteint 7.7% à celle du Cap Cépet. Comme cela sera évoqué dans la partie traitant des ETM (cf. III-3.1a), ce point correspond à une zone de clapage de sédiments contaminés originaires du nord de la petite rade. Par conséquent, l'excès mesuré en COT pourrait être lié à la présence d'hydrocarbures dans le sédiment déposé.

Les résultats du CIT sont compris entre 1.9 et 9.7%, avec 3.4% pour valeur médiane. Les concentrations les plus importantes sont mesurées en grande rade, aux endroits riches en fragments coquilliers.

Les valeurs mesurées dans la tranche 5-10cm ($0.5\% \leq \text{COT} \leq 7.3\%$; $1.3\% \leq \text{CIT} \leq 8.2\%$) sont similaires à celles de la tranche 0-5cm, montrant une nouvelle fois l'homogénéité du sédiment de surface ($R^2 = 0.7$).

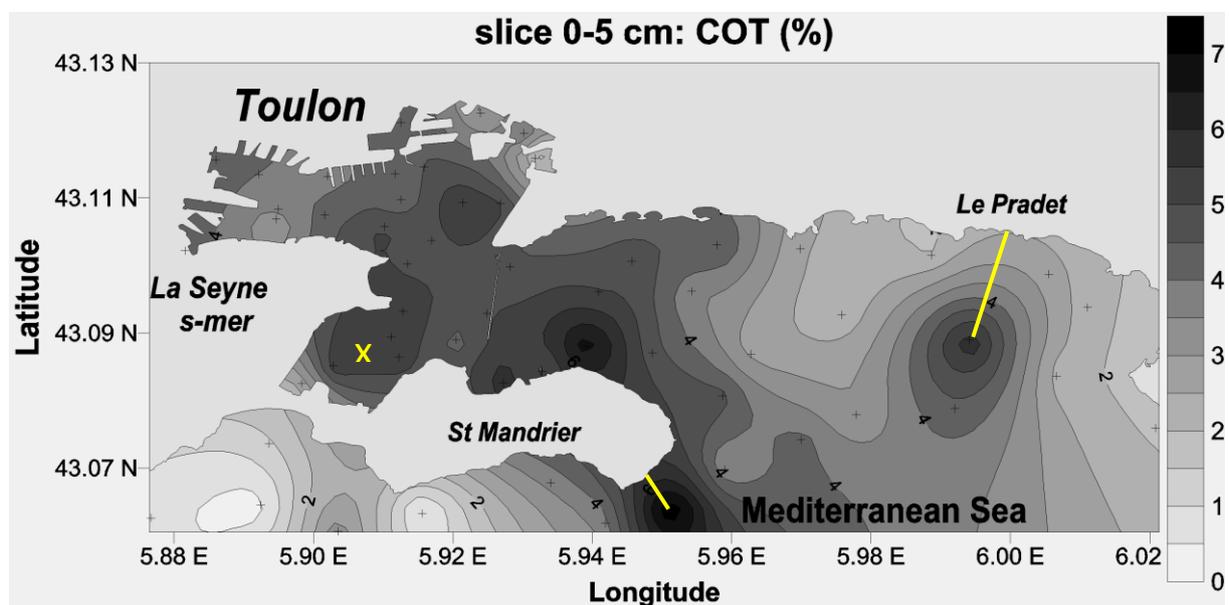


Figure III-3 : distribution du COT dans la tranche 0-5cm du sédiment de la rade (les traits jaunes indiquent l'emplacement des émissaires de Sainte Marguerite (Pradet) et du Cap Cépet (St Mandrier), et la croix jaune indique l'emplacement des fermes aquacoles).

III-1.2b. Profondeur

Les valeurs en COT pour l'intégralité des carottes HR varient de 2.8 à 8.8%. Aucune corrélation évidente n'apparaît que ce soit vis-à-vis de la profondeur ou de la granulométrie. La carotte 15, présente le plus fort enrichissement en COT (8.8%), comme pour le sédiment de surface, l'impact des fermes aquacoles présentes dans ce secteur pourrait expliquer les valeurs mesurées. Les teneurs en CIT pour l'ensemble des carottes HR varient de 1.5% à 5.5%. Les valeurs les plus fortes sont mesurées pour la carotte 52 localisée en grande rade, conformément à sa teneur en fraction >2mm, riche en coquilles et donc en carbonates.

III-1.3 Composition en éléments majeurs : surface et profils sédimentaires

Les teneurs en éléments majeurs déterminées par fluorescence X (cf. II-2.2c) ont montré des différences notables de composition du sédiment de surface (0-5 cm) : Ca (8.5 – 31.1%) ; Si (1.8 - 25%) ; Al (0.5 – 5.9%) ; Fe (0.6 - 3.9%) ; Cl (0.9 - 3.8%) ; Na (0.5 - 3%) ; Mg (1.1 - 2.8%) ; K (0.2 – 2.3%) ; S (0.3 - 1.7%) ; P (0.03 – 0.09%). La position des différents points sur la rade expliquent tout ou partie de ces résultats. Pour plus de clarté et pour éviter la redondance des propos, les teneurs en éléments majeurs ont été comparées les unes aux autres, pour tous les sédiments de surface et toutes les carottes de sédiment. La carotte 9HR n'a pas été étudiée en FRX, par conséquent elle n'apparaît pas dans les relations qui suivent. Les relations les plus significatives sont présentées sur la figure III-4.

L'aluminium est le troisième élément le plus abondant de la croûte terrestre (représentant 8% de son poids), devant le fer (5% du poids) et derrière la silice (27%) et l'oxygène (46%) (*Taylor et McLennan, 1985*). C'est un des composants majoritaires des argiles (*Luoma et Rainbow, 2008*). Le potassium (7^{ème} élément le plus abondant représentant 2.5% du poids de la croûte terrestre) est principalement présent (98%) dans les matériaux silicatés, comme les argiles. Le titane est le 9^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre (0.3%), constituant des roches, des sols et des sédiments. C'est aussi un substituant communément rencontré dans les minéraux argileux (*Skrabal et Terry, 2002*). La comparaison des teneurs en éléments majeurs par rapport à la teneur en aluminium renseignera sur l'origine et le

comportement de ces éléments. La très bonne corrélation entre Al et K ($R^2=0.96$; Figure III-4A) semble indiquer un type d'argile dominant sur la rade entière, en surface et en profondeur. Cette argile renfermerait un atome de K pour 4 atomes d'Al, et pourrait donc faire partie de la famille des illites (de formule générale : $(\text{Si}_{(4-x)}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{Al}_2)(\text{OH})_2(\text{K})_x$; avec une valeur de x proche de 0.5 (Fütterer, 2006)). En admettant que Al n'a qu'une seule et même origine (*i.e.* naturelle), la carotte 12HR présente donc les plus fortes teneurs en argiles, contrairement à la carotte 52HR qui en contient le moins. La relation entre le titane et l'aluminium ($R^2=0.84$; Figure III-4B), semble confirmer la nature identique de l'argile sur la rade (Skrabal et Terry, 2002), et valide également que la carotte 12 est la plus argileuse. L'anti-corrélation observée entre Al et Ca (Figure III-4C) s'explique par l'origine différente de ces éléments. L'aluminium, élément constitutif des argiles a plutôt une origine terrigène, tandis que le calcium (sous forme de carbonates), élément constitutif des coquilles et des squelettes des organismes aquatiques (Schifano, 1981 ; Kennish et Lutz, 1999 ; Edwards et al., 2005), est plutôt d'origine marine (notons également qu'une partie du Ca mesuré peut provenir de la précipitation de CaCO_3 lors de la diagenèse précoce, cf. IV-4.1b). Les sédiments présentant les plus fortes valeurs en Ca sont ceux situés en grande rade (ex : carotte 52), aux endroits où les fractions $>63\mu\text{m}$ et $>2\text{mm}$ sont les plus significatives, alors que les plus fortes teneurs en Al sont rencontrées dans la petite rade (Figure III-5). L'évolution similaire des teneurs en Ca et des teneurs en CIT (Figure III-4D), démontre que le calcium se trouve principalement sous forme de carbonates et confirme l'origine marine de cet élément. L'excès de Ca observé par rapport à la droite représentative de la stœchiométrie 1 : 1 (comme dans CaCO_3) pourrait être en partie lié au calcium apporté par l'eau de mer, consécutivement à la lyophilisation du sédiment. L'évolution des teneurs en silice (élément constitutif du quartz (SiO_2) contenu majoritairement dans le sable) par rapport aux teneurs en Al, fait ressortir certains points de surface présentant une fraction $>2\text{mm}$ significative. L'écart par rapport aux droites 1Al/1Si et 1Al/2Si (stœchiométries pouvant être observés dans les argiles) révèle la part importante de quartz contenue dans les sédiments de la rade (Figure III-4E). Enfin, si une partie du fer contenue dans le sédiment a une origine naturelle, sous la forme d'oxy-hydroxydes de fer (Haese et al., 1996 ; Fütterer, 2006), l'écart observé par rapport aux teneurs en Al (Figure III-4F) fait ressortir un enrichissement plus ou moins marqué pour l'ensemble des sédiments étudiés. L'amplitude de cet enrichissement est liée à la localisation des

différents points, plus ou moins exposés aux différentes activités anthropiques qui se sont déroulées sur la rade (e.g. point MIS, point 12).

Les données obtenues apportent des informations sur la composition en éléments majeurs des sédiments de la rade de Toulon. Ces éléments majeurs renseignent également sur la composition minéralogique des sédiments, et en particulier sur la proportion supposée des différentes phases porteuses. Ces phases, qui pourront exercer une influence capitale sur le comportement des ETM, devront être identifiées plus précisément par une analyse minéralogique du sédiment par DRX.

III-1.4 Taux de sédimentation

Les taux de sédimentation apparent ont été estimés en utilisant les profils verticaux de l'activité du plomb 210 (cf. II-2.2e). Ces profils ont été réalisés aux emplacements des 5 carottes HR (excepté MIS), à partir de carottes découpées chaque centimètre. Les résultats obtenus par l'IRSN ont indiqué un taux de sédimentation apparent comparable pour chacun des points de la rade. Les taux mesurés sont respectivement : 0.17 cm/an (point 9) ; 0.21cm/an (point 12) ; 0.25 cm/an (point 15) ; 0.23 cm/an (point 23) et 0.21 cm/an (point 52). Pour tenir compte des variations entre les différents taux de sédimentation calculés, le taux de sédimentation moyen apparent pour la rade de Toulon, a été fixé à 0.21 ± 0.04 cm par an. Ainsi, une tranche de 5cm d'épaisseur représentera environ 25 ans de dépôt, et une carotte de 1m sera équivalente à 500 ans d'historique. Il est important de noter que les profils de Pb sont apparus peu remaniés en surface, ce qui d'une part, semble indiquer une faible bioturbation et bioirrigation du sédiment de surface, et d'autre part, valide son utilisation en tant qu'élément de datation.

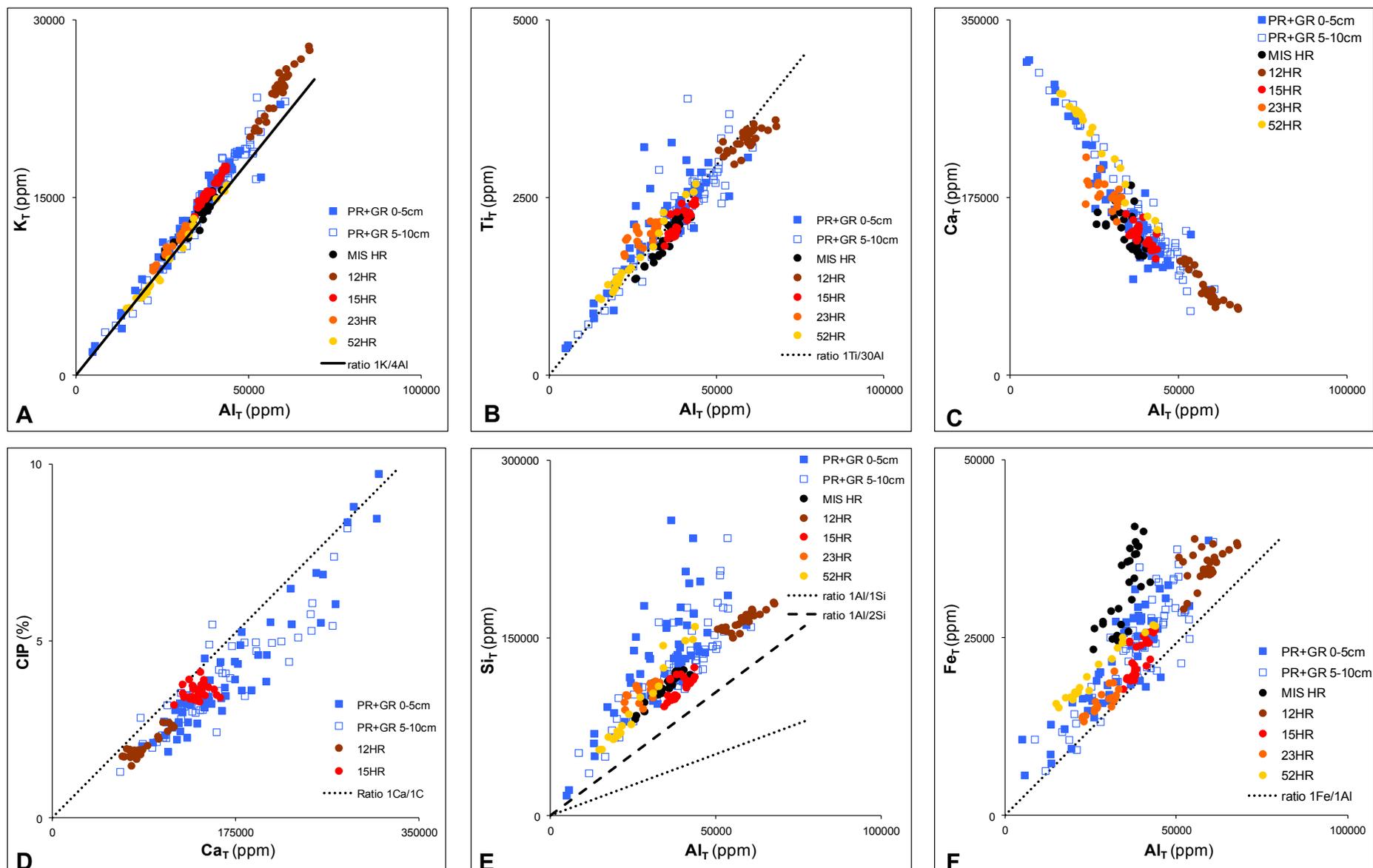


Figure III-4 (A,B,C,D,E,F) : Composition en éléments majeurs pour le sédiment de surface et profond.

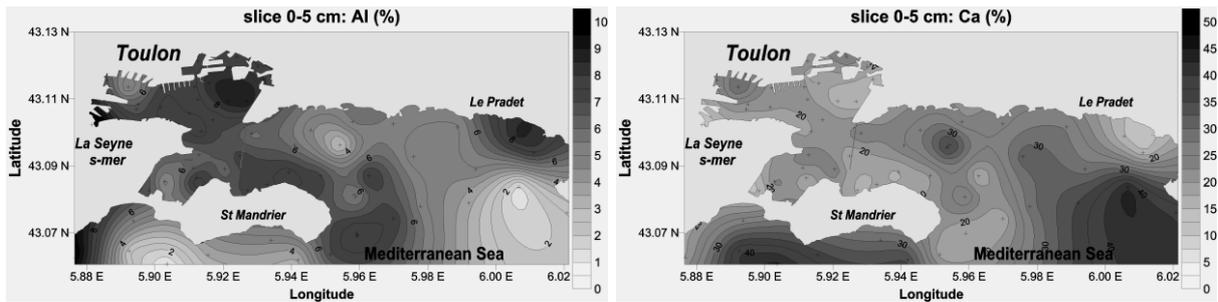


Figure III-5 : Distributions de surface (0-5 cm) observées pour Al et Ca.

III-2) Éléments Traces Métalliques (ETM)

III-2.1 Sédiment de surface

III-2.1a. Distributions des ETM

Les teneurs (minimum, maximum et médianes) sur la rade entière des huit ETM définis comme prioritaire par la directive Cadre sur l'Eau sont présentées dans le tableau III-1. Les valeurs de concentrations obtenues ont été comparées aux seuils N1 et N2 fixés par l'Arrêté interministériel du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire (Texte n°ATEE0090254A, Journal Officiel). Ces seuils ont été définis par le groupe de travail «GEODE» à partir des concentrations médianes mesurées sur des sédiments prélevés sur l'ensemble du littoral français. La valeur N2 étant définie comme le double de la valeur N1:

- Au-dessous du NIVEAU N1, l'impact potentiel est jugé neutre ou négligeable, les valeurs observées se révélant comparables aux bruits de fond environnementaux.
- Entre les NIVEAUX N1 et N2, une investigation complémentaire peut s'avérer nécessaire en fonction du projet considéré et du degré de dépassement du NIVEAU 1. Des tests sont alors pratiqués pour évaluer la toxicité globale des sédiments.

- Au delà du NIVEAU N2, une investigation complémentaire est généralement nécessaire car des indices peuvent laisser présager un impact négatif sur l'environnement. Il faut alors mener une étude spécifique portant sur la sensibilité du milieu aux substances concernées, avec au moins un test d'écotoxicité globale du sédiment, une évaluation de l'impact prévisible sur le milieu et, le cas échéant, affiner le maillage des prélèvements sur la zone concernée (afin, par exemple de délimiter le secteur plus particulièrement concerné).

Il est à préciser que ces seuils ont comme seule valeur d'être une norme législative, permettant de servir de référence pour le choix de la procédure administrative associée au dragage, mais qu'ils ne préjugent pas d'une éventuelle toxicité des sédiments, ni même de leurs réelles contaminations (*i.e.* une teneur inférieure à N1, n'indique pas pour autant une absence de contamination).

Au vue de la densité des points de prélèvements, 55 points pour 52 km², un calcul des concentrations moyennes pondérées par la surface de la zone (SWA : Surface-Weighted-Average) a pu être effectué. Ce calcul a été réalisé à l'aide du logiciel Matlab, en se basant sur les résultats de Kriging obtenus par le logiciel Surfer (utilisé pour faire les cartes de distributions spatiales).

Les distributions spatiales obtenues pour le cadmium, le chrome et le nickel sur l'intégralité de la rade ont révélé peu ou pas de contamination. Les valeurs restent inférieures au niveau N1 (Tableau III-1 et Figure III-6), que ce soit pour la tranche 0-5cm ou pour la tranche 5-10cm, exceptée dans une des zones les plus enclavées du nord de la petite rade (darse Missiessy de l'arsenal). Les valeurs pondérées par la surface (SWA) pour chacun de ces contaminants sont inférieures au niveau N1, confirmant la faible contamination de la rade.

Les concentrations mesurées pour l'arsenic (Tableau III-1 et Figure III-6) démontrent une légère contamination de la petite rade, dans les endroits où les activités sont les plus importantes, en particulier dans le port civil de la Seyne-sur-mer et dans la zone Missiessy de l'arsenal. La grande rade présente peu ou pas de contamination (valeurs inférieures à N1), exceptée en deux points localisés à la sortie des

émissaires de Sainte Marguerite et du Cap Cépet. Les distributions observées pour la tranche 5-10cm sont similaires ($R^2 = 0.66$), avec cependant une augmentation des valeurs mesurées proche de 20%, signe d'apports plus conséquents dans le passé. La valeur de SWA obtenue à l'échelle de la rade (19.6 $\mu\text{g/g}$; Tableau III-1) est inférieure au niveau N1, indiquant qu'il n'y a pas de problème majeur de pollution pour ce contaminant. Néanmoins ces résultats seront à relativiser en raison de la forte mobilité de l'arsenic dans la couche de surface, pouvant minimiser la quantité d'arsenic accumulé (cf. IV-5).

Concernant le cuivre, le plomb et le zinc, les distributions obtenues (Figure III-6) montrent clairement une très forte contamination de tout le nord de la petite rade (jusqu'à $9 \times \text{N2}$ pour Cu ; et $2 \times \text{N2}$ pour Pb et Zn). Les concentrations les plus fortes se situent dans les parties les plus enclavées, là où les activités se concentrent, et où le temps de résidence de l'eau de mer est le plus long, favorisant ainsi l'accumulation des contaminants. La grande rade quant à elle, est moins affectée. Les valeurs de SWA vont de 60 $\mu\text{g/g}$ pour le cuivre à 114 $\mu\text{g/g}$ pour le zinc, et sont donc inférieures au niveau N1 pour Pb et Zn, et située entre N1 et N2 pour le cuivre. Ces valeurs, faibles par rapport aux niveaux rencontrés dans la petite rade, s'expliquent par la différence de superficie entre la grande rade (42.2 km^2) et la petite rade (9.8 km^2), diminuant le poids de cette dernière dans le calcul de SWA.

Les résultats obtenus pour le mercure (Tableau III-1 et Figure III-6) indiquent une extrême contamination de toute la petite rade, avec des valeurs allant jusqu'à 27 $\mu\text{g/g}$ dans la tranche 0-5cm ($34 \times \text{N2}$). La distribution spatiale de ce contaminant montre un export de la contamination vers la grande rade en suivant l'hydrodynamisme du site (*i.e.* remise en suspension du sédiment de surface par différents processus physiques et transport des particules vers le large). En effet, les modélisations effectuées par l'IRSN de la Seyne-sur-mer (code MARS 3D ; *Duffa et al., 2011*) indiquent très clairement des courants de fond sortant de la petite rade, canalisés par la digue, et cela par vents de Mistral, comme par vents d'Est (Figure III-7). Cet export de la petite vers la grande rade est également constaté pour le cuivre, le plomb et le zinc. Dans le cas du mercure, cet export provoque une contamination importante de l'intégralité de la rade, avec une valeur de SWA proche de 2 $\mu\text{g/g}$ ($2.5 \times \text{N2}$). Une contamination si forte et surtout si étendue n'a pas été

présentée dans la littérature pour des environnements côtiers similaires, ou alors justifiée par la présence soit de l'industrie minière (extraction de la cinabre), soit d'usines de fabrication de chlore (*Bothner et al., 1998; Covelli et al., 2001 et 2006; Casado-Martínez et al., 2006; McCready et al., 2006; Sprovieri et al., 2007; Clark et Benoit., 2009; Renzi et al., 2009, 2011; Pan et Wang, 2011, Spada et al., 2011*). La très forte teneur ($5.5 \mu\text{g/g}$; $6.9 \times \text{N}_2$) mesurée au sud-est de Saint Mandrier (Figure III-6) correspond à la sortie de l'émissaire du Cap Cépet (utilisé jusqu'en 1998 pour le rejet, sans traitement, des eaux usées brutes de la presqu'île) et à une zone de clapage de sédiments contaminés collectés dans le nord de la petite rade (carte SHOM n°7091). Cette zone présente également des fortes teneurs en Cu, Pb, Zn (275 , 165 , et $288 \mu\text{g/g}$ respectivement). Les teneurs mesurées sont trop élevées pour être uniquement dues à des rejets d'eaux usées. De plus, elles indiquent la même multi-contamination (mêmes ordres de grandeur) que celle observée dans le nord de la petite rade. Ceci tend à prouver que cette pollution a bien été apportée par le dépôt de sédiments contaminés lors des opérations de clapage.

Les distributions de surface observées pour la tranche 5-10 cm sur la rade entière, en Cu, Pb, Zn, et Hg, sont similaires à la tranche 0-5 cm ($R^2 = 0.96$, 0.81 , 0.90 et 0.85 respectivement), avec toutefois une augmentation des valeurs mesurées proche de 30%. Cette augmentation dans la couche inférieure du sédiment, donc plus ancienne (entre 25 et 50 ans), révèle une contamination de plus grande ampleur dans le passé. Le durcissement ces dernières années de la réglementation concernant les rejets en mer pourrait expliquer la contamination moindre du sédiment de surface. Il est également à noter que la distribution spatiale du mercure sur la rade entière pour le sédiment de surface (0-5 et 5-10 cm) apparaît fortement corrélée à celle du cuivre ($R^2 = 0.87$), du Pb ($R^2 = 0.80$) et du Zn ($R^2 = 0.74$). Ces observations confirment les similitudes dans les distributions spatiales de ces quatre éléments, ce qui suggère que la rade de Toulon a été soumise à un épisode majeur de multi-contamination. L'étude des profils sédimentaires permettra de dater ce ou ces évènements. Un comportement différent a été observé pour l'arsenic, qui n'apparaît corrélé à aucun des autres contaminants (As vs. Cu : $R^2 = 0.43$), ce qui laisse envisager une source de contamination autre ou un devenir différent pour cet élément.

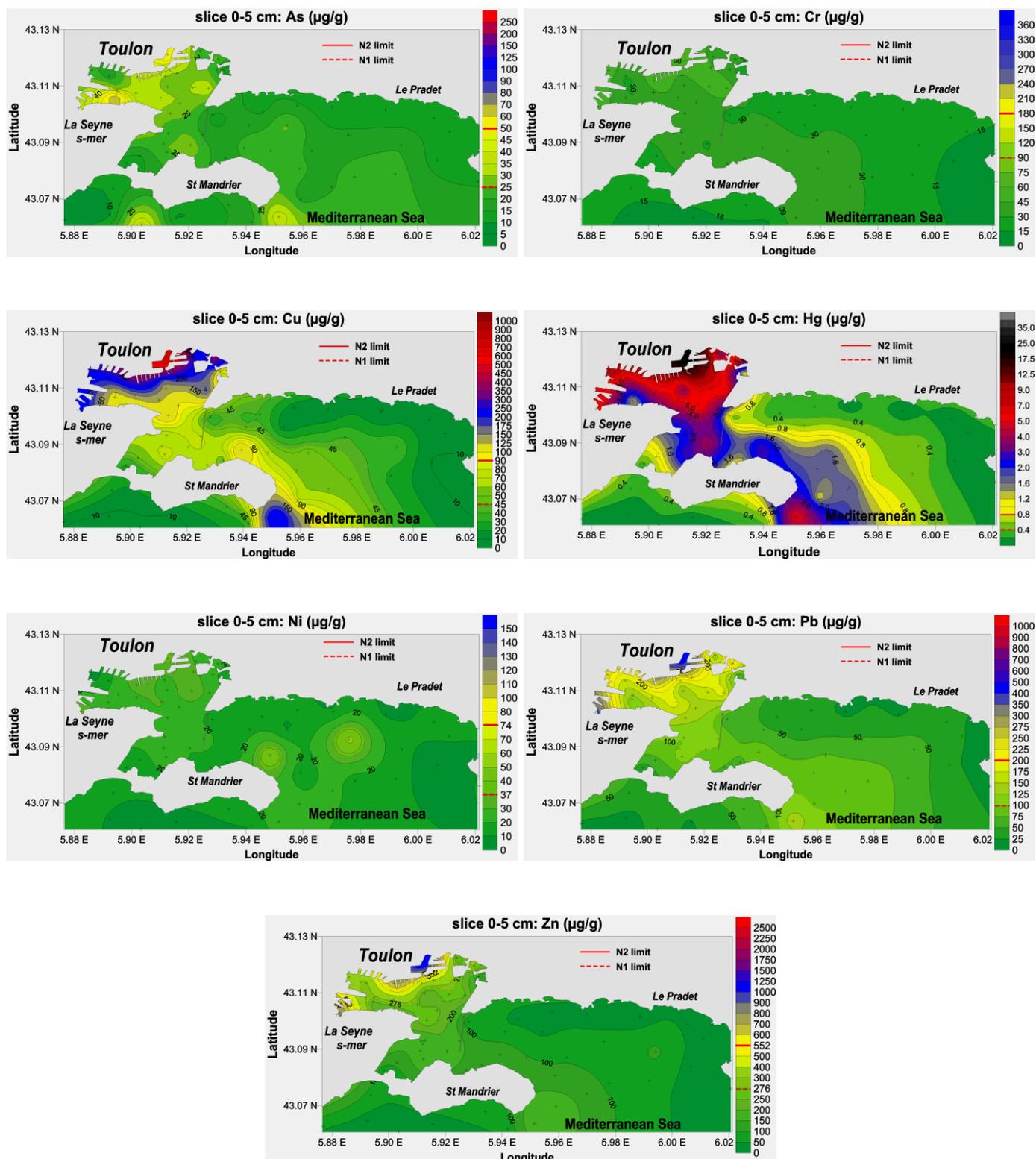


Figure III-6 : Distributions spatiales des ETM (As, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn) dans la tranche 0-5cm des sédiments de la rade.

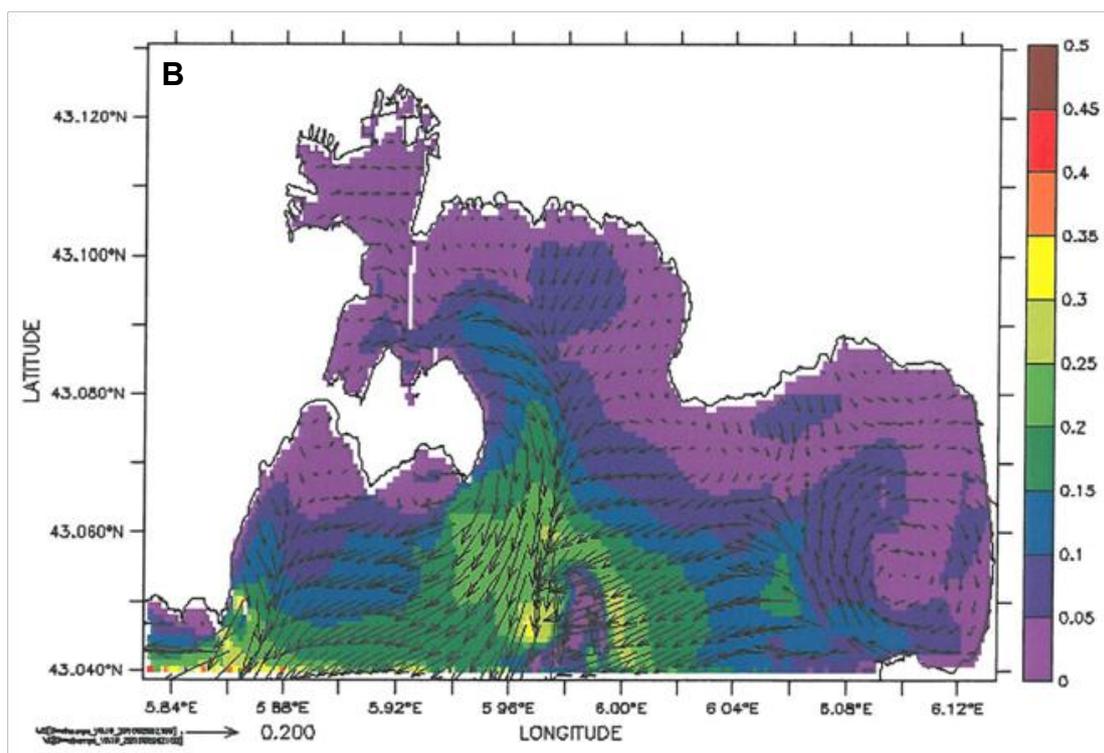
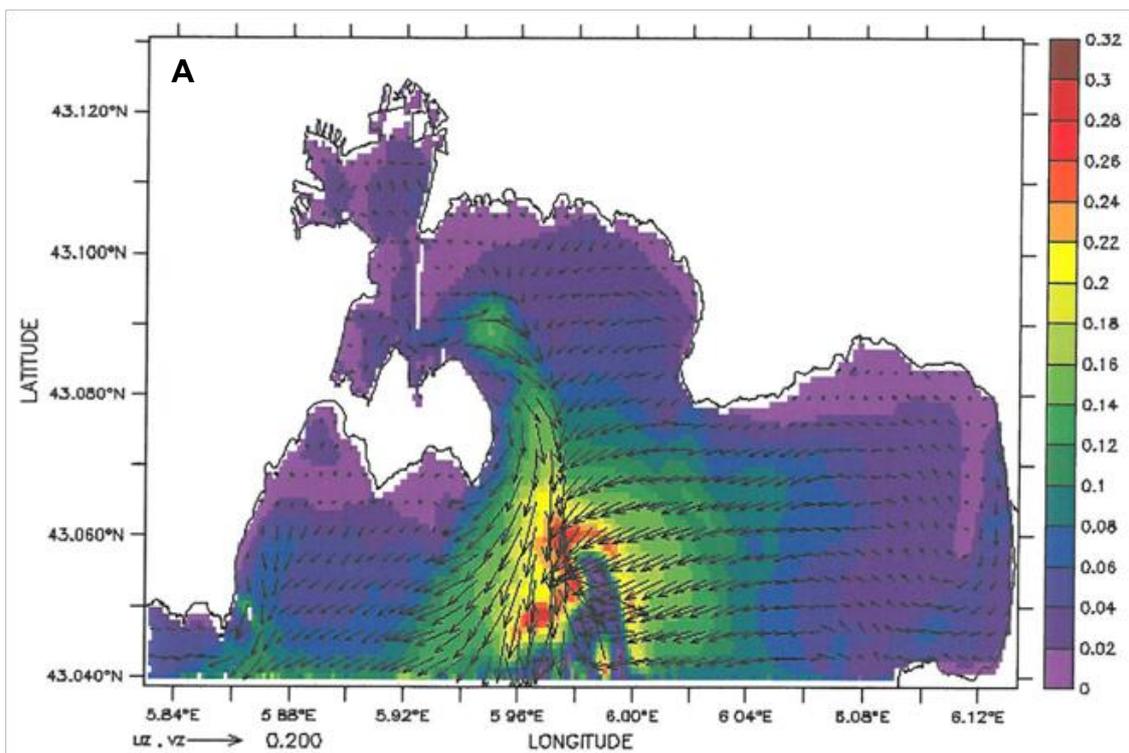


Figure III-7 : Courants de fond par vent de Mistral (carte A) et par vent d'Est (carte B). D'après les modélisations effectuées par C. Dufresne et C. Duffa (IRSN, la Seyne-sur-mer).

Tableau III-1 : Caractéristiques du sédiment de surface (0-5cm) : N (nombre d'échantillons analysés) ; TMP (Taille Médiane des Particules, exprimée en μm) ; COT (Carbone Organique Total, exprimé en %) ; SWA (concentration moyenne pondérée par la surface en $\mu\text{g/g}$) ; EF (facteur d'enrichissement normalisé) ; Igeo (indice de géoaccumulation) ; UCC (fond géochimique de la croûte continentale)

tranche 0-5 cm		TMP	COT	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Rade de Toulon	N	55										
teneurs	min - max ($\mu\text{g/g}$)	11 - 57.3	0.3 - 7.7	4800 - 59000	6.7 - 61	0.05 - 2.9	8.5 - 121	5.8 - 846	0.03 - 27.3	8.8 - 37.6	14.9 - 469	24.3 - 1340
	médiane ($\mu\text{g/g}$)	27.2	4.25	36675	20.6	0.17	41.3	60.6	1.6	24.4	87.3	142
	SWA ($\mu\text{g/g}$)	-	-	-	19.6	0.15	33.7	59.9	1.9	20	73.3	113.8
seuil N1	$\mu\text{g/g}$	-	-	-	25	1.2	90	45	0.4	37	100	276
seuil N2	$\mu\text{g/g}$	-	-	-	50	2.4	180	90	0.8	74	200	552
Surface > N2	%	-	-	-	-	-	-	17.2	45.2	-	-	-
EF normalisé	min - max	-	-	-	-	-	-	0.8 - 83.6	0.8 - 1038	-	1.1 - 31	1.2 - 40.2
	médiane	-	-	-	-	-	-	6.5	60.8	-	8	5.2
1.5 < Surface EF < 5	%	-	-	-	-	-	-	37.3	2.2	-	40.5	61.7
5 < Surface EF < 20	%	-	-	-	-	-	-	54.5	24.7	-	55.9	29.8
Surface EF > 20	%	-	-	-	-	-	-	4.7	72.8	-	1.4	0.7
Igeo	min - max	-	-	-	-	-	-	(-0.8) - 6.4	(-0.3) - 9.5	-	(-1) - 4.6	(-0.8) - 5.5
	médiane	-	-	-	-	-	-	2.7	5.4	-	2.6	2.5
UCC	$\mu\text{g/g}$	-	-	77440	2	0.1	35	14.3	0.06	18.6	17	52
Fond géochimique Toulon (N=243)	$\mu\text{g/g}$	-	-	33020	8.1	0.042	13	6.8	0.025	10.7	13.6	20

Pour conclure ce paragraphe, il est intéressant de comparer les teneurs en ETM mesurées dans le sédiment de surface (0-10cm) de la rade de Toulon avec celles d'autres zones géographiques, soumises elles-aussi, à une pression anthropique importante (Tableau III-2). Les résultats confirment que la rade de Toulon est un environnement maritime fortement contaminé, qui présente une multi-contamination conséquente (en particulier en Cu, Hg, Pb et Zn), avec des valeurs maximales mesurées du même ordre de grandeur que les plus hautes valeurs retrouvées dans la littérature.

Tableau III-2 : Niveaux de concentration en ETM rencontrés pour différentes localités (exprimés en µg/g).

Localité	tranche	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Ref	
France	Rade de Toulon	0 - 10 cm	6.7 - 90	0.004 - 3.4	8.4 - 144	5.8 - 1080	0.03 - 40.3	8.8 - 45	14 - 710	15 - 1880	1
France	Etang de Berre*	0 - 3 cm	3.7 - 14.5	n.d.	42 - 204	15 - 36	0.08 - 1.69	14 - 68	18 - 72	68 - 72	2
France	Estuaire de la Gironde	0 - 10 cm	3.1 - 37	0.011 - 2.1	1.3 - 140	0.9 - 48	0.001 - 0.37	0.9 - 48	5 - 84	4 - 323	3
Italie	port de Naples	0 - 20 cm	1 - 1121	0.01 - 3	7 - 1798	12 - 5743	0.01 - 139	4 - 362	19 - 3083	17 - 7234	4
Italie	Côtes Ligurienne	0 - 2 cm	4 - 29	0.03 - 1.1	6.9 - 3300	2.3 - 74	0.02 - 0.47	n.d.	1.3 - 150	13 - 610	5
Italie	Golfe de Tarente	0 - 5 cm	n.d.	n.d.	75 - 103	42.4 - 52	0.04 - 0.41	48 - 61	45 - 75	87 - 129	6
Italie	Lagon de Venise	0 - 10 cm	n.d.	0.4 - 4	14 - 66	10 - 92	0.5 - 4.8	8 - 59	50 - 131	97 - 524	7
Espagne	Port de Barcelone	0 - 15 cm	n.d.	1.4 - 4	45 - 95	70 - 195	n.d.	18 - 27	85 - 130	180 - 300	8
Espagne	Port de Barcelone	0 - 20 cm	17 - 29	0.6 - 2.9	59 - 105	75 - 601	0.94 - 4.12	19 - 32	87 - 455	220 - 1165	9
Espagne	Port de Bilbao	0 - 20 cm	22 - 104	0.04 - 2	3.5 - 23	23 - 204	0.18 - 1.43	16 - 32	41 - 286	122 - 778	9
Espagne	Port de Cadix	0 - 20 cm	3.4 - 31	0.9 - 1.3	0.1 - 15	7 - 203	0.05 - 1.98	0.06 - 21	2.3 - 87	21 - 378	9
Espagne	Port de Carthagène	0 - 20 cm	62 - 101	6.8 - 99	29 - 67	171 - 666	21.6 - 136.4	19 - 29	487 - 1397	901 - 8661	9
Espagne	Port de Huelva	0 - 20 cm	4.7 - 840	1.3 - 4.3	8.1 - 33	1.9 - 1940	0.04 - 2.4	0.8 - 129	5.3 - 385	21 - 2460	9
Espagne	Port de La Corogne	0 - 20 cm	13.6 - 27	0.25 - 0.96	28.7 - 33.4	35 - 209	0.54 - 6.41	19 - 20	54 - 260	135 - 513	9
Hollande	Port de Rotterdam	0 - 10 cm	n.d.	<0.5 - 1.8	n.d.	<5 - 40	<0.2 - 0.8	<5 - 20	<10 - 60	15 - 190	10
Uruguay	Port de Montevideo*	0 - 6 cm	n.d.	<1.0 - 1.6	79 - 253	59 - 135	0.6 - 1.3	26 - 34	44 - 128	174 - 491	11
Brésil	Port Santos	0 - 10 cm	n.d.	<0.60	26 - 43	46631	0.04 - 0.64	11 - 22	7.6 - 17	509 - 1077	12
Gibraltar	Port de Ceuta	0 - 10 cm	n.d.	n.d.	13 - 381	5 - 865	n.d.	8 - 671	10 - 516	29 - 695	13
Hong Kong	Port Victoria	0 - 10 cm	n.d.	2.6 - 3.3	57 - 601	45 - 3789	0.047 - 0.85	24 - 177	47.4 - 138	98 - 610	14

Références : (1)- *cette étude* ; (2)- *Rigaud (2011)* ; (3)- *Larrose et al., 2010* ; (4)- *Sprovieri et al., 2007* ; (5)- *Bertolotto et al., 2005* ; (6)- *Buccolieri et al., 2006* ; (7)- *Zonta et al., 2007* ; (8)- *Guevara-Riba et al., 2004* ; (9)- *Casado-Martínez et al., 2006* ; (10)- *Van den Hurk et al., 1997* ; (11)- *Muniz et al., 2004* ; (12)- *Buruam et al., 2012* ; (13)- *Guerra-García et García-Gómez, 2005* ; (14)- *Wong et al., 1995 et Shi et al., 2007*.

* correspond aux ETM déterminés sur la fraction <63 µm du sédiment

III-2.1b. Facteurs d'enrichissement (EF) et indices de géoaccumulation (I_{géo}) du sédiment de surface.

De manière à distinguer les pollutions anthropiques des teneurs naturelles contenues dans le sédiment, les facteurs d'enrichissement en ETM ont été calculés (*Hilton et al., 1985 ; Hornerger et al., 1999 ; Luoma and Rainbow, 2008*). Le principe consiste à comparer la concentration de l'élément dans le sédiment par rapport à sa teneur naturelle dans le fond géochimique de la zone étudiée. Pour ne pas surestimer ou sous-estimer ce facteur d'enrichissement, la normalisation des teneurs en ETM par la concentration d'un élément conservatif et représentatif de sa phase porteuse est communément employée. Le but de la normalisation est de corriger les changements dans la nature du sédiment qui pourraient influencer la distribution du contaminant (diminution ou augmentation des phases porteuses). Plusieurs éléments conservatifs peuvent être utilisés : Al, Fe, Th, Ti, Zr (*Hilton et al., 1985; Reimann and de Caritat, 2005; Larrose et al., 2010*). Ainsi, le facteur d'enrichissement normalisé (*Ergin et al., 1991; Guerra-García et García-Gómez, 2005; Cukrov et al., 2011*) s'obtient selon l'équation III-1 suivante :

$$EF = \frac{(Me / X)_{\text{échantillon}}}{(Me / X)_{\text{naturelle}}} \quad (X = \text{Al, Fe, Th, Ti, Zr ; Me = ETM) \quad \text{Equation III-1}$$

Les facteurs d'enrichissement sont classés en 5 niveaux de contamination (*Sutherland, 2000*) :

EF < 2 : enrichissement anthropique inexistant ou faible

2 < EF < 5 : enrichissement modéré

5 < EF < 20 : enrichissement significatif

20 < EF < 40 : enrichissement très fort

EF > 40 : enrichissement extrême

Dans le cadre de ce travail, la normalisation a été réalisée avec l'aluminium car il est représentatif de la teneur en argile (aluminosilicates) dans le sédiment (Figure III-4), une des principales phases porteuses qui participe à l'adsorption des métaux (*Luoma et Rainbow, 2008*). Elle permettra de compenser d'une part les

changements dans la teneur en particules fines, d'autre part les variations de la composition minéralogique (*Windom et al., 1989 ; Alexander et al., 1993*). Un autre intérêt dans l'utilisation de l'aluminium est que cet élément est influencé par la sédimentation naturelle et par les effets de l'érosion mais pas par la pollution (*Li et Schoonmaker, 2003; Luoma et Rainbow, 2008*). La teneur naturelle du fond géochimique, nécessaire pour le calcul des EF normalisés, a été déterminée en moyennant les 5 plus faibles ratios métal/Al calculés pour l'ensemble des points de mesure (243 échantillons : 0-5 et 5-10cm des 55 points de surface + 5 carottes découpées tous les 2cm). Les EF normalisés ont été calculés pour Hg, Cu, Pb et Zn (Tableau III-1), seuls ETM présentant une contamination significative dans la rade de Toulon. Les distributions spatiales obtenues pour le sédiment de surface (0-5cm : couche représentant 25 ans de déposition, conformément au taux de sédimentation moyen) sont représentées sur la figure III-8. A partir des résultats de Kriging (Surfer), l'utilisation du logiciel Matlab a également permis le calcul de la surface (exprimée en %) concernée par des EF compris entre 1.5 et 5 ; 5 et 20 ; et >20 (Tableau III-1).

Les résultats obtenus montrent que l'enrichissement le plus important est obtenu pour le mercure, avec des valeurs dépassant 1000, correspondant à une extrême pollution. La distribution de l'enrichissement fait apparaître que la quasi-totalité de la rade est affectée. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les plus hauts EF enregistrés par la communauté scientifique pour des environnements marins similaires, et surtout présentant une si grande diffusion de la contamination (*Bothner et al., 1998; Sprovieri et al., 2007; Chen et al., 2007*). En effet, par rapport à la surface touchée, 72.8% de la rade de Toulon présente un EF supérieur à 20, indiquant un très fort enrichissement. La distribution obtenue (Figure III-8) confirme l'export de la pollution de la petite rade vers la grande rade gouverné par l'hydrodynamisme en profondeur (cf. Figure III-7). Pour la tranche 0-5cm, la valeur moyenne de l'enrichissement pondéré par la surface de la zone considérée (SWA), calculée selon le même principe que dans le paragraphe précédent, indique un enrichissement égal à 180 pour la petite rade, alors qu'il vaut 64 pour la rade entière. Ces résultats démontrent que la source de contamination se situe dans la petite rade. Cette forte valeur pour la rade entière (*i.e.* EF>40, enrichissement extrême), malgré la contribution plus importante de la grande rade, ouverte sur la pleine mer et moins affectée par les activités anthropiques, confirme encore l'export de la

contamination de la petite vers la grande rade. Les valeurs de EF calculées pour la tranche 5-10cm sont supérieures de 30% ($EF_{max} = 1500$, équivalent à une concentration de $40\mu\text{g/g}$), ce qui démontre des apports historiques (25 - 50ans) encore plus conséquents. La source de cette contamination dans la rade de Toulon, qui abrite le premier port militaire français, pourrait provenir de l'utilisation du fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ comme détonateur dans les explosifs (*Arbestain et al., 2009*). Cette hypothèse sera plus longuement évoquée grâce à l'étude des profils sédimentaires (partie III-2.2).

Concernant le cuivre, les EF calculés indiquent également une pollution anthropique très importante ($EF_{max} = 80$, *i.e.* enrichissement extrême ; Tableau III-1). Les valeurs les plus fortes sont rencontrées dans les parties les plus enclavées de la partie militaire, mais également dans les ports civils de Toulon et de la Seyne-sur-mer (Figure III-8). La rade est enrichie significativement en cuivre (EF entre 5 et 20) sur 54.5% de sa surface totale. L'origine de cette contamination dans les sédiments de surface est probablement liée aux peintures antifouling, utilisées pour empêcher la fixation d'organismes indésirables (bactéries, algues unicellulaires, algues vertes, bernacles, éponges, vers marins..) sur les coques des bateaux, qui contiennent une quantité non négligeable de cuivre (*Schiff et al., 2004; Singh and Turner, 2009; Mukherjee et al., 2009; Jones and Turner, 2010; Turner, 2010; Dafforn et al., 2011*). Conformément aux concentrations mesurées, les EF dans la tranche 5-10cm sont supérieurs d'environ 30%.

Dans le nord-ouest de la petite rade (partie militaire), le plomb et le zinc présentent des EF allant d'importants à extrêmes, avec des valeurs maximales à 31 et 40 respectivement (Tableau III-1), tandis que la grande rade est moins impactée (Figure III-8). Les valeurs de SWA calculées pour l'enrichissement en Pb et Zn dans la petite rade valent 13 et 9 (Pb et Zn), quand ils atteignent 7 et 4.5 pour la rade entière. A l'échelle de la rade, 61.7% de la surface totale présente un enrichissement modéré en zinc (EF compris entre 1.5 et 5), alors que pour le plomb 55.9% de la rade apparaît significativement enrichie (EF entre 5 et 20). Ces données mettent en évidence un apport plus marqué en plomb qu'en zinc sur la rade. Les sources principales de zinc sur la rade pourraient provenir de l'utilisation du zinc en tant qu'anode marine pour protéger les parties immergées des bateaux de la corrosion et

également de son utilisation dans les peintures antifouling (*Mukherjee et al., 2009; Singh et Turner, 2009; Turner, 2010; Jones and Turner, 2010*). En ce qui concerne le plomb, même si de nombreuses études ont démontré que les apports par dépôts atmosphériques (et par ruissellement) étaient une importante source de Pb pour les environnements marins (*Chester, 2000; Miralles et al., 2006*), dans le cas de la rade de Toulon, caractérisée par un petit bassin versant, la contribution de ces dépôts ne peut pas seule expliquer les niveaux d'enrichissement rencontrés. Par ailleurs, les émissions atmosphériques de Plomb en France ont baissé de plus de 98% entre 1990 et 2009 avec principalement la diminution à partir de 1990 puis l'interdiction en 2000 de la commercialisation de l'essence au plomb, qui représentait en 1990 91% des émissions atmosphériques (*CITEPA, 2011 ; Miquel, 2001*). Il a aussi été montré que les divers effluents industriels et les eaux usées qui se déversent dans les ports maritimes contenaient des quantités importantes de plomb (*Goyette et Boyd, 1989*). L'étude des rapports isotopiques du plomb pourrait confirmer ou infirmer ces hypothèses. Les EF mesurées dans la tranche 5-10cm indiquent, conformément aux concentrations mesurées, une augmentation de 30% des valeurs, pour le plomb comme pour le zinc, avec des distributions spatiales similaires à la tranche 0-5cm ($R^2 = 0.85$ et 0.90 pour Pb et Zn respectivement), prouvant comme pour le cuivre et le mercure, les origines identiques de la contamination.

Dans le but de confirmer les observations faites à partir des EF, les indices de géoaccumulation (I_{geo}), originellement introduit par *Müller (1979)*, ont également été calculés (équation III-2) :

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad \text{Equation III-2}$$

Avec C_n : la concentration dans le sédiment du métal considéré (n), et B_n la teneur naturelle du fond géochimique pour le métal (n). La constante 1.5 est introduite pour prendre en compte l'effet de possibles variations de la valeur du fond géochimique, qui peuvent être attribuées à des changements minéralogiques du sédiment. En partant de cette équation *Müller (1979)* a défini 7 classes d'Igéo :

$I_{geo} \leq 0$: non-pollué

$0 < I_{geo} < 1$: non-pollué à modérément pollué

1 < Igéo < 2: modérément pollué

2 < Igéo < 3: modérément à fortement pollué

3 < Igéo < 4: fortement pollué

4 < Igéo < 5: fortement à extrêmement pollué

Igéο > 5 : extrêmement pollué.

La dernière classe (Igeo > 5) indique au minimum un enrichissement équivalent à 100 fois la teneur naturelle.

Pour ne pas surestimer ou sous-estimer les valeurs Igéo, il a été nécessaire de définir les valeurs du fond géochimique propre à la rade de Toulon pour chaque métal étudié. Pour cela les 5 plus basses concentrations mesurées pour chaque ETM, à partir de l'intégralité des résultats (243 points analysés), ont été moyennées. Ces plus basses valeurs ont été dans tous les cas identifiées dans les carottes sédimentaires à des profondeurs suffisantes (par rapport au taux de sédimentation de la zone) pour ne pas avoir été affectées par les activités anthropiques (*i.e.* avant l'ère industrielle). Les valeurs du fond géochimique obtenues pour la rade de Toulon (Tableau III-1) sont plus faibles (excepté pour l'arsenic) que celles calculées pour la croûte continentale par *Wedepohl (1995)*. Ceci augmentera d'autant plus les valeurs Igeo calculées. Comme pour les EF, seuls les ETM présentant une contamination anthropique marquée seront discutés dans ce travail. Les valeurs d'Igeo obtenues pour Cu, Hg, Pb et Zn sont indiquées dans le tableau III-1. Conformément à ces résultats, le mercure apparaît être le premier contaminant inorganique de la rade de Toulon, avec des valeurs aussi fortes que 9.5, correspondant selon la définition de *Müller (1979)* à une pollution extrême ; suivi par le cuivre, le plomb et le zinc. La valeur médiane de l'Igeo pour le mercure sur la rade entière atteint 5.4, correspondant à une zone soumise à une extrême pollution. Ces valeurs médianes sont proches de 2.5 pour les trois autres ETM, indiquant donc une zone modérément à fortement polluée. Les distributions observées pour la tranche 5-10cm sont similaires à la tranche 0-5cm ($R^2 \approx 0.85$ pour Hg, Cu, Pb et Zn), indiquant une origine commune de la contamination. Les résultats obtenus à partir des Igéo amènent aux mêmes conclusions que celles obtenues avec les EF, et confirment donc les discussions précédentes.

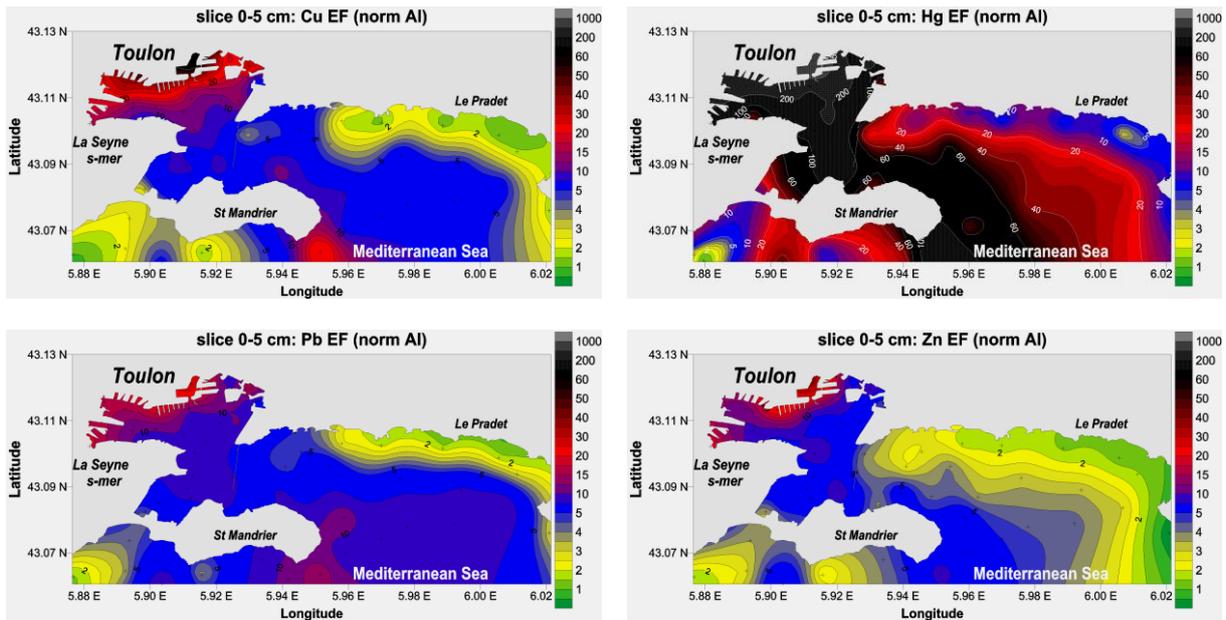


Figure III-8 : Distributions spatiales dans la tranche 0-5cm des EF (normalisés avec Al) pour Cu, Hg, Pb et Zn.

III-2.1c. Analyses statistiques des données de surface

L'important jeu de données obtenu pour le sédiment de surface a permis la réalisation d'une Analyse en Composantes Principales (ACP), dans le but de déterminer des corrélations dans le comportement des différents points analysés (cf. II-4).

La matrice des corrélations obtenue pour la composition de la tranche 0-5cm (rade entière) est représentée dans le tableau III-3. Les différents points de prélèvements (55 points) ont été choisis comme objets (ou individus), les concentrations mesurées (Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Na, Pb, Si, V et Zn) et la taille médiane de la distribution granulométrique (MGS) ont été choisis comme variables (ou caractères). Deux axes principaux PC1 et PC2 ont été extraits expliquant à eux deux 80% de la variance (ou inertie) totale (PC1 : 55% et PC2 : 25%). Les droites des variables, représentant les projections des axes initiaux dans le plan principal, renseignent sur le comportement des objets.

A partir du graphique obtenu (Figure III-9) une ségrégation apparaît clairement entre les points situés en grande rade (◇) et les points de la petite rade (■). Les points

localisés dans la grande rade (et quelques points non-pollués de la petite) semblent être portés par la composition naturelle du sédiment. L'anti-corrélation entre Ca et Al ($R = -0.94$; Tableau III-3) fait apparaître un axe qui sépare en deux parties la représentation ACP, et qui explique le comportement moyen du nuage de points de la rade de Toulon. Les points de la grande rade sont distribués conformément à leur teneur naturelle en Ca et Al (ou K). L'anti-corrélation entre Ca et Al (ou K) s'explique par les différences naturelles d'origine de ces éléments. Les points localisés en petite rade, quant à eux, semblent être portés par leurs teneurs en ETM, matérialisé par l'évolution du nuage de points vers les droites variables de ces métaux (As, Hg, Cu, Zn, Pb). Qui plus est, les bonnes corrélations entre les teneurs de ces différents ETM (Tableau III-3), visibles sur la représentation par la proximité de leurs droites variables, mettent clairement en évidence la multi-contamination anthropique des sédiments de surface de la petite rade. La position de la droite variable représentant la classe médiane granulométrique, qui apparaît orthogonale à la droite tracée par Ca-Al, et en opposition aux droites des variables ETM, semble indiquer une absence de relation entre ce paramètre et les autres. Cette hypothèse visuelle est confirmée par les valeurs des coefficients de corrélations (Tableau III-3). Enfin les positions des variables Fe et V sur la représentation ACP peuvent être expliquées par l'origine naturelle de ces éléments (croûte terrestre), avec cependant certains points présentant un enrichissement anthropique, probablement lié à l'utilisation de Ferrovanadium dans l'industrie de l'acier (*Duckworth et al, 1990 ; Han et al., 1995*).

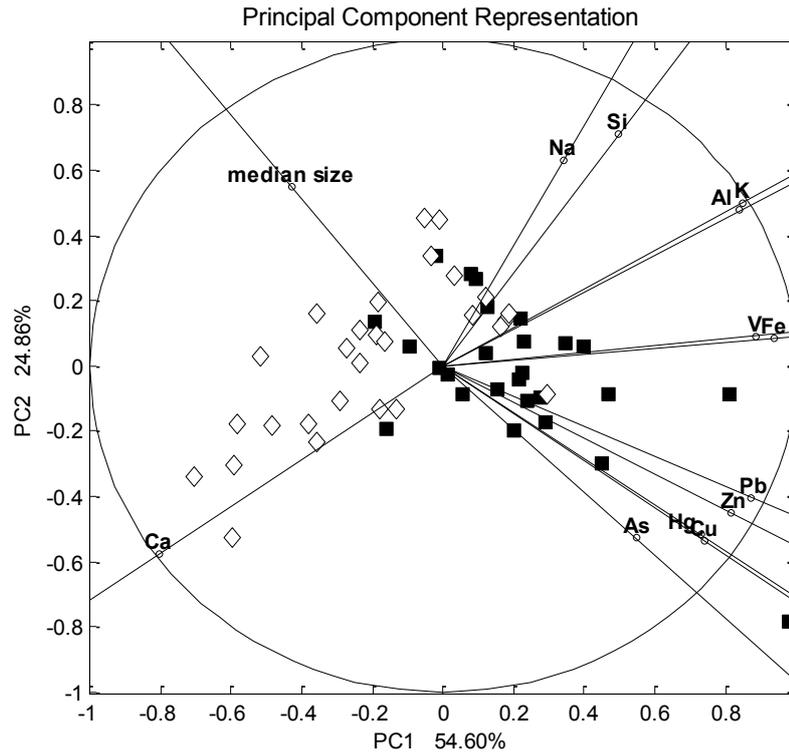


Figure III-9 : représentation de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) pour les teneurs en Al, As, Ca, Cu, Fe, Hg, K, Na, Pb, Si, V et Zn et la taille médiane de la distribution granulométrique (MGS), pour les 55 points de surface (0-5cm) de la Rade de Toulon (Petite Rade : ■ ; Grande Rade : ◇).

Tableau III-3 : matrice des corrélations (R) obtenue pour les caractéristiques du sédiment de surface (0-5cm)

R	Hg	As	Cu	Zn	Pb	Al	Fe	Na	Si	Ca	V	K	MGS
Hg	1												
As	0,58	1											
Cu	0,94	0,61	1										
Zn	0,85	0,60	0,89	1									
Pb	0,83	0,61	0,88	0,95	1								
Al	0,34	0,17	0,34	0,46	0,54	1							
Fe	0,57	0,49	0,57	0,68	0,77	0,88	1						
Na	0,03	-0,07	0,01	0,03	0,06	0,48	0,23	1					
Si	0,00	-0,11	0,03	0,11	0,14	0,75	0,51	0,46	1				
Ca	-0,29	-0,16	-0,29	-0,39	-0,46	-0,94	-0,79	-0,65	-0,84	1			
V	0,56	0,48	0,52	0,61	0,71	0,78	0,88	0,36	0,39	-0,75	1		
K	0,33	0,18	0,33	0,45	0,54	0,98	0,86	0,56	0,75	-0,96	0,81	1	
MGS	-0,44	-0,48	-0,46	-0,48	-0,57	-0,14	-0,41	0,32	0,13	0,06	-0,35	-0,14	1

III-2.2 Profils sédimentaires des ETM (concentrations, EF et Igeo)

Les profils en profondeur des ETM obtenus sont présentés dans la figure III-10. Comme pour la cartographie de surface les valeurs mesurées ont été comparées aux seuils N1 et N2 définis par la législation française. Puis de manière à distinguer les pollutions anthropiques des apports naturels, les facteurs d'enrichissement (EF) et les indices de géoaccumulation (Igeo) ont été calculés. De manière à compenser les modifications dans la teneur en particules fines et les variations de la composition minéralogique (cf paragraphe cartographie de surface), les valeurs d'enrichissement obtenues ont été normalisées par la teneur en aluminium.

Comme observé pour la cartographie de surface, les teneurs en Cd, Ni et Cr se sont avérées inférieures au niveau N1 sur l'intégralité des profils sédimentaires, indiquant une absence de contamination de la rade par ces éléments. Pour ces raisons ces éléments ne seront pas évoqués dans ce chapitre.

Les distributions spatiales obtenues en surface ont révélé une source de pollution localisée dans les parties les plus enclavées de la petite rade, probablement située près ou dans les darses de l'arsenal. Pour vérifier cette hypothèse une carotte a été prélevée dans une de ces darses, la darse Missiessy. Les profils obtenus (Figure III-10), ainsi que les valeurs des concentrations, EF et Igeo (Tableau III-4) révèlent l'extrême contamination de ce point. Les concentrations maximales mesurées en Hg, Cu, Pb, Zn et As (126, 3410, 1310, 7690 et 125 µg/g respectivement) dépassent de plusieurs ordres de grandeurs le niveau N2 (Hg : 157×N2 ; Cu : 38×N2 ; Pb : 6.5×N2 ; Zn : 14×N2 ; As : 2.5×N2), présageant un impact fortement négatif sur l'environnement. De tels niveaux de concentrations ont rarement été mesurés pour des environnements similaires (*Casado-Martínez et al., 2006 ; Sprovieri et al., 2007*). Par rapport aux teneurs naturelles du fond géochimique (Tableau III-1), ce point présente des teneurs en ETM dramatiquement élevées, avec des facteurs d'enrichissement calculés allant jusqu'à 5100 pour le mercure, 280 pour le cuivre, 94 pour le plomb, et 231 pour le zinc, ce qui indique selon la classification établie par *Sutherland (2000)*, un enrichissement extrême (*i.e.* EF>40). Il est à noter que, conformément à la cartographie de surface, l'arsenic présente une contamination moins importante, avec une valeur (EF = 19) correspondant à un enrichissement significatif. Les profils obtenus sur cette carotte pour chacun des ETM étudié

indiquent une contamination extrêmement forte sur l'intégralité de la colonne sédimentaire. Les fortes perturbations observées sur les différents profils laissent présager que les sédiments dans cette zone ont été remaniés dans le passé, rendant l'interprétation historique difficile. Les calculs des indices de géoaccumulation (Igeo) conduisent aux mêmes conclusions, *i.e.* une pollution extrême. L'étude des autres carottes permettra d'obtenir des informations complémentaires sur l'historique des apports.

Ainsi, les teneurs en ETM mesurées pour la carotte 12HR (Figure III-10 et Tableau III-4) montrent également la très forte contamination de ce point localisé en petite rade à l'emplacement d'une ancienne base de sous-marins, détruite par bombardement en 1944. Les profils des concentrations en ETM (Hg, Cu, Pb, Zn et As) sont significativement corrélés les uns aux autres (Hg vs. Cu/Pb/Zn/As; $R^2 = 0.85, 0.90, 0.98$ et 0.66 respectivement), ce qui tend à indiquer un historique commun des apports en Hg, Cu, Pb, Zn et As. Les profils de chacun de ces éléments présentent un maximum à 10-11cm de profondeur révélant un épisode extrême de co-contamination. Cet épisode pourrait être attribué, avec le taux de sédimentation moyen calculé (0.21 cm/an), aux conséquences de la seconde guerre mondiale. En effet, les intenses bombardements ciblant l'arsenal et le sabordage de la flotte française en novembre 1942 (avec plus de 100 navires détruits et coulés, principalement dans la petite rade, et les opérations de renflouage et de traitement qui en ont découlé), pourraient être les principales explications de cette contamination. Le mercure, probablement sous forme de fulminates, aurait été apporté par les explosifs utilisés lors des bombardements, et le cuivre, plomb et zinc seraient liés aux sabordages des bateaux (*i.e.* peintures, batteries, tuyauterie...) et aux opérations de récupération qui en ont découlés (découpe des coques...). Les valeurs maximales mesurées, en particulier pour Hg, Cu, Pb et Zn (12.4, 228, 377, et 700 $\mu\text{g/g}$ respectivement), dépassent le niveau N2 de plusieurs ordres de grandeur (supérieur à 15 fois N2 pour Hg), ce qui met une nouvelle fois en évidence un très fort impact négatif sur l'environnement. Le profil obtenu pour l'arsenic présente également un maximum vers 10cm de profondeur avec cependant un degré moindre de contamination. Ceci peut être dû à une utilisation moins importante de l'arsenic où à une réactivité vis-à-vis du sédiment différente, provoquant sa plus forte remobilisation. Le même pic à 10-11cm de profondeur est observé pour chaque

ETM, avec des amplitudes variables, sur les différents profils obtenus pour les autres carottes (9, 15, 23 et 52 ; Figure III-10), preuve de l'ampleur géographique de l'événement et/ou de sa propagation à la rade entière. Les profils des concentrations en ETM obtenus pour la carotte 12 présentent trois autres pics significatifs à -25, -40 et -50cm (Figure III-10), ces pics ne se retrouvent pas sur les autres sites étudiés. Avec le taux de sédimentation calculé, ces apports seraient datés à environ 125, 200 et 250 ans, c'est-à-dire avant l'ère industrielle. Comme une source anthropique semble peu probable à ces profondeurs, l'hypothèse d'un mélange de la couche contaminée (-10cm) en profondeur a été considérée. Pour valider cette hypothèse, les maximums de chacun des pics (soustrais de la teneur naturelle du fond) pour l'ensemble des profils obtenus sur chacune des carottes ont été tracés sur un même graphique, en comparant les contaminants 2 à 2. Une corrélation des différents éléments entre eux confirmerait une signature identique des pics et validerait l'hypothèse d'un mélange. D'autre part, si les pics de chacun des profils des ETM pour chaque site d'étude sont corrélés entre eux cela tendra à démontrer une origine commune de la contamination sur la rade entière. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure III-11. Une forte corrélation entre les teneurs en Cu et en Zn est observée pour chacun des pics des profils sédimentaires ($R^2=0.95$), les mêmes constatations étant observées entre Pb et Zn ($R^2=0.71$) et entre Hg et Zn ($R^2=0.82$). Ces résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'un épisode commun de contamination qui a touché le Nord de la petite rade, puis par remise en suspension et transfert des particules, l'intégralité de la rade. Ceci valide également l'hypothèse au point 12 d'un mélange de la couche contaminée à 10cm avec la profondeur. L'étude des ratios isotopiques du plomb et/ou l'analyse de contaminants organiques récents (ex : PCB, ou TBT), prévus dans le cadre du projet CARTOCHIM permettront de valider définitivement ces hypothèses. Il faut également noter que la position des points correspondant à la carotte MIS sur la droite de corrélation (Figure III-11) semble désigner cette position de la petite rade comme une des sources principales de la contamination. Certains points situés au N-O de la petite rade militaire (ex : point 6.2 (fulminaterie), Figure II-2) pourraient également constituer une source importante de la contamination. Cependant les apports particuliers de la rivière Las (Figure III-14, partie III-3.2) qui se déverse dans cette zone, exercent probablement un effet de dilution qui minimise les concentrations mesurées.

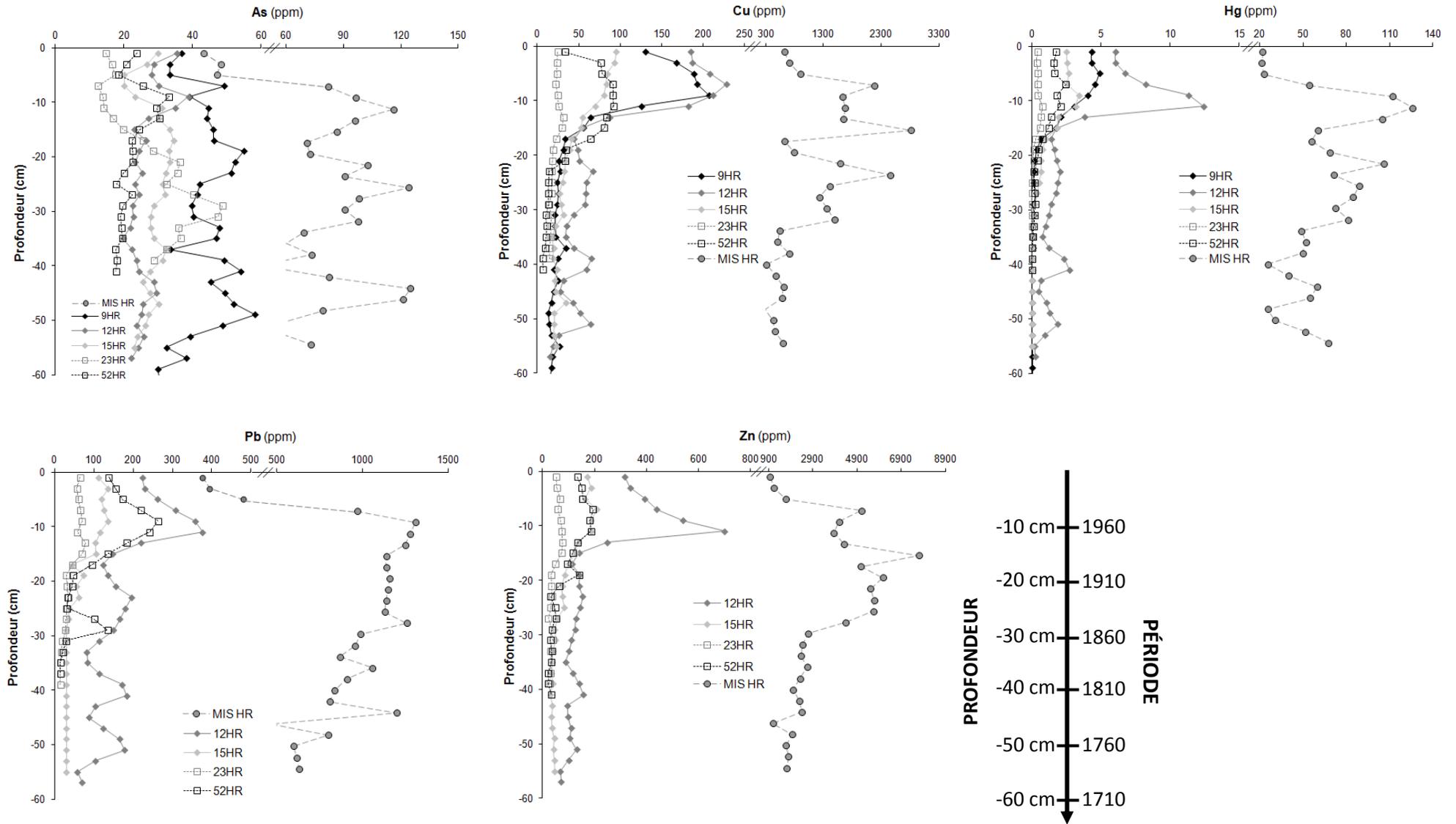


Figure III-10 : Profils des concentrations en ETM (Hg, Cu, Pb, Zn, et As) obtenus pour les carottes HR (12, 9, 15, 23, 52 et MIS)

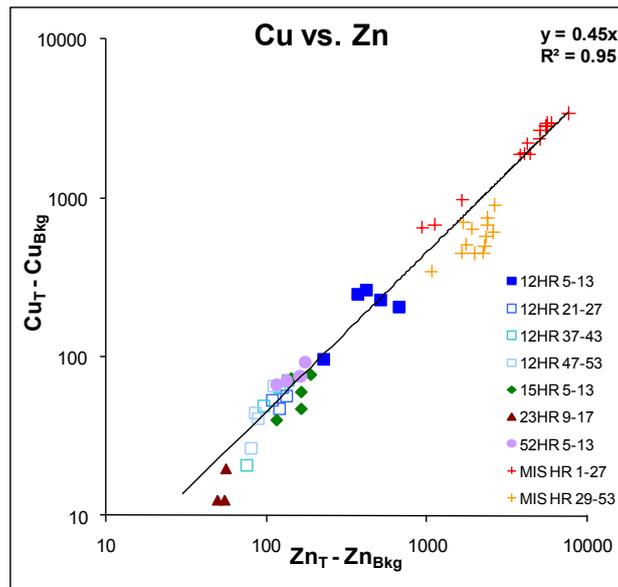


Figure III-11 : comparaison de la composition des pics observés sur l'ensemble des carottes étudiées.

Afin de démontrer que la contamination s'est propagée de la petite vers la grande rade en suivant les courants hydrodynamiques de fond, les concentrations en ETM mesurées pour chaque point de prélèvement (*i.e.* 55 points de surface 0-5cm + 5-10cm, et l'intégralité des points des carottes HR), représentant un total de 270 échantillons, ont été tracées les unes par rapport aux autres (Figure III-12). Les évolutions des teneurs en Cu, Pb et Zn par rapport aux teneurs en Hg apparaissent fortement corrélées, indiquant clairement une origine commune de la contamination pour ces éléments. Les teneurs mesurées en arsenic sur la rade entière révèlent une nouvelle fois que cet élément présente un comportement différent (*i.e.* évolution des teneurs moins corrélée aux autres ETM). Il est intéressant de remarquer que les carottes 9 et 15 (et pour une bonne partie, également la carotte 23) présentent des teneurs stables en As sur l'intégralité de leurs hauteurs (*i.e.* 63cm pour la carotte 9). Ce constat semble indiquer des apports en As constants depuis environ 300 ans en ces points (par rapport au taux de sédimentation). S'il est difficile d'en retrouver les causes, une hypothèse serait un apport par ruissellement sur le bassin versant (enrichi par des activités générant de l'As ou par la présence de minéraux riches en As), qui aurait amené des particules en ces points de la rade, en suivant les courants hydrodynamiques.

Les teneurs rencontrées au point 52 (Figure III-10 et Tableau III-4) confirment également un export de la contamination. En effet sa position géographique en sortie de grande rade, donc normalement moins affectée par les activités anthropiques, aurait dû le préserver de la pollution. Hors il présente des concentrations en Hg, Cu, Pb et Zn importantes, avec des facteurs d'enrichissement allant jusqu'à 92 pour le mercure et 18 pour le plomb, preuve d'un enrichissement extrême. Sa position dans le chenal de dépôt (Figure III-7) qui est créé entre la petite et la grande rade et qui est canalisé par la présence de la digue explique ces constatations. Ce chenal de dépôt est aussi mis en évidence par les valeurs mesurées sur la carotte 23. Cette carotte apparaît être la moins contaminée de toutes les carottes HR. La position de ce point, en grande rade, protégé par la digue, le préserve des courants hydrodynamiques qui exportent la pollution. Il faut également préciser que ce point étant situé à proximité des plages du Mourillon, l'apport de sable peut aussi provoquer une dilution de la contamination.

En excluant la carotte MIS et les pics de la carotte 12, les profils des EF et Igeo obtenus pour les différents ETM recherchés sont plus ou moins similaires d'une carotte à l'autre, avec cependant des amplitudes variables de contamination. Les valeurs les plus importantes pour chaque ETM sont mesurées sur les 15-20 premiers centimètres, représentant entre 70 et 100 ans de dépôt, ce qui correspond au développement des activités industrielles et nautiques. Une diminution de l'enrichissement (et de l'Igeo) est constatée sur les 5 premiers centimètres des carottes, représentatif des apports récents, qui pourrait être liée à la mise en place d'une réglementation plus stricte sur les rejets. Les teneurs en cuivre présentent un profil particulier : en effet, contrairement aux autres métaux traces, la diminution dans le sédiment de surface est moins nette, ce qui suggère des apports continus, probablement liés à son utilisation permanente dans les peintures antifouling (en remplacement des peintures au TBT, interdites depuis 2003 sur les bateaux <25m, et depuis 2008 pour ceux >30m (*Cassi et al., 2008*)). Pour le reste des carottes, entre -15cm et le fond, à l'exception de la carotte MIS qui présente un profil perturbé par des mélanges, l'enrichissement (et l'Igeo) diminue continuellement avec la profondeur pour chacun des ETM, jusqu'à des valeurs représentant un faible enrichissement, correspondant au fond géochimique naturel (ou s'en approchant).

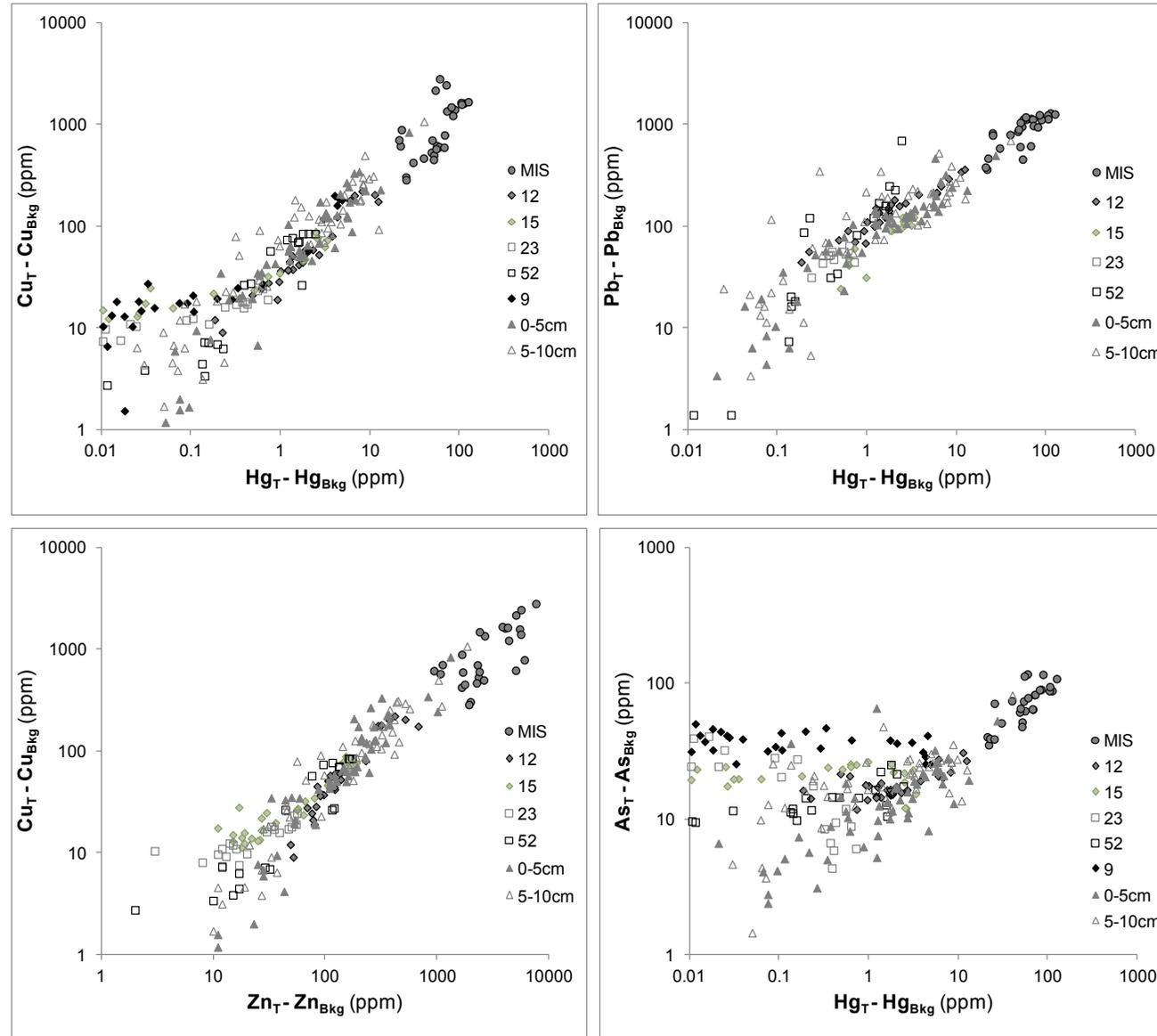


Figure III-12 : Corrélations entre ETM

Tableau III-4 : Concentrations, Facteurs d'enrichissement normalisés (EF) et Indice de Géoaccumulation (Igeo) des ETM (As, Cu, Hg, Pb et Zn) obtenues sur les carottes Haute-Résolution (MIS, 12, 15, 23 et 52).

	Carotte MIS					Carotte 12					Carotte 15					Carotte 23					Carotte 52				
	As	Cu	Hg	Pb	Zn	As	Cu	Hg	Pb	Zn	As	Cu	Hg	Pb	Zn	As	Cu	Hg	Pb	Zn	As	Cu	Hg	Pb	Zn
Concentration (min-max) (µg/g)	43-125	354-3410	21-126	377-1310	960-7690	20-39	16-228	0.2-12	58-377	69-700	20-34.5	18-95	0.02-3.4	30-136	31-210	12-48.8	14-31.3	0.02-0.75	15-78	23-76	18-33.2	6.7-92	0.03-2.5	15-263	22-194
Médiane (µg/g)	82	760	56	970	2420	24	54.4	1.8	156	31	28.8	31	0.3	32.5	53	28.6	19	0.16	33	38	20.8	33	0.4	101	64
EF normalisé (min-max)	6.1-19.2	29.7-280	721-5102	21.5-94.1	27.6-231.6	1.9-3.9	1.1-15.6	5.7-312	2.5-15.2	1.5-13.9	2.8-4.7	1.8-9.9	0.9-113	1.6-8.6	0.9-6	2.9-8.7	1.7-4.2	1.2-40.3	0.9-6.7	0.8-3.2	2.4-6.6	1.3-11	2.6-91.6	1.7-17.7	1.6-7.4
Médiane	12.9	73.8	2445	68.7	99.1	2.3	3.5	42.1	5.9	2.5	4.2	2.9	11	2	1.6	5.3	2.4	7.2	1.3	1.5	5.4	3.7	31.5	8.8	3.8
Igeo (min-max)	1.8-3.4	4.8-8.1	9.1-11.7	4.2-6.0	5.0-8.0	0.7-1.7	0.6-4.5	2.5-8.4	1.5-4.2	1.2-4.5	0.7-1.5	0.8-3.2	-0.6-6.5	0.6-2.7	0.05-2.8	0.04-2.0	0.5-1.6	-0.7-4.3	-0.7-1.9	-0.4-1.3	0.5-1.5	-0.6-3.2	-0.2-6	-0.4-3.7	-0.4-2.7
Médiane	2.8	6.1	10.5	5.6	6.3	1	2.4	5.5	2.9	2.1	1.2	1.6	2.9	1.7	0.8	1.2	0.9	2	1.5	0.4	0.8	1.7	3.6	2.3	1.4

III-3) Gestion du sédiment contaminé de la rade de Toulon

III-3.1 Evaluation du stock métallique présent dans le sédiment

Considérant l'étendue et l'importance de la contamination du sédiment de surface, un calcul du stock en ETM a été envisagé. A partir de la teneur en ETM dans le sédiment de surface, en tenant compte de la densité du sédiment humide et de la hauteur de la tranche analysée, le stock en ETM contenu dans la tranche 0-5cm a été évalué (à l'aide du logiciel Matlab) dans le sédiment de surface pour l'intégralité de la rade à partir de la relation suivante (Equation III-3) :

$$S_i = \int_{x,y:\min}^{x,y:\max} (\Delta x \times \Delta y) \times \Delta z \times d \times (C_{x,y}^i - C_b^i) \quad \text{Equation III-3}$$

Avec S_i : le stock en tonnes (en excès par rapport au fond géochimique) de l'élément trace métallique (i) pour la tranche 0-5cm ($\Delta z = 0.05$ m) ; Δx et Δy : longueur et largeur de la maille étudiée, en mètres; d : densité du sédiment humide (estimée à 0.64t de sédiment sec pour 1m³ de sédiment humide) ; $C_{x,y}^i$: concentration moyenne de l'élément sur la surface considérée obtenue par interpolation du jeu de données (logiciel Surfer); C_b^i : concentration moyenne du fond géochimique.

De la même manière ce calcul pourra être effectué pour la tranche 5-10cm (même nombre de données), donnant ainsi une estimation du stock en ETM dans les 10 premiers centimètres de la rade de Toulon.

Cependant, en considérant l'allure des profils sédimentaires obtenus (Figure III-10), il apparaît évident que la contamination n'est pas limitée aux 10 premiers centimètres. Ainsi, de manière à avoir une évaluation plus réaliste du stock métallique, il est impératif de tenir compte des couches sous-jacentes, au minimum les 40 premiers centimètres (hauteur la plus contaminée). Pour réaliser cette évaluation, il faut donc trouver une relation entre le niveau de contamination de surface et le profil vertical, permettant ensuite d'extrapoler le stock de contaminant de 0-10 à 0-40cm. La figure III-13 représente la teneur calculée en Hg, Cu, Pb, et Zn pour les 40 premiers centimètres de chaque carotte HR (somme des tranches de 2cm), en fonction de la teneur calculée pour les 10 premiers centimètres (somme des tranches 0-5cm et 5-

10cm) de ces mêmes carottes, après normalisation par la hauteur de la tranche et correction du background. Chaque point correspond au résultat obtenu pour une carotte et un contaminant. Une corrélation significative ($R^2 = 0.96$) est apparue, permettant d'utiliser la relation définie ($y = 5.03x^{0.90}$) pour évaluer le stock de contaminants sur la couche 0-40cm à partir de la somme du stock sur 0-5 et 5-10cm calculés à partir de l'équation III-3. La carotte MIS qui, contrairement aux autres points de la rade, présente des profils verticaux remaniés, a été traitée séparément (cf. inset de la figure III-13), afin d'évaluer le stock de contaminants sur la couche 0-40cm dans la Darse Missiessy. Ainsi, en sommant les stocks calculés pour la Darse Missiessy avec ceux calculés pour le reste de la rade, le stock global (en excès par rapport au fond géochimique) de chaque contaminant a été calculé. Les résultats sont présentés dans le tableau III-5.

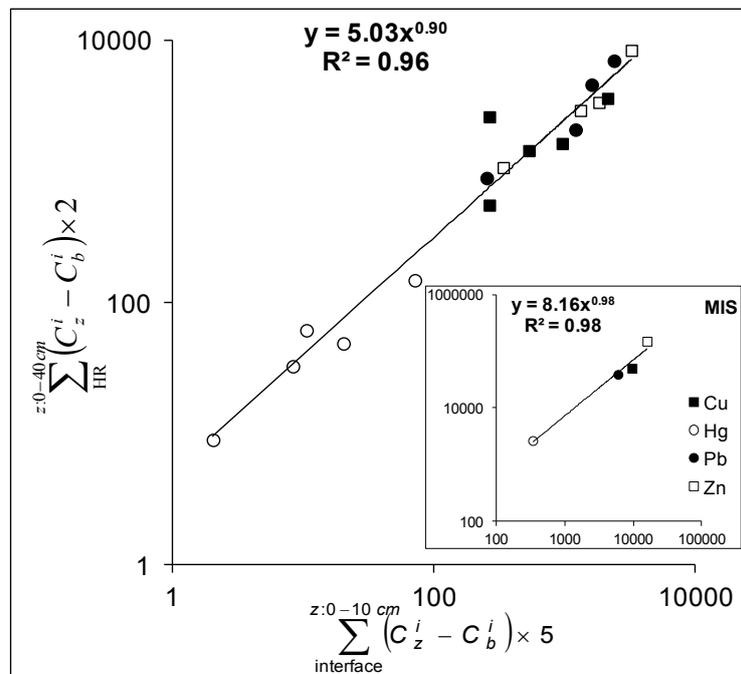


Figure III-13 : relation entre les teneurs en Cu, Hg, Pb et Zn calculées dans la tranche (0-40cm) et les teneurs dans la tranche (0-10cm) pour les 5 carottes HR (9, 12, 15, 23, et 52) et pour la carotte MIS.

Les valeurs obtenues pour le sédiment de surface (0-5cm) vont de 2.6 t pour le mercure à 162 t pour le zinc. En comparant ces données à la valeur du stock métallique apporté par le fond géochimique, et conformément aux résultats du facteur d'enrichissement, le mercure présente le plus fort enrichissement. Le stock

en mercure apporté par la pollution anthropique représente 63 fois le stock naturellement présent, suivi du cuivre (8 × fond), du zinc (5 × fond) et du plomb (4.5 × fond). Les distributions spatiales de ces stocks confirment que la contamination a pour origine la petite rade, avec des valeurs allant de 59% du stock total de mercure à 44% du stock total de plomb localisés dans la petite rade. Ces données, comparées à la superficie des différentes rades : 9.8 km² pour la petite par rapport aux 42.2 km² de la grande rade, montrent clairement la très forte contamination de la petite rade. La localisation des activités (forte zone urbaine, arsenal et port militaire, industrie, ports civils et ports commerciaux, anciens chantiers navals (fermés en 1989) et la morphologie (zone semi-fermée, peu de courant, très faible marée), contribuent à cette importante contamination de la petite rade. En ciblant encore plus la zone des activités anthropiques, le calcul du stock métallique pour chacun de ces ETM a indiqué que 80% du stock contenu dans la petite rade provenait en réalité du nord de la petite rade (comprenant la zone militaire et les ports civils de Toulon et la Seyne-sur-mer). Ces données mettent clairement en évidence l'importante contribution du nord de la petite rade sur le bilan global de la contamination. La grande rade, moins affectée par les activités anthropiques et ouverte sur la pleine mer est, quant à elle, plus préservée de la pollution.

Les valeurs obtenues pour le stock présent dans la tranche 5-10cm sont comme indiquées pour la teneur totale en éléments et le calcul des EF, supérieures de 30% pour le stock de Hg, Pb et Zn ; et supérieure de 20% pour le stock de Cu.

La comparaison des stocks calculés dans le sédiment de surface (0-10cm) de la rade de Toulon avec ceux calculés par *Larrose et al. (2010)* dans les sédiments (0-10cm) de l'estuaire de la Gironde, révèle clairement l'extrême contamination de la rade. En effet, en extrapolant les stocks calculés pour la superficie totale de l'estuaire de la Gironde (625 km²) à une surface identique à la rade de Toulon (52 km²), les données indiquent que les stocks de Hg, Cu, Pb et Zn présents dans le sédiment de surface de la rade sont beaucoup plus conséquents. Ainsi, le stock de Hg est près de 30 fois supérieur (0.21t contre 6t), le stock de Cu est plus de 5 fois supérieur (37t contre 200t), le stock de plomb est plus de 3 fois supérieur (76t contre 235t), et le stock de Zn est près de 1.4 fois supérieur (275t contre 375t). Même si l'extrapolation faite est probablement trop simpliste, car dans le cas de l'estuaire de Gironde l'augmentation

de la zone d'étude diminue certainement les stocks totaux calculés (*i.e.* car touchant aussi des zones moins contaminées), les résultats mettent cependant clairement en évidence la situation « anormale » de la rade de Toulon.

Les valeurs des stocks métalliques estimés sur une épaisseur de 40 cm (Tableau III-5) vont de 26 t pour le mercure à 1209 t pour le zinc. Les mêmes conclusions que celles faites avec les stocks calculés sur 0-5cm peuvent être avancées *i.e.* une même origine (nord de la petite rade) et un historique commun des apports pour les contaminants (conséquences de la 2^{nde} guerre). Le mercure présente toujours le plus fort enrichissement, probablement lié, comme déjà évoqué, aux explosifs utilisés pendant les bombardements et le sabordage, cependant il faut ajouter que la présence sur l'arsenal d'un site dédié au stockage et à la fabrication des munitions militaires (surnommé "la fulminaterie") pourraient également avoir participé à l'apport de mercure sur la petite rade, mais faute d'informations disponibles, ceci restera une simple hypothèse.

Ces données du stock métallique contenu dans les 40 premiers centimètres du sédiment de la rade seront utiles pour les gestionnaires dans le cas d'un futur dragage, nécessaire pour maintenir de bonnes conditions de navigation sur la rade. La zone la plus contaminée, *i.e.* la petite rade, est aussi celle présentant le moins de hauteur d'eau, donc celle nécessitant en priorité d'être draguée. L'importance des stocks calculés permet de prendre conscience des conséquences probables sur la colonne d'eau d'une remise en suspension de ces sédiments fortement pollués entraînant des processus de remobilisation des contaminants (*Bloom and Lasorsa, 1999; Saulnier and Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001; Kim et al., 2006; Tankere-Muller et al., 2007; Hedge et al., 2009; Kalnejais et al., 2010*). La connaissance des teneurs métalliques présentes dans le sédiment et la répartition des stocks pourront indiquer les précautions indispensables à respecter pour la réalisation du dragage et pour la gestion à terre du sédiment retiré, de manière à préserver le plus possible tous les compartiments environnementaux. Dans ce sens, plusieurs guides ont été édités pour aider les gestionnaires à mettre en place les procédures les plus adaptées en fonction de la situation rencontrée (*guide FFPP, 2005 ; guide CETMEF, 2008 ; guides GEODE, 2008*).

Tableau III-5 : Stock calculé des ETM présents sur la rade pour les tranches 0-5cm et 0-40cm sur la rade entière et pourcentage contenu dans la petite rade.

STOCK (t)	Cu	Hg	Pb	Zn
0-5 cm	92	2.6	102	162
0-40 cm	666	26	862	1209
Fond (0-5cm)	11.3	0.04	22.7	33.4
% Petite Rade	50	59	44	53

III-3.2 Estimation des apports

Les apports de contaminants en zone côtière se font par deux voies principales : les apports continentaux et les apports atmosphériques. Les apports continentaux sont obtenus par la somme des apports : fluviaux (rivières), directs (exutoires industriels et urbains), et diffus (surverses et déversoirs d'orage) ; quant aux apports atmosphériques ils sont la somme des retombées d'aérosols par voies humide et sèche. L'estimation de ces apports dits « extérieurs » (continentaux + atmosphériques) et la comparaison par rapport au stock total contenu sur la rade, permettra de mesurer l'importance des apports dits « intérieurs » liés aux activités et à l'historique de la rade.

En premier lieu il a fallu caractériser la zone étudiée. La rade de Toulon possède, comme vu précédemment, une superficie de 52 km². Son bassin versant représente une surface totale de 180 km² (14 communes) et un trait de côte de plus de 50 km (Figure III-14). Dans ce périmètre, les cours d'eau qui se jettent dans la rade sont principalement l'Eygoutier et le Las Rivière Neuve, mais aussi les réseaux d'assainissement et les eaux de ruissellement de l'agglomération Toulonnaise (370000 habitants concernés) (SIAT, 2002).

L'Eygoutier draine un bassin versant de 70 km² et sa section principale mesure 16km de long. Le débit de cette rivière est approximativement de 10m³ par heure, mais pendant les épisodes de pluie, représentant 75 jours par an, le débit en sortie peut atteindre 40 000 m³ par heure. Ce débit revient à son niveau normal en moins de 24H après la fin de l'épisode pluvieux (Nicolau et al., 2006). L'Eygoutier n'a plus

d'exutoire naturel. Il débouche en mer par deux tunnels, un tunnel creusé en 1856 (tunnel de Lamalgue) sur la commune de Toulon et un tunnel creusé en 1896 (tunnel de la Clue) sur la commune du Pradet. Le bassin Ouest de l'Eygoutier est très urbanisé, sa zone au Nord est fortement industrialisée, tandis que sa partie Sud-Est est plutôt occupée par des terres agricoles.

Le Las Rivière Neuve draine un bassin versant d'environ 60 km². Le niveau de qualité des eaux devrait être assez bon (peu de données disponibles) puisque le bassin est vierge d'industrie et les communes traversées sont bien assainies. Toutefois, la rivière collecte l'ensemble des ruissellements urbains et les surverses des réseaux d'eaux usées, ce qui peut engendrer un niveau de pollution élevé par temps de pluie.

La rade présente deux émissaires principaux de réseau d'assainissement (station d'épuration STEP) : celui du Cap Sicié (commune de la Seyne-sur-mer) et celui de Sainte Marguerite (commune de la Garde).



Figure III-14 : carte des bassins versants de la rade de Toulon (⚡ : sorties des émissaires de Saint-Marguerite, du cap Cépet et du cap Sicié)

L'estimation des apports va être effectuée en compilant les données disponibles propres à la rade de Toulon avec les données issues de la bibliographie. Les calculs seront appliqués pour deux exemples : le plomb et le cuivre.

III-3.2a. Estimation du stock apporté en plomb

Les apports en plomb liés aux STEP sont renseignés chaque année dans le registre Français des Emissions Polluantes (IREP, ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement, <http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP>). Ces rejets se font sous forme d'apports directs en mer. Pour la rade, ils sont évalués, par exemple pour l'année 2009, à 118 kg (apports des deux STEP).

Les travaux menés par *Nicolau et al. (2006 ; 2011)* sur la caractérisation des apports de l'Eygoutier indiquent un flux annuel en plomb sur le bassin versant de 3.4 kg/km²/an, représentant un apport annuel sur la rade de Toulon de 83.7 kg (1.7 kg sous forme dissoute et 82 kg sous forme particulaire). Par ailleurs, l'apport en MES (*i.e.* Matières En Suspension) a également été estimé (au cours de suivis réalisés sur plusieurs années, en périodes d'étiage et en périodes de crues). Les auteurs considèrent que l'Eygoutier apporte en moyenne 465 tonnes de MES par an, dont la teneur moyenne en Pb est de l'ordre de 180 ppm. Cependant cette rivière ne constitue pas la seule source en eau de ruissellement à l'échelle de la rade. Ainsi une étude réalisée pour le contrat de baie de la rade de Toulon a estimé l'apport en MES déversé par les principaux exutoires fluviaux et pluviaux pour l'ensemble des bassins versants à 3600 tonnes par an (http://www.contratdebaie-tpm.org/docs/Dossier_Prealable.pdf). Cette donnée a été obtenue sans mesures spécifiques, en considérant uniquement l'érodabilité des surfaces actives (imperméabilisés) de chaque bassin, sur la base de 630 kg/ha actif/an. En extrapolant le flux de MES calculé pour l'Eygoutier [section de 25km², *Nicolau et al. (2006)*] à la superficie totale des bassins versants de la rade (180 km²), l'apport en MES serait équivalent à 3350 tonnes par an. Ce résultat indique donc que l'approximation réalisée par le contrat de baie était réaliste. D'autre part, il faut

également préciser que ces données ne considèrent pas les MES apportées par les stations d'épuration (estimées également à 1200 tonnes par an, d'après *SIAT, 2002*). De nombreuses études ont évalué les teneurs en métaux (Zn, Pb, Cu, Cd) contenues dans les eaux de ruissellement urbaines (*Philippe et Ranchet 1987, Ellis 1991, Chocat 1992, Bachoc et al. 1992, Levy et Lara 1992, Vignoles et Herremans 1992*). Les teneurs mesurées pour le plomb vont de 200 à 2500 ppm. Ces données indiquent donc un apport de particules fortement contaminées, pouvant atteindre 12.5 fois le niveau N2 (200ppm). Les résultats obtenus par *Nicolau et al. (2011)* se situent donc dans le bas de cette gamme. En faisant l'hypothèse que les teneurs en plomb mesurées sur les particules déposées par l'Eygoutier sont représentatives des autres sources de plomb particulières sur la rade, l'apport en plomb par dépôt des MES est équivalent à 590 kg par an pour l'intégralité des bassins versants de la rade.

La dernière contribution aux apports de plomb dans les sédiments de la rade provient des retombées atmosphériques. L'évaluation de ces apports est délicate, d'une part à cause du manque de données disponibles, d'autre part car les apports atmosphériques se déposent sur la rade mais également sur son bassin versant. La question qu'il faut se poser est donc : doit-on considérer la surface de la rade seule (52 km²) ou la surface de la rade et de son bassin versant (52 + 180 km²). Comme les retombées atmosphériques sur les bassins versants sont déjà prise en compte dans les apports par ruissellement, les calculs seront effectués pour la surface de la rade seule (52 km²). *Tukker et al. (2001 et 2006)* ont estimé que dans l'Europe des 15, le taux de déposition atmosphérique de plomb était de l'ordre de 33.1 g/ha.an. A partir de cette valeur, la quantité de plomb apporté par les retombées atmosphériques serait donc de 172 kg.

Une étude réalisée sur les départements du Rhône et de l'Isère par le dispositif français de surveillance et d'information sur la qualité de l'air (www.atmo-rhonealpes.org) a estimé les retombées moyennes en plomb pour l'année 2007 à 10.31 µg/m²/jour. Ces données concernent ces deux départements, cependant en considérant que les retombées dans la région toulonnaise sont du même ordre de grandeur (ce qui est sûrement surestimé), l'apport par retombées atmosphériques sur la rade serait équivalent à 196 kg de plomb par an.

Ces deux études indiquent donc des résultats semblables pour l'estimation des retombées atmosphériques en plomb. Une dernière étude réalisée par *Migon (2005)*, à partir de prélèvements d'air réalisés au Cap Ferrat a indiqué des valeurs de retombées atmosphériques en plomb comprises entre 3.5 et 8.6 $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{jour}$. Ces données constituent donc la limite basse des retombées observées. Ces apports (correspondant pour la valeur haute à 160 kg/an) ne sont pas réalistes pour la rade de Toulon, car beaucoup plus anthropisée que le lieu de cette étude. L'étude réalisée par *Migon (2005)* a également démontré que le Pb apporté par dépôts atmosphériques avait une solubilité proche de 50% au contact de l'eau de mer. Par conséquent, pour correctement évaluer la part de Pb particulaire pouvant atteindre le sédiment, il faut pondérer les valeurs estimées par ce facteur. Ainsi, pour un apport de Pb par dépôt atmosphérique sur la rade équivalent à 184kg (valeur moyenne) par an, 92kg pourront participer à l'apport dans le sédiment. Ceci surestime probablement la contribution aux sédiments des apports atmosphériques car aucun export vers le large de ces particules n'est considéré.

Ainsi, le bilan global des apports en plomb sur la rade (rejet des STEP + exutoires + atmosphérique), en faisant l'hypothèse d'apports plus ou moins constants entre les années 2001 et 2009, serait donc de l'ordre de 800 kg par an.

Pour comparer le stock en plomb présent sur la rade avec la valeur obtenue par la somme des différents apports, il est nécessaire d'avoir une estimation des apports sur des périodes consécutives de 25 et 200 ans, correspondant au stock accumulé dans les tranches 0-5cm et 0-40cm, en accord avec le taux de sédimentation moyen mesuré pour la rade de Toulon.

Les apports par ruissellement seront considérés constant, car résultant principalement de l'érosion du plomb accumulé pendant plusieurs années par dépôts atmosphériques et anthropiques sur le bassin versant. Par conséquent le plomb mesuré à la sortie de l'exutoire intègre en réalité plusieurs années d'apport sur le bassin versant. Si cette approximation semble réaliste pour la tranche 0-5 cm, l'extrapolation à la tranche 0-40cm est probablement surévaluée, car il y a 200 ans,

les sources de Pb intégrées dans les sols (durant x années) étaient certainement beaucoup plus modérées.

Les données concernant les rejets en mer des stations d'épurations du Cap Sicié (ouverte en 1997) et de Sainte Marguerite (ouverte en 1983) sont disponibles uniquement à partir de 2007. Les valeurs affichées pour le plomb sont sensiblement égales d'une année sur l'autre : 154 kg (2007) ; 155 kg (2008) ; 118 kg (2009). Lorsque ces stations n'étaient pas en fonction, le plomb normalement rejeté par les STEP se retrouvait en quantité plus importante (car sans traitement) directement dans les réseaux d'eaux usées. Néanmoins, par le passé la pression démographique étant moins importante, il devait y avoir moins de plomb rejeté dans les eaux usées. Faut de données disponibles sur l'efficacité du traitement appliqué par les STEP pour l'élimination du plomb, l'approximation que la même quantité a été relarguée chaque année sera faite. Encore une fois, si cette approximation apparaît réaliste pour les 25 dernières années, elle est sans doute fortement surévaluée sur une période de 200 ans.

Concernant les apports atmosphériques, la diminution à partir de 1990, suivi de l'interdiction en 2000, de l'utilisation de l'essence au plomb a entraîné une chute de 98% des émissions de plomb dans l'atmosphère entre 1990 et 2009 (*CITEPA / format SECTEN - Avril 2011*). Par conséquent pour correctement estimer ces apports, il faut tenir compte de ces évolutions. L'étude réalisée par *Farmer et al. (1999)* représente l'évolution des flux de plomb par retombées atmosphériques (d'origine anthropique) entre 1650 et 1990 au Royaume-Uni. En faisant l'hypothèse d'une évolution similaire des flux entre les deux pays, il sera donc possible à partir de l'extrapolation de ces données de quantifier les apports sur la rade de Toulon en fonction des années (toujours en considérant que 50% du Pb émis se retrouve dans le sédiment).

Finalement, la somme des apports (d'origine diffuse) sur la rade de Toulon serait estimée entre les années 1984 et 2009 (soit 5 cm de dépôt) à 26 tonnes et entre les années 1819 et 2009 (soit 40 cm de dépôt) à 281 tonnes.

Par rapport aux stocks calculés sur ces tranches (125 et 1040 tonnes ; Tableau III-5), ces données, qui ne sont que des estimations, et qui sont probablement surévaluées

(par exemple car le probable export de particules vers le large n'a pas été considéré, ou encore car il n'a pas été considéré que les apports particulaires par ruissellement pouvaient être remobilisés vers le compartiment dissous..), prouvent de façon indéniable l'existence d'autres sources de contamination en plomb, propres à la rade de Toulon, qui ont participé à l'enrichissement du sédiment. Ces sources sont, comme cela a été dit précédemment, probablement liées aux activités (zones militaires, ports civils et commerciaux, industries, chantiers navals..) et aux événements historiques qui se sont déroulés sur la rade (guerre mondiale, sabordage..).

- Estimation des flux nets de plomb

Après avoir mesuré l'écart entre les apports « extérieurs » et le stock effectivement présent dans le sédiment, un calcul des flux nets de plomb a été réalisé pour chacune des carottes HR (excepté la carotte MIS qui n'a pas été datée et la carotte 9 qui n'a pas été analysée en FRX).

A partir des teneurs en plomb mesurées sur chaque tranche de 2cm, de la densité du sédiment ($0.64 \text{ kg}_{\text{ sédiment sec}} / \text{L}_{\text{ sédiment humide}}$), de la surface et du volume de la tranche, et du taux de sédimentation, une estimation des flux annuels de plomb apportés par sédimentation a été réalisée (Figure III-15). Le flux calculé est un flux net pour un instant (t) donné, qui est la résultante de l'apport du flux brut (somme des apports atmosphériques et continentaux et des apports anthropiques de la rade) et de l'export (remise en suspension des particules, flux diffusifs, remobilisation). Les flux calculés sont comparés aux flux bruts de plomb par retombées atmosphériques et fluviales (*d'après Farmer et al., 1999*) en faisant les mêmes hypothèses que précédemment, *i.e.* historique commun entre le Royaume-Uni et la France, répartition homogène des apports sur la rade, aucun export ni remobilisation, apports constants par ruissellement et par les STEP, contribution effective des apports atmosphériques égal à 50%.

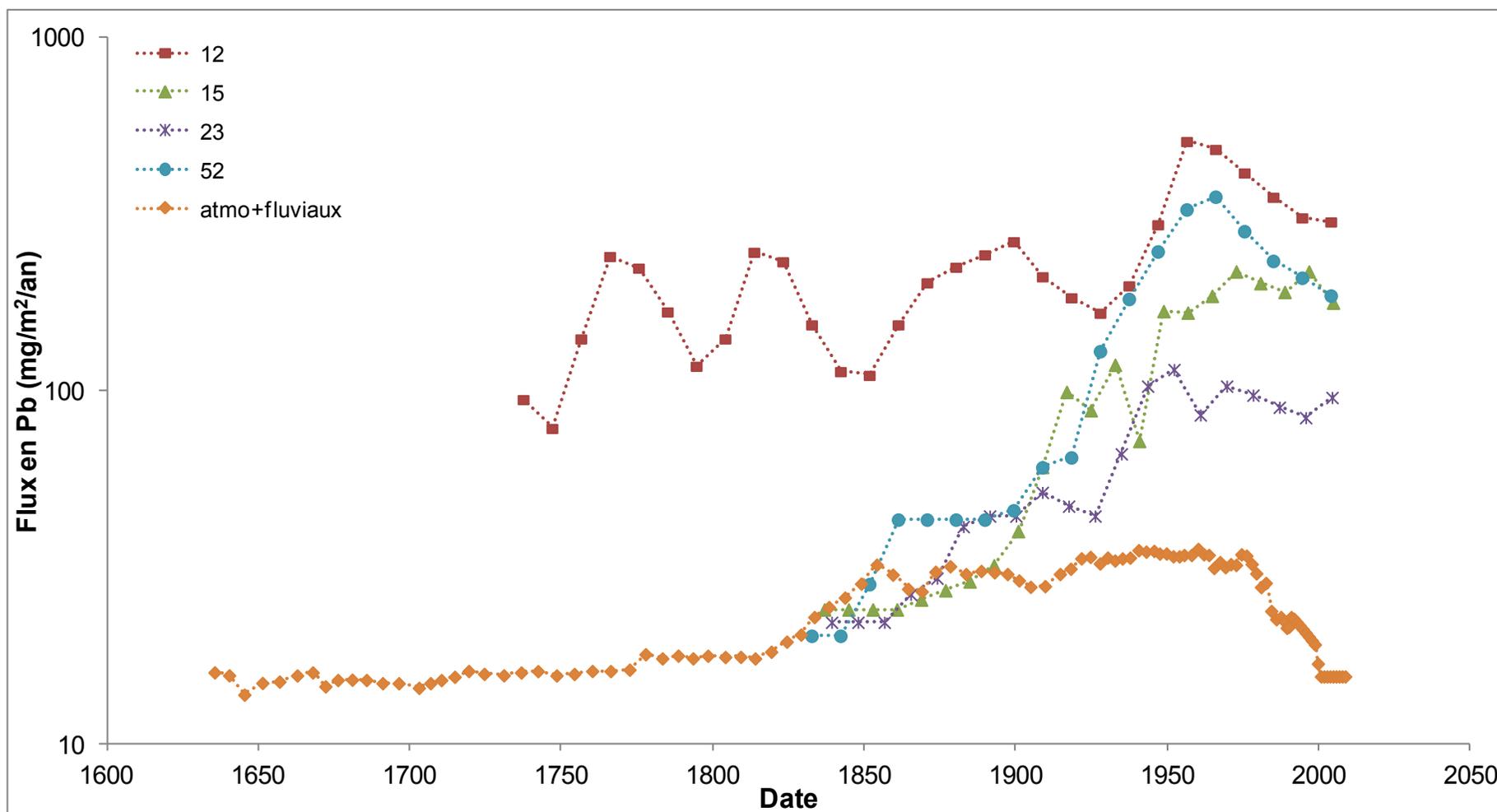


Figure III-15 : Evolution temporelle du flux net en Pb ($\text{mg/m}^2/\text{an}$) apporté par sédimentation aux emplacements des carottes HR et du flux brut ($\text{mg/m}^2/\text{an}$) des retombées atmosphériques et fluviales (d'après *Former et al., 1999*).

Des courbes obtenues (figure III-15) plusieurs conclusions peuvent être émises. Les flux nets calculés pour la carotte 12, qui apparaissent très largement supérieurs aux flux bruts de plomb apportés, mettent en évidence le mélange de la colonne sédimentaire comme évoqué dans les paragraphes précédents. Jusque dans les années 1875, les autres carottes présentent des flux nets plus ou moins équivalents aux flux bruts apportés. Puis à partir de 1875, les flux nets observés s'écartent de la courbe des flux bruts. Ces observations mettent en évidence le développement des activités industrielles sur la rade de Toulon. L'augmentation conséquente observée à partir des années 1950 révèle l'apparition d'un évènement violent (guerre mondiale) qui a contaminé le sédiment de la rade. L'intensité des flux mesurée apparaît liée à la position des carottes sur la rade. Les courants hydrodynamiques ont probablement exportée la pollution jusqu'à la carotte 52, alors que la carotte 23, abritée par la digue présente des flux en plomb moins importants. Les flux mesurés sur la carotte 15 sont moins élevés que ceux de la 52, alors qu'elle est située en petite rade où les apports anthropiques ont été plus conséquents. Ceci est peut-être lié à un export de la contamination en ce point, provoqué par les courants marins (Figure III-7) ou causé par l'action des hélices lors du passage des bateaux (le point 15, d'une profondeur de 11m, est situé dans le chenal de navigation pour rentrer dans la baie du Lazaret). Il est également intéressant de constater la diminution des flux dans les dernières années en relation avec l'arrêt de l'ajout de plomb dans les essences. Cette diminution est cependant plus modérée que la somme des flux bruts, preuve d'un apport constant sur la rade, lié soit aux activités anthropiques, soit à l'export continu de particules contaminées.

III-3.2b. Estimation du stock apporté en cuivre

De la même manière que pour le plomb, une estimation du stock de cuivre apporté par les apports continentaux et atmosphériques a été effectuée.

Le cuivre rejeté directement en mer par les deux STEP présent sur la rade est de 750 kg pour l'année 2007 (<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP>).

Les travaux menés par *Nicolau et al. (2011)* indiquent que l'Eygoutier apporte en moyenne 465 tonnes de MES par an, dont la teneur moyenne en Cu est de l'ordre de

190 ppm. Les auteurs calculent un flux annuel en cuivre de 3.8 kg/km²/an, représentant un apport annuel sur la rade de Toulon de 95.5 kg (7.5 kg sous forme dissoute et 88 kg sous forme particulaire). De nombreuses études ont évalué les teneurs en métaux (Zn, Pb, Cu, Cd) contenues dans les eaux de ruissellement urbaines (*Philippe et Ranchet 1987, Ellis 1991, Chocat 1992, Bachoc et al. 1992, Levy et Lara 1992, Vignoles et Herremans 1992*). Les teneurs mesurées pour le cuivre vont de 10 à 750 mg/kg de MES. Les résultats obtenus par *Nicolau et al. (2011)* se situent donc dans la moyenne de cette gamme. L'apport en cuivre par dépôt des MES, peut donc être estimé à 636 kg par an pour l'intégralité des bassins versants de la rade.

L'étude réalisée sur les départements du Rhône et de l'Isère par le dispositif français de surveillance et d'information sur la qualité de l'air (www.atmo-rhonealpes.org) a estimé les retombées moyennes en cuivre pour l'année 2007 à 24 µg/m²/jour. Les apports par retombées atmosphériques sur la rade (52 km²) seraient donc équivalents à 460 kg de cuivre par an. L'étude réalisée par *Migon (2005)* a également démontré que le cuivre apporté par dépôts atmosphériques avait une solubilité proche de 40% au contact de l'eau de mer. Par conséquent, pour correctement évaluer la part de Cu particulaire pouvant atteindre le sédiment, il faut pondérer les valeurs estimées par ce facteur. Ainsi, pour un apport de Cu par dépôt atmosphérique sur la rade équivalent à 460kg par an, 184kg pourront participer à l'apport dans le sédiment.

Ainsi, le bilan global des apports en cuivre sur la rade (rejet des STEP + exutoires + atmosphérique) pour l'année 2007 serait donc de l'ordre de 1570 kg.

Contrairement aux émissions de plomb qui ont chuté brutalement depuis l'interdiction des essences plombées, les émissions atmosphériques de cuivre apparaissent plus ou moins constantes dans le temps (www.citepa.org). L'inventaire des apports a indiqué que pour l'année 2007, la principale source pour la rade de Toulon était les rejets des stations d'épuration (750 kg). Les émissions renseignées par l'IREP font état de 725 kg et 672 kg de cuivre rejeté pour les années 2008 et 2009. Une légère diminution des quantités relarguées est donc constatée, probablement liée à l'amélioration des traitements de dépollution. Lorsque les stations ne fonctionnaient

pas les rejets devaient être plus importants, mais la pression démographique étant plus faible par le passé, l'approximation d'apports constants chaque année par cette voie n'est pas déraisonnable. Enfin, faute de données disponibles sur l'historique des apports par ruissellement, ils seront eux aussi considérés comme constants.

La somme des apports continentaux et atmosphériques obtenus à partir de ces approximations serait donc équivalente à 40 tonnes sur la tranche 0-5cm et 300 tonnes sur la tranche 0-40cm. Par comparaison avec le stock réellement présent sur ces tranches (105 et 760 tonnes respectivement), il apparaît évident qu'une source « intérieure » a participé à l'enrichissement du sédiment de la rade.

Le nombre important de bateaux séjournant sur la rade avec la présence de trois ports de plaisance (capacité totale de 3800 bateaux), du premier port militaire français (représentant 60% du tonnage de la Marine Nationale + 100 navires étrangers par an) et de deux ports commerciaux (capacité de 200 bateaux de fret + une dizaine de ferries) pourrait être à l'origine des apports en cuivre. En effet, depuis le début du 18^{ème} siècle en France, les marins ont utilisé le cuivre pour ses propriétés fongicides et bactériostatiques afin de protéger les coques des bateaux, tout d'abord sous forme de feuilles de cuivre cloutées sur la coque, puis sous forme d'oxydes de cuivre (Cu_2O) et plus récemment sous forme de complexes organiques de Cu dans les peintures antifouling. Le cuivre utilisé sous ces formes est érodable et est donc progressivement relargué dans le milieu environnant. Le nombre important de bateaux sur la rade engendre donc un apport en cuivre important, qui pourrait être la principale source de la contamination observée.

Les résultats obtenus pour le plomb et le cuivre ont démontré l'importante contribution des activités anthropiques et des événements historiques qui se sont déroulés sur la rade de Toulon par rapport au bilan global de la contamination. Il est à noter que les mêmes conclusions peuvent probablement être appliquées pour le mercure et le zinc. De tels niveaux de contamination constatés dans le sédiment de la rade laissent présager un effet néfaste sur les organismes benthiques. Cette éventualité sera évoquée dans le prochain paragraphe par l'évaluation du risque écotoxicologique.

III-3.3 Evaluation du risque écotoxicologique des sédiments de surface

La détermination des teneurs totales en métaux contenues dans le sédiment est la première étape pour évaluer le degré de contamination d'un écosystème aquatique. Cependant, cela ne renseigne pas sur le potentiel risque toxique pour les organismes benthiques vivants dans ou à proximité de ce compartiment. Dans ce sens, plusieurs indicateurs ont été développés pour évaluer la qualité du sédiment (« sediment quality guidelines, SQGs »), avec comme objectif la prédiction des possibles effets biologiques sur les organismes benthiques (*Burton, 2002*). Le plus communément utilisé est celui proposé par *Long et al. (1995 et 1998)*. A partir de données écotoxicologiques (1068 résultats d'expériences mesurant la survie des amphipodes, la survie et le développement des embryons de palourdes, la bioluminescence microbienne, le développement des embryons d'ormeaux, la fécondation et le développement des œufs d'oursins) provenant d'études réalisées sur du sédiment de surface prélevé dans les zones côtières Atlantique, Pacifique, et dans le golfe du Mexique, ces auteurs ont défini deux valeurs seuils : ERL (effects-range-low) et ERM (effects-range-median). Ces seuils représentent respectivement le 10^{ème} et le 50^{ème} percentile du jeu de données pour lequel un effet est attendu. Autrement dit, si le seuil ERL est atteint, il y a 10% de risque qu'un effet négatif sur les organismes soit décelé, si le seuil ERM est atteint, 50% de risque. Ces auteurs considèrent donc que la valeur seuil ERL pour chaque contaminant représente des niveaux de concentrations chimiques pour lesquels des effets biologiques sont rarement observés (10% des cas). A contrario, si la limite ERM est atteinte, cela indique des niveaux de concentrations chimiques pour lesquels 50% des populations benthiques présentent un risque, et si cette limite est dépassée les effets néfastes sont fréquemment observés.

Les valeurs ERL et ERM pour chacun des contaminants étudiés ainsi que la surface de la rade de Toulon présentant des teneurs comprises entre ERL et ERM et supérieures à ERM sont reportés dans le tableau III-6. Les résultats obtenus indiquent clairement que le mercure est le principal contaminant vis-à-vis du risque toxique pour les organismes marins. En effet, 47.7% de la surface totale de la rade présente des valeurs supérieures à la limite ERM, suivi du Zn (2.85%) du Pb (2.45%) et du Cu (1.79%). Les autres ETM étudiés ne présentent pas de valeurs dépassant le

seuil ERM. La contamination au mercure, en accord avec les données d'enrichissement et d'Igeo, indique que 88.5% de la surface présente des valeurs dépassant le seuil ERL, ce qui signifie que presque l'intégralité du sédiment de la rade de Toulon présente un risque toxique pour les organismes benthiques. La surface touchée par des valeurs dépassant le seuil ERL pour As, Pb, Cu, Ni et Zn, (98% à 19%) indique que la quasi-totalité de la rade présente un risque potentiel pour les organismes supérieur à 10%. Ces données attestent de la forte contamination de la rade de Toulon.

Tableau III-6 : Valeurs guides de la qualité du sédiment : Effect Range-Low (ERL) ; Effect Range-Median (ERM) ; pourcentage de la surface totale comprise entre ces 2 seuils et pourcentage supérieur au seuil ERM.

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
ERL (µg/g)	8.2	1.2	81	34	0.15	20.9	46.7	150
ERM (µg/g)	70	9.6	370	270	0.71	51.6	218	410
ERL < Surface (%) < ERM	98.1	0.6	0.4	53.9	40.7	42.5	60.6	18.9
Surface (%) > ERM	0	0	0	1.8	47.7	0	2.4	2.8

Un des facteurs limitant de ce genre d'indices est qu'ils ne considèrent qu'un seul polluant à la fois, or la majorité des milieux anthropisés présente des contaminations multiples. Pour tenir compte de cette constatation, *Long et al. (1998, 2000)* ont incrémenté le modèle. A partir des seuils ERM, ils ont établi le calcul du quotient moyen des valeurs seuils (« mean-ERM-quotient (m-ERM-Q)») intégrant plusieurs contaminants (Equation III-4):

$$m - ERM - Q = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ERM_i} \right)}{n} \quad \text{Equation III-4}$$

Où, C_i est la concentration du contaminant (i) ; ERM_i est la valeur seuil ERM du composé (i) et n est le nombre de composés pris en compte dans la somme (Σ).

risque toxique évident. La distribution du m-ERM-Q sur la rade entière met clairement en évidence l'export de la contamination de la petite vers la grande rade en suivant l'hydrodynamisme, et par voie de conséquence l'export du risque écotoxicologique. Cet export est canalisé par la digue qui crée un chenal de déposition. Le hotspot au sud-est de Saint-Mandrier correspond, comme ce qui a été vu précédemment, à une ancienne zone de clapage de sédiment contaminé collecté dans le nord de la petite rade. Les valeurs du quotient dans cette zone, situées entre 1 et 2, donc indiquant entre 49 et 76% de probabilité de toxicité, démontrent l'impact négatif du dépôt de sédiment de dragage contaminé sur l'écosystème aquatique. Au sud de la petite rade la baie du Lazaret (zone peu profonde, avec un faible renouvellement de la colonne d'eau) présente des valeurs de m-ERM-Q situées entre 0.2 et 0.5, indiquant donc un sédiment avec 21% de probabilité d'être toxique pour les organismes benthiques. La présence d'élevages de poissons (loups et daurades) et de moules en ce lieu, les exposent donc à un risque toxique. D'autre part, l'impact des sédiments contaminés sur la colonne d'eau par des phénomènes de remise en suspension des particules et de remobilisation des contaminants ayant déjà été démontré (*Saulnier and Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001; Kim et al., 2006; Tankere-Muller et al., 2007; Kalnejais et al., 2010*), cela pourrait occasionner un risque toxique accru, en particulier sur des organismes filtreurs comme les moules.

Pour le reste de la rade (Figure III-16), les valeurs du risque écotoxique diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la petite rade et des zones les plus contaminées. Néanmoins presque l'intégralité de la rade présente des valeurs dépassant la valeur seuil 0.1, indiquant au minimum 9% de probabilité de toxicité.

Le fort risque écotoxicologique pour les organismes benthiques prédit pour la rade de Toulon, déterminé par la comparaison aux valeurs seuils ERL et ERM d'une part et par le calcul du quotient m-ERM-Q d'autre part, peut être mis en relation avec de précédents travaux menés sur la rade par *Bernard et al. (2001)*. Leurs travaux ne portaient pas sur la faune benthique mais sur la flore, avec l'étude et la cartographie des biocénoses (ou plutôt des phytocénoses) de la rade de Toulon. Les résultats de cette étude ont démontré une absence totale de l'herbier à *Posidonia Oceanica* dans la petite rade et dans la baie du Lazaret, alors qu'il reste présent en grande rade. Les mêmes conclusions ont été faites pour d'autres variétés d'herbiers (*Cymodocea*

Nodosa, *Zostera Marina*, *Zostera Noltii*), indiquant leur absence totale dans la petite rade ou alors uniquement restreint à l'extrême sud. Les auteurs concluent d'une part que les activités anthropiques (*i.e.* les pollutions anthropiques occasionnées) sont trop fortes dans cette zone pour permettre le repeuplement naturel des herbiers, et d'autre part que la petite rade présente le plus haut risque pour le biota. Ces constatations sont parfaitement en accord avec nos résultats.

Pour conclure, les valeurs de m-ERM-Q calculées sur la rade ont été comparées avec celles obtenues par d'autres études. Ainsi, pour l'estuaire de la Gironde, *Larrose et al. (2010)* indiquent que les valeurs obtenues restent toutes inférieures à 0.4, et que par conséquent le risque écotoxique demeure modéré. L'étude de *Casado-Martínez et al. (2006)* sur les principaux ports espagnols indique les valeurs maximales de 0.67, 1.23, 1.54, 1.63, 3.15 et 23.5, respectivement pour les ports de Cadix, Bilbao, La Corogne, Barcelone, Huelva, et Carthagène. Dans le cas de Toulon, la majorité du nord de la petite rade présente des valeurs supérieures à 1 (Figure III-16), et la valeur maximale atteinte est supérieure à 6 (darse Missiessy). Les sédiments de la petite rade de Toulon présentent donc des risques toxiques importants (50% de probabilité), équivalents (voire supérieurs en terme de distribution) à ceux prédits pour les principaux ports espagnols. La valeur maximale atteinte dépasse largement ce qui est couramment rencontré dans la littérature (excepté la très forte valeur du port de Carthagène), ce qui démontre un risque toxique évident pour le biota. Il faut de plus considérer que cette valeur maximale du m-ERM-Q a été calculée pour la couche 0-5cm du sédiment (contrairement à l'étude espagnole qui concernait les 20 premiers cm). Or, tous les contaminants présentent une augmentation d'un facteur ~5 pour le pic à 11cm (point MIS, Figure III-10), ce qui conduirait à un m-ERM-Q supérieur à 30. En outre, les valeurs de m-ERM-Q calculées pour les ports espagnols prennent également en compte les polluants organiques (PCB et HAP), ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Par conséquent, les valeurs calculées (pourtant déjà fortes) sont probablement minimisées compte tenu des très fortes contaminations en PCB, HAP et TBT mesurées dans cette même zone de la Rade de Toulon (cf. III-4.5, Tableau III-7).

III-4) Le mercure, un cas particulier pour la rade de Toulon

Les résultats obtenus ont révélé l'extrême contamination en mercure de la rade de Toulon. Les valeurs les plus importantes ont été mesurées dans la petite rade, en particulier dans les parties les plus enclavées situées au nord. Un export de la contamination a été constaté, avec par exemple une valeur de SWA pour la rade entière proche de 2 ppm ($2.5 \times$ le niveau N2). Cette contamination est apparue liée aux évènements historiques qui se sont déroulés dans la rade et également à l'hydrodynamisme du milieu qui a étendu la pollution. L'importance de la contamination a engendré un risque écotoxique élevé, avec près de 50% de la surface totale présentant des valeurs supérieures au seuil ERM, et près de 90% de la rade avec des valeurs excédant le seuil ERL.

Cependant si le mercure est connu pour être un des métaux les plus toxiques pour les organismes vivants, ce sont ses formes organiques (*i.e.* méthylées) qui présentent le plus de dangerosité. Le méthylmercure (MeHg) en particulier est un puissant neurotoxique qui va s'accumuler et se bioamplifier tout le long de la chaîne trophique pour finir par impacter la santé humaine par la consommation de poissons contaminés (*Fitzgerald et Clarkson, 1991*) ; *Fitzgerald et al., 2007* ; *Chen et al., 2008*). Ainsi l'évaluation des teneurs en méthylmercure dans le sédiment de la rade s'est avérée indispensable, d'une part pour compléter l'évaluation du risque engendré par une telle contamination en mercure, et d'autre part pour tenter de comprendre les processus contrôlant la méthylation.

Derrière cette notion de risque se cache en fait la notion de mobilité : que devient le mercure après son dépôt dans les sédiments ? Quelles transformations subit le mercure et comment le méthylmercure est-il créé ou éliminé ? Dans les paragraphes suivants, une description succincte des principaux processus contrôlant la répartition entre le mercure et le méthylmercure dans les sédiments marins côtiers sera effectuée. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sur la rade de Toulon seront ensuite présentés. Les distributions spatiales du MeHg dans le sédiment de surface seront détaillées, ainsi que les profils verticaux pour deux points contrastés de la petite rade. Enfin les relations existant entre les teneurs en mercure et en méthylmercure dans le sédiment de surface et profond seront discutées.

III-4.1 Accumulation du mercure et du méthylmercure dans les sédiments

Le mercure présent dans la colonne d'eau se trouve principalement sous la forme de complexes de Hg(II) avec divers ligands organiques (acides humiques et fulviques) et inorganiques (chlorures, sulfures, hydroxydes..). Ce mercure pourra être réduit en Hg⁰ (volatil) pour être émis dans l'atmosphère, ou être adsorbé sur les matières en suspension du fait de sa forte affinité pour les particules (*Mason et al., 1993*) pour finir par se déposer dans les sédiments. Une fraction de Hg(II) peut également être méthylée par les bactéries, principalement en monométhylmercure (MMHg), pour s'accumuler dans le biotope et/ou sédimenter en s'adsorbant sur les particules (*Fitzgerald et al., 2007*). Ce MMHg, présent en priorité sous forme de chlorure de monométhylmercure (*Ullrich et al. 2001*), pourra lui-même être réduit en Hg⁰ pour être émis vers l'atmosphère, ou être déméthylé et réadsorbé sous forme de Hg (II) particulaire.

Dans les environnements côtiers et océaniques, Hg(II) s'associe principalement avec les particules riches en matière organique. Ce constat a été vérifié par plusieurs expériences d'extractions sélectives qui ont démontré que la plupart du mercure contenu dans la phase solide du sédiment était lié au matériel organique (*Hammerschmidt et al., 2004 ; Gagnon et al., 1996*). Il faut aussi noter que le mercure associé aux sulfures (HgS) constituera l'espèce majoritaire dans les zones à fortes concentrations de sulfures (*Fitzgerald et al., 2007*), et que pour des sédiments à pH >7 le mercure peut aussi s'associer à des composés inorganiques comme les oxydes de fer et de manganèse (*Anderson et al., 1990*). Concernant les espèces méthylées, le MMHg est la forme prépondérante qui s'accumule dans le sédiment, où il est fortement corrélé à la teneur en matière organique (*Benoit et al., 1998; Choe et al., 2004 ; Heyes et al., 2006*). Qui plus est, les teneurs en MMHg dans le sédiment apparaissent souvent reliées à la teneur en Hg total. Ainsi le pourcentage de MMHg par rapport au Hg total est normalement toujours compris entre 0.1 et 0.75% (*Fitzgerald et al., 2007*). La distribution du Hg et du MMHg entre la phase particulaire et dissoute (eaux interstitielles) est fortement dépendante du pH, du potentiel redox, de la température, de la teneur et de la qualité de la matière organique, et de l'activité des micro-organismes. En effet ces paramètres vont modifier les équilibres de sorption, de précipitation et de solubilisation des différentes espèces de mercure,

en influençant par exemple les processus diagénétiques ou les réactions de méthylation (Gobeil et Cossa, 1993 ; Cossa et Gobeil, 2000).

III-4.2 méthylation du mercure

La plupart du MMHg dans les écosystèmes aquatiques est liée aux processus naturels qui méthylent Hg(II). En milieux côtiers, la production *in-situ* dans le sédiment est la source majeure de MMHg (Masson et al., 1999 ; Balcom et al., 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006), principalement selon des réactions de méthylation biotiques de Hg(II) (Benoit et al., 2003). Alors qu'une variété de microorganismes (aérobie et anaérobie) a été capable de produire du MMHg en conditions de laboratoire (Robinson et Tuovinen, 1984), y compris les bactéries ferro-réductrices (Fleming et al., 2006), les bactéries sulfato-réductrices (BSR) semblent être les principales responsables de la transformation de Hg(II) en MMHg dans les sédiments marins (Compeau et Bartha, 1985). L'activité de ces BSR est très large dans les sédiments marins côtiers, puisqu'elles seraient responsables d'une grande partie (50-90%) de la minéralisation du carbone organique (Capone et Kiene, 1988). La production de MMHg dans les sédiments côtiers est influencée par une variété de facteurs qui vont affecter d'une part l'activité des bactéries méthylantes et déméthylantes et d'autre part la biodisponibilité des espèces mercurielles. Ces facteurs sont l'apport en Hg(II), la répartition des espèces de mercure avec les phases solides organiques, l'effet des sulfures sur la spéciation des complexes mercuriels, la disponibilité des substrats organiques labiles, la température, et la bioturbation du sédiment (Fitzgerald et al., 2007).

La production de MMHg dans le sédiment est maximale près de la zone de transition oxiq-ue-anoxiq-ue (*i.e.* zones de transitions rédox), qui se trouve généralement proche de l'interface eau-sédiment, puis le taux de méthylation décroît avec la profondeur (Hammerschmidt et al., 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006 ; Sunderland et al., 2004). Le profil vertical de la méthylation du mercure est contrôlé par le fait que les sulfures, produits par l'activité des BSR dans les eaux interstitielles, influencent la spéciation et par voie de conséquence la disponibilité pour les bactéries méthylantes des complexes de Hg(II) dissous (ex. HgHS_2^- ; HgS^+ ; HgS^0 ; $\text{Hg}(\text{Sx})_2^{2-}$). Le complexe HgS^0 est présumé être la forme sulfurée la plus disponible pour les bactéries (Benoit et al., 1999 et 2001 ; Jay et al., 2000). En effet, les travaux de Benoit et al. (1999,

2001) ont prédit que HgS^0 est la forme principale des espèces dissoutes tant que la concentration des sulfures dissous reste inférieure à 10^{-5} M (tout en étant supérieure ou égale à la teneur en Hg(II) , qui est typiquement comprise entre 5 et 50 pM), puis pour des teneurs plus importantes, HgHS_2^- devient le complexe dominant, qui est bien moins biodisponible pour les bactéries méthylantes que HgS^0 . Ainsi une augmentation des sulfures dissous, tout en augmentant la solubilité des espèces de mercure, finirait par inhiber la production de MMHg.

Les niveaux de sulfures dissous sont normalement faibles ($<10^{-5}$ M) dans les eaux interstitielles des sédiments de surface de la plupart des systèmes marins côtiers, en particulier ceux qui sont éloignés des sources allochtones de matériel organique labiles et/ou des nutriments qui augmenteraient la productivité planctonique et la respiration benthique. Ces faibles concentrations de sulfures dissous dans le sédiment de surface, donc dans la zone de réduction active des sulfates par les BSR, sont généralement maintenues par la bioirrigation (qui assure une oxydation abiotique du soufre) ; par l'oxydation chimique réalisée par des bactéries sulfuro-oxydantes, et par la précipitation des sulfures libres avec le fer (*Jorgensen, 1977 ; Hines et Jones, 1985*). D'autre part, il est peu probable que la disponibilité des sulfates (31 mM en Méditerranée) puisse limiter la réduction microbienne et donc la méthylation du mercure dans les sédiments côtiers ou estuariens (*Gilmour et Henry, 1991*), contrairement à des zones lacustres par exemple.

Si le taux de méthylation du mercure varie saisonnièrement en fonction de la température de l'eau et des apports en MO biodégradable (consécutivement au bloom phytoplanctonique par exemple), qui influencent l'activité des bactéries (*Heyes et al., 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004 ; Choe et al., 2004 ; Lambertsson et Nilsson, 2006*), il pourrait y avoir une augmentation de la méthylation potentielle dans les environnements côtiers. Or cela n'est pas constaté. Par conséquent, la production de MMHg doit être largement limitée par la disponibilité du Hg(II) dissous (*i.e.* HgS^0) pour les bactéries méthylantes. Ainsi, le taux de méthylation apparaît être inversement corrélé au coefficient de partage (K_d) du Hg(II) (*Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004 et 2006*). Les sédiments avec moins de matière organique auront proportionnellement plus de Hg(II) dans la phase dissoute (*i.e.* un K_d plus faible) et donc un potentiel de méthylation plus important. Ces résultats valident bien le fait

que la disponibilité du mercure dissous pour les bactéries méthylophiles est le facteur principal qui contrôle le taux de méthylation dans les environnements marins côtiers.

Enfin le pourcentage de MMHg par rapport à la teneur en Hg total est souvent utilisé comme proxy de la méthylation pour les environnements côtiers, confirmé par la bonne corrélation observée entre le profil des teneurs en MMHg dans la phase solide du sédiment et le taux de méthylation du Hg (*Hammerschmidt et al., 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006*).

III-4.3 Déméthylation des espèces organomercurielles

Il existe peu d'études sur les processus environnementaux qui contrôlent la déméthylation des espèces organomercurielles en milieu marin. Il a été démontré que MMHg était thermodynamiquement stable dans l'eau de mer (par la formation de chlorocomplexes), néanmoins il est aussi susceptible d'être photolysé (*Craig et al., 1986*). Dans les milieux d'eau douce, MMHg peut être déméthylé photochimiquement et microbiologiquement dans la colonne d'eau (*Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006*). Il est fort probable que des réactions comparables se déroulent en milieu salé. Des processus microbiologiques (par des bactéries aérobies et anaérobies) sont pressentis pour être les principaux responsables de la déméthylation du MMHg dans les sédiments (*Marvin-Dipasquale et al., 2000*). Deux voies principales de déméthylation ont été mises en évidence (*Oremland et al., 1991 et 1995*) : une première réaction conduisant à la production de méthane à partir du groupement méthyl, selon la réaction suivante : $\text{MMHg}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Hg}^{2+}$; qui dominerait dans les environnements contaminés (*Liebert et al., 1999*). Et une deuxième réaction conduisant à la production de dioxyde de carbone et de méthane, selon la réaction suivante : $4\text{MMHg}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 + 4\text{Hg}^{2+}$; qui se déroulerait plutôt dans les sédiments anoxiques des estuaires et des rivières non ou peu contaminés. Cette seconde voie serait liée à l'activité des bactéries sulfato-réductrices et méthanogènes (*Oremland et al., 1991; Marvin-Dipasquale et Oremland, 1998 ; Marvin-Dipasquale et al., 2000*). Hg^{2+} ainsi libéré pourra soit subir une nouvelle méthylation, soit être piégé par les sulfures sous forme de $\text{HgS}_{(s)}$ (*Baldi et al., 1993; Wallschläger et al., 1995, Merrit et Amirbahman, 2009*).

III-4.4 Résultats obtenus pour la rade de Toulon

Les résultats de MeHg (somme du MMHg et DMHg) présentés ici ont été obtenus par l'équipe du Dr. D. Cossa (IFREMER).

La distribution spatiale du MeHg a été étudiée dans le sédiment de surface (tranche 0-5cm, N = 55 points). Puis en considérant les profils obtenus pour le mercure (Figure III-10), les teneurs en méthylmercure ont été analysées en deux points contrastés de la petite rade : au point 12 situé à l'emplacement d'une ancienne base de sous-marins et au point 15 situé dans la baie du Lazaret. Enfin, dans le but de déterminer le comportement de Hg total et de MeHg sur une profondeur plus importante, une carotte Kullenberg prélevée au point 15 (hauteur = 4.30m, taux de sédimentation moyen = 0.2 cm/an) a également été caractérisée.

III-4.4a. Distribution de surface de MeHg

Les distributions de la teneur totale en MeHg (exprimée en ng/g) et du ratio MeHg/Hg (exprimé en %) obtenues pour le sédiment de surface (0-5cm) sont présentées sur les figures III-17 et III-18. Les valeurs mesurées varient de 0.2 à 15.5 ng/g (valeur médiane = 2.5 ng/g). Les teneurs maximales sont rencontrées dans les parties les plus enclavées du nord de la petite rade, conformément à la distribution observée pour le mercure total (Figure III-6). Ces valeurs restent toutefois dans la gamme des valeurs rencontrées pour des environnements contaminés (*Kwokal et al., 2002 ; Spada et al., 2011*). Une diminution des valeurs est constatée en fonction de l'éloignement de la petite rade, liée encore une fois à la répartition des activités anthropiques. Ainsi, la concentration moyenne observée sur la petite rade est de 5.8 ng/g quand elle vaut 1.5 ng/g pour la grande rade. La distribution du ratio MeHg/Hg dans le sédiment de surface (Figure III-18), indique que les teneurs en MeHg sont comprises entre 0.05 et 0.95% ce qui est comparable aux valeurs rencontrées pour des environnements côtiers similaires (*Fitzgerald et al., 2007*). Ces résultats semblent donc indiquer une production *in-situ* du MeHg et non une contamination anthropique directe (car le taux est < à 1%). L'intensité de la méthylation diminue pour les fortes teneurs en mercure total (la plus faible valeur du ratio coïncide avec la plus forte valeur de mercure total), en raison soit d'une activité bactérienne plus faible ou moins efficace, soit d'une biodisponibilité inférieure du mercure total.

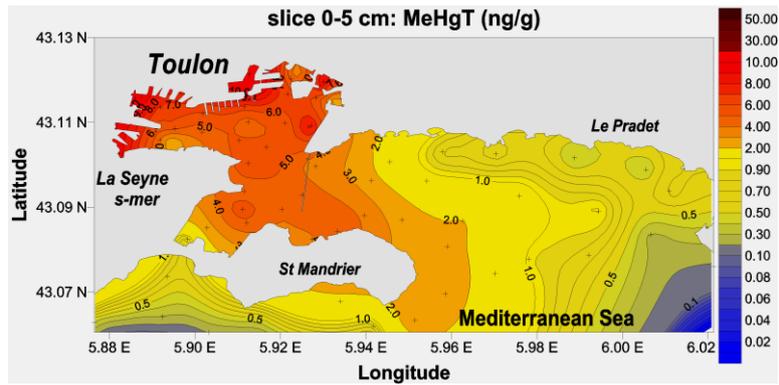


Figure III-17: Distribution de la teneur totale en MeHg (en ng/g) dans le sédiment de surface (0-5cm)

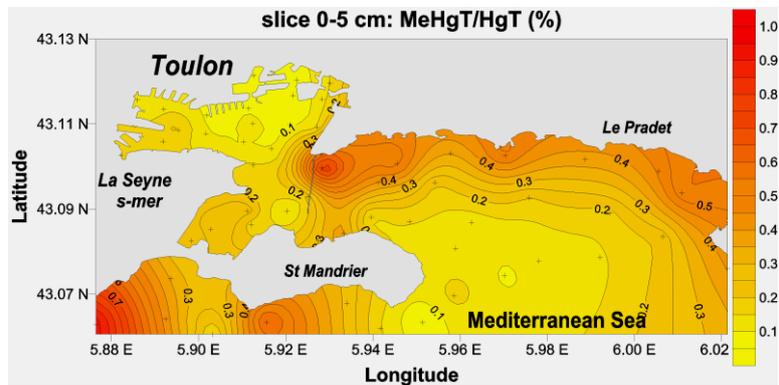


Figure III-18 : Distribution du ratio MeHg/Hg (%) dans le sédiment de surface (0-5cm)

III-4.4b. Profils sédimentaires de MeHg

Les profils sédimentaires obtenus aux points 12 et 15, du potentiel redox, des teneurs en Hg, en MeHg et du ratio MeHg/Hg sont représentés sur la figure III-19. Les valeurs de Eh mesurées indiquent que dès le premier centimètre le sédiment est en conditions anoxiques. Les valeurs maximales de MeHg pour chacun de ces profils se situent en surface (10 ng/g au point 12 et 7 ng/g au point 15), à l'interface eau-sédiment, donc près de la zone de transition redox oxic-anoxique, où l'activité bactérienne est la plus favorisée par l'apport de matière organique "fraîche" (Benoit et al. 2002 ; Hammerschmidt et al., 2004 ; Hammerschmidt et Fitzgerald, 2006 ; Sunderland et al., 2004). Ce maximum de MeHg mesuré en surface peut révéler un

apport par sédimentation de MeHg particulaire produit dans la colonne d'eau et/ou une méthylation *in-situ* des bactéries sulfato-réductrices. Les valeurs diminuent ensuite rapidement avec la profondeur (dix premiers centimètres), en étant clairement reliées aux variations du potentiel redox qui vont contrôler la spéciation des sulfures dissous avec le mercure ($\text{HgS}^0 \rightarrow \text{HgHS}_2^-$), le rendant moins disponible pour les BSR (Benoit *et al*, 1999 et 2001). Le pourcentage de MeHg/Hg est toujours inférieur à 0.5% comme ce qui est constaté classiquement dans les environnements côtiers non soumis à un apport anthropique direct. Ce ratio est plus faible pour le point 12 (pourtant plus contaminé) que pour le point 15, ce qui laisse présager une méthylation moins efficace probablement liée à la biodisponibilité du mercure pour les BSR. Pour le point 15, les teneurs en MeHg semblent liées aux teneurs en mercure total, en effet des variations similaires le long du profil ($R^2=0.77$) sont observées. Par contre cela ne s'applique pas au point 12 qui ne présente pas de co-variations, probablement lié aux trop fortes teneurs en mercure mesurées en ce point (12.4 ppm pour la tranche 10-12cm) et au mélange de la couche contaminée en profondeur (comme évoqué dans le paragraphe II.2), rendant la méthylation impossible ou incomplète.

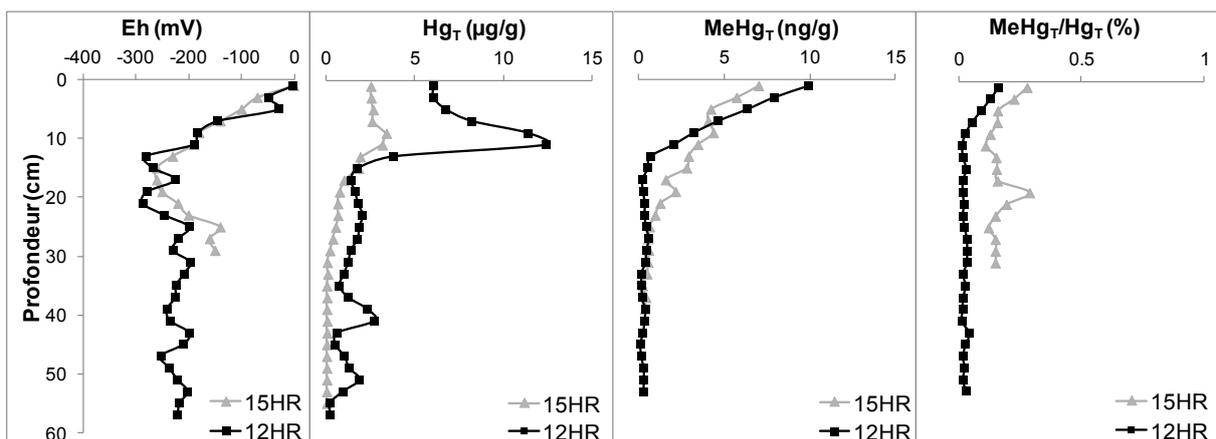


Figure III-19 : Evolution du E_h (mV/ENH), du Hg total ($\mu\text{g/g}$), du MeHg total (ng/g) et du ratio MeHg/Hg (%) aux points 12 et 15.

III-4.4c. Existence d'une relation MeHg/Hg dans le sédiment ?

Afin de vérifier si une relation reliant les teneurs en mercure total aux teneurs en méthylmercure pouvait exister, une carotte Kullenberg prélevée à l'emplacement du point 15 (longueur 4m30, découpée tous les 10cm) a été caractérisée pour son contenu en mercure et en méthylmercure. De plus une étude bibliographique a été réalisée pour obtenir un jeu de données conséquent de couples MeHg/Hg dans des sédiments provenant de diverses localités.

Les profils sédimentaires de Hg et de MeHg obtenus au point 15K sont présentés III-20. Même si la résolution de la découpe (10cm) lisse les profils obtenus, les valeurs mesurées sont en accord avec celles trouvées pour l'interface haute-résolution (Figure III-19). Les valeurs diminuent progressivement avec la profondeur pour se rapprocher de la valeur du fond géochimique de la zone (0.025ppm). Cependant, en observant plus précisément le profil du mercure, plusieurs pics apparaissent (Figure III-20). Avec le taux de sédimentation moyen calculé pour la rade de Toulon (≈ 0.2 cm/an), ces pics correspondraient approximativement aux années 1600, 1375 et 1175. Or, une étude réalisée sur l'étang de Pierre-Blanche près de Montpellier par *Elbaz-Poulichet et al. (2011)* évoque également des pics de mercure en profondeur. Le profil obtenu par ces auteurs a été comparé avec notre profil (Figure III-20). Le taux de sédimentation mesuré pour l'étang de Pierre Blanche étant comparable à celui de la rade, le graphique obtenu indique assez clairement que les pics observés coïncident. Ces auteurs ont daté ces pics aux années 1660 et 1150. Le premier pic observé entre les années 1150 et 1300 est attribué par ces auteurs à l'utilisation de sels de mercure en médecine pour combattre la lèpre et la peste, mais dans une plus grande mesure, à la déforestation et à la combustion des arbres et des végétaux, pour gagner des terres agricoles. Ainsi le mercure immobilisé dans les sols, les arbres et la végétation s'est retrouvé libéré dans l'air et par retombées atmosphériques a enrichi le compartiment aquatique environnant. La chute observée entre les deux pics est attribuée à la dépression économique qui a touché l'Europe au 14^{ème} siècle. Enfin le deuxième pic (1660) coïnciderait avec l'âge d'or de l'orpaillage en France entre le 16^{ème} et le 17^{ème} siècle qui a développé l'utilisation du mercure comme moyen d'amalgamation, mais pourrait également être attribué à de nouveaux épisodes de déforestation. Ainsi, les pics constatés sur le profil du mercure

au point 15K auraient probablement les mêmes origines, les différences d'amplitude observées pouvant être liées à la taille des bassins versants de ces deux zones : 700 km² pour Pierre-Blanche (*Elbaz-Poulichet et al., 2011*) contre 180 km² pour la rade de Toulon. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons estimé l'aire de ces différents pics. Le ratio calculé de l'aire des pics de Pierre-Blanche sur ceux de Toulon vaut ainsi 3.6, pour un ratio de la taille des bassins versants équivalent à 3.9. Les résultats obtenus confirment donc clairement que ces pics historiques de mercure ont été provoqués par des retombées atmosphériques, résultant d'épisodes massifs de déforestation.

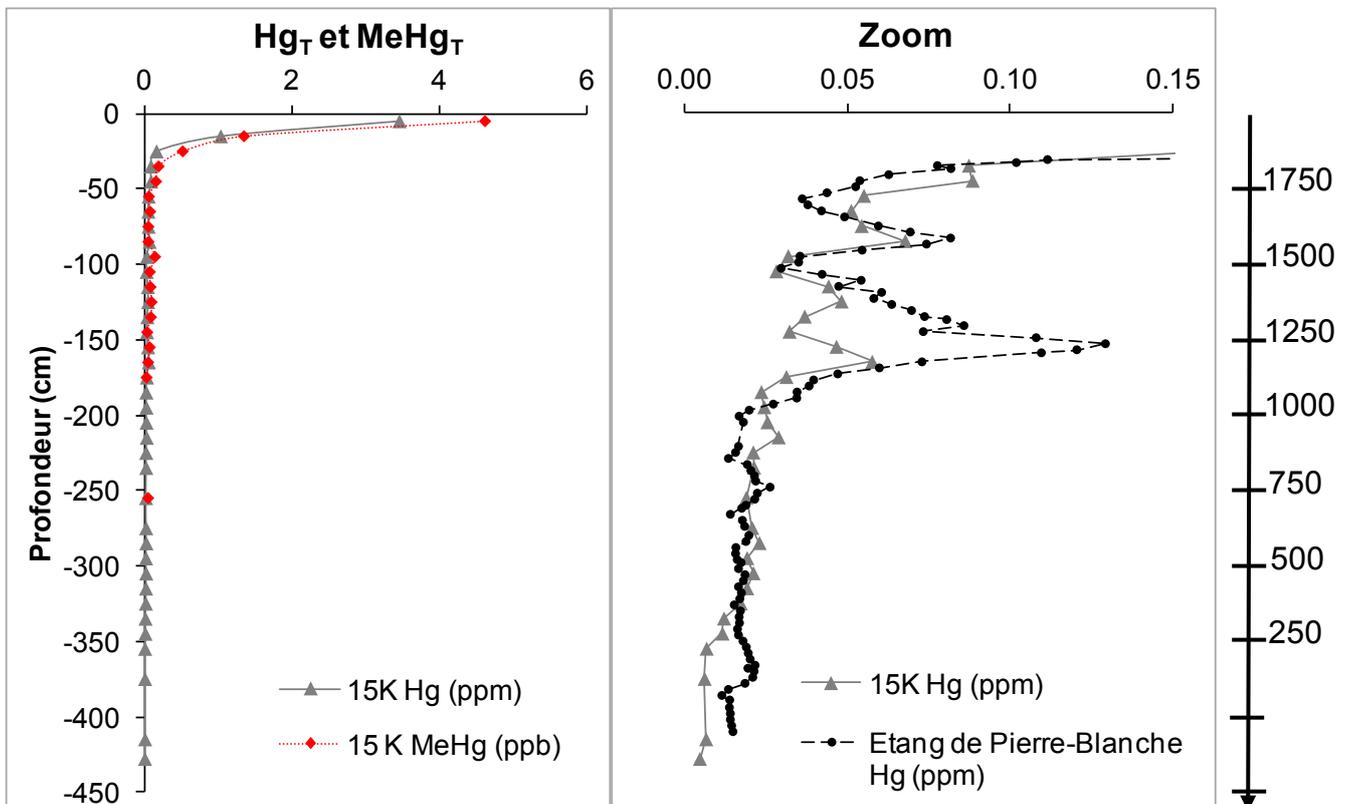


Figure III-20 : Profils sédimentaires du Hg et du MeHg obtenus au point 15K de la rade, et comparaison des profils de Hg obtenus au point 15K et sur une carotte prélevée dans l'étang de Pierre-Blanche (d'après *Elbaz-Poulichet et al., 2011*).

Concernant les teneurs en MeHg (point 15K), une bonne corrélation est observée avec les teneurs en Hg total sur le haut du profil, puis un écart apparaît avec la

profondeur, le pourcentage de MeHg/Hg passant ainsi de 0.13% en surface à 0.08% sur le bas du profil. Cette diminution des teneurs en MeHg par rapport aux teneurs en Hg peut être liée à une déméthylation en profondeur sous l'effet des bactéries selon l'une ou l'autre des réactions évoquées au paragraphe III-4.3.

Les gammes de teneurs en Hg et MeHg mesurées dans les sédiments de la rade de Toulon (couvrant respectivement 4 et 2 ordres de grandeur) en font un site d'étude particulièrement intéressant. En effet, de nombreux paramètres (teneur, spéciation et biodisponibilité de Hg, teneur et dégradabilité de la MO, abondance/diversité bactérienne, concentration en sulfures, température, bioturbation/bioirrigation, ...) influencent la méthylation/déméthylation de Hg. De fait, les auteurs qui ont essayé de trouver une éventuelle relation entre teneur en MeHg et teneur en Hg, à partir de leurs valeurs et/ou de valeurs issues de la littérature n'obtiennent généralement pas de tendance réelle (e.g. *Kwokal et al., 2002*), statistiquement faiblement corrélée (e.g. *Benoit et al., 2002* ; Figure III-21), ou limitée à un domaine de concentration restreint (e.g. *Drott et al., 2008*). Dans le cas de notre étude, les 158 couples Hg/MeHg mesurés, issus d'un même site (donc minimisant à priori les variabilités liés aux autres paramètres contrôlant la production de MeHg) pourraient permettre de mieux appréhender une telle relation, si elle existe. En complément, les données de la rade de Toulon ont été comparées à celles provenant de différentes études, concernant des sédiments estuariens, côtiers et marins mais également des sédiments contaminés de rivières, prélevés en divers endroits du globe (*Hintelmann et Wilken, 1995* ; *Benoit et al., 2002* ; *Kwokal et al., 2002* ; *Hammerschmidt et Fitzgerald, 2004* ; *Ogrinc et al., 2007* ; *Drott et al., 2008* ; *Hollweg et al., 2009* ; *Abi-Ganem et al., 2011*). Le tracé du logarithme des concentrations de MeHg en fonction du logarithme des concentrations de Hg est présenté sur la figure III-22. Deux relations semblent apparaître. Une première relation ($y = 2.0x^{0.66}$), reliant tous les points de surface ($R^2=0.89$), quelque soit leur origine et leur contenu en Hg total. Ceci démontrerait que le taux de méthylation dans les sédiments de surface (côtiers, estuariens ou de rivières) est principalement contrôlé par la teneur en mercure total, quelque soit la forme du mercure présente (ex : contamination au Hg^0 dans la baie de Kastela en Croatie (*Kwokal et al., 2002*), dans la rivière Elbe en Allemagne (*Hintelmann et Wilken, 1995*) ou en rivière/estuaire en Suède (*Drott et al., 2008*)). Une deuxième relation (zone colorée ; Figure III-22) qui montre une accentuation de

la diminution des teneurs en MeHg par rapport aux teneurs en Hg. Cette deuxième relation s'applique aux sédiments côtiers profonds (ex : 15K) et aux sédiments marins de surface prélevés au large (ex : *Ogrinc et al., 2007, Benoit et al., 2002, Abi-Ganem et al., 2011*). L'hypothèse d'une déméthylation en profondeur sous l'effet des bactéries peut-être avancée pour les sites côtiers. Pour les sédiments de surface prélevés au large, cette déméthylation apparait plus rapidement, probablement lié au fait que les taux de sédimentation y sont plus faibles, ce qui doit influencer l'avancement des réactions diagénétiques et limiter l'action des BSR (les sulfures doivent protéger le mercure de la méthylation dès les premiers centimètres) au profit des bactéries déméthylantes.

Les points qui apparaissent en dehors des deux relations correspondent aux teneurs mesurées pour le point 12 de la rade (zone en pointillés ; Figure III-22), qui a présenté un profil perturbé par le mélange de la couche contaminée avec la profondeur. Il se pourrait donc que, en ce point, du sédiment très contaminé en Hg ait été subitement enfoui plus en profondeur, entraînant une déméthylation partielle, conduisant plus rapidement à la deuxième relation.

Pour confirmer les différences de comportements observés aux points 12 et 15, de nouveaux prélèvements ont été effectués en 2010 sur ces mêmes sites, et analysés à l'IFREMER dans le cadre du stage de Master de Léo Demoulin. Les résultats obtenus se superposent parfaitement à ceux de la première étude, confortant les hypothèses. Leur validation définitive passera par des expériences en laboratoire visant à évaluer les vitesses de méthylation/déméthylation par incubation de carottes après ajout d'isotopes de Hg(II) et MeHg. Ceci devrait être engagé dans la suite du programme CARTOCHIM, en collaboration avec les équipes du Pr. J. Schäfer (EPOC, Bordeaux I) et du Dr. D. Cossa (IFREMER). En parallèle, une compilation plus exhaustive de données issues de la littérature, ainsi que de résultats non publiés venant d'autres sites d'étude est en cours avec le Dr D Cossa. Notons que, avec pour le moment près de 1500 couples Hg/MeHg, la relation de la figure III-22 reste démontrée. Ces travaux feront l'objet d'un article spécifique.

La forme de la relation trouvée en puissance ($y=ax^\alpha$, avec $\alpha < 1$) pourrait être justifiée par différents processus, qui seraient :

- une plus faible activité des bactéries au contact de fortes teneurs en Hg, causée par un effet toxique.
- une communauté bactérienne différente entre des sédiments faiblement/fortement contaminés, ayant des métabolismes différents.
- une spéciation, et donc une biodisponibilité de Hg différente à fortes teneurs, entraînant une moins bonne méthylation bactérienne.

Ces différentes hypothèses seront en partie levées par l'étude qui va être menée dans le cadre du projet MERMEX, associant des microbiologistes de différents laboratoires, spécialisés dans l'identification des communautés bactériennes sédimentaires soumises à des stress de contaminants.

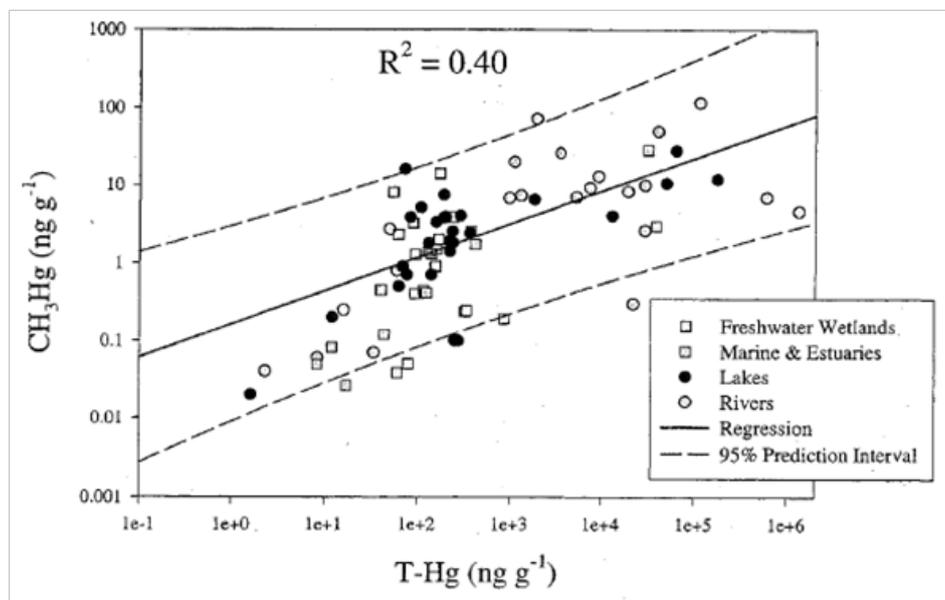


Figure III-21 : Evolution des teneurs en MeHg en fonction de celles en Hg pour du sédiment de surface de différentes localités (d'après *Benoit et al., 2002*)

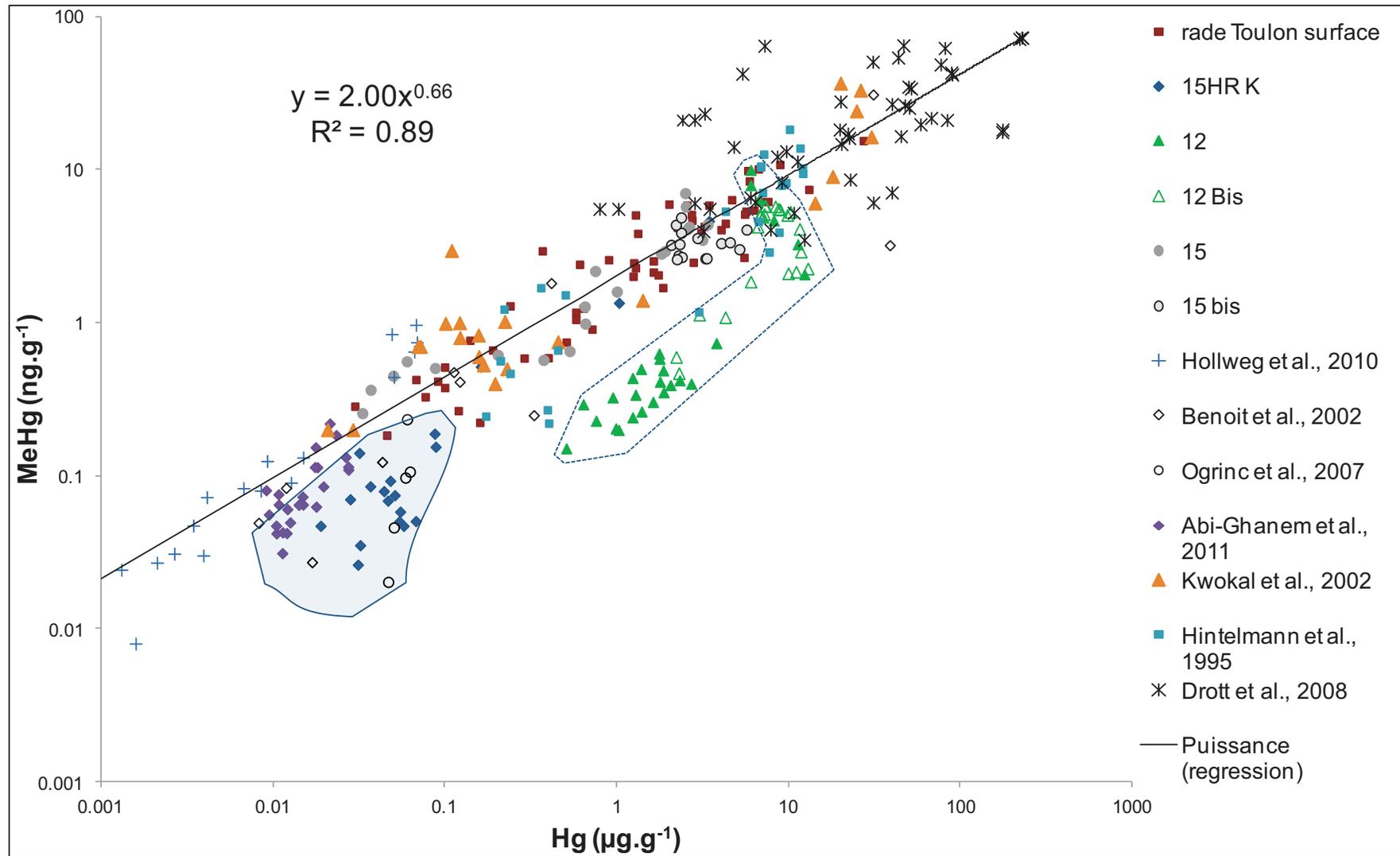


Figure III-22 : Evolution des teneurs en MeHg en fonction de celles en Hg mesurées dans les sédiments de la Rade de Toulon, en comparaison avec des données de la littérature.

III-5) Autres contaminants

Dans le cadre du programme CARTOCHIM, l'analyse dans le sédiment des contaminants organiques (HAP et PCB) et des organostanniques (TBT, DBT et MBT) a également été engagée, afin d'obtenir une vision complète de l'état de contamination de la Rade. Les analyses sont en cours de réalisation au LASEM (Cherbourg) et au laboratoire LHMA (Marseille) pour les composés organiques et au laboratoire EPOC-Bordeaux I (sous la supervision du Pr. Jorg Schäfer) pour les dérivés de l'étain. Les résultats obtenus n'ayant pas encore été publiés (car non complets), ils ne seront présentés qu'à titre informatif, et pour cette raison ils ne seront discutés que brièvement.

Les gammes de concentration rencontrées dans la tranche 0-5cm du sédiment pour le TBT, le PCB 153 et les PCB totaux, le Benzo(a)pyrène et les HAP totaux sont présentées dans le tableau III-7 suivant.

Les teneurs en composés organostanniques ont été mesurées pour la rade entière dans la tranche 0-5cm du sédiment. Les valeurs obtenues révèlent la forte contamination du sédiment de surface, avec des valeurs maximales dépassant plusieurs fois le seuil N2 (max = 5×N2). La contamination la plus intense a été observée dans les parties les plus enclavées de la zone militaire (*i.e.* darses), mais également dans les ports de Toulon, de la Seyne-sur-mer, du Pradet et de Saint-Mandrier. Cette répartition du TBT et de ses produits de dégradation met clairement en évidence l'origine principale de la contamination, qui est liée à l'utilisation du TBT dans les peintures antifouling (*Cassi et al., 2008 ; Mukherjee et al., 2009*).

La répartition du benzo(a)pyrène (et des HAP totaux) révèle que la majorité de la petite rade est affectée. Les valeurs maximales sont rencontrées dans les darses militaires (jusqu'à 2.5 × N2) et dans le port civil de la Seyne-sur-mer (jusqu'à 2.8 × N2). L'apport des HAP dans l'environnement est principalement lié à la combustion incomplète des énergies fossiles et au déversement (accidentel ou non) de pétrole en mer (*Benlahcen et al., 1997 ; Savinov et al., 2000 ; Kannan et al., 2005*). Cette origine des HAP explique leur présence dans la petite rade, qui est, comme déjà évoqué le lieu d'une intense activité maritime.

La distribution spatiale du PCB 153 (et des PCB totaux) indique que le nord de la petite rade est fortement impacté. La majorité de la partie militaire, ainsi que le port civil de la Seyne-sur-mer présentent des valeurs dépassant le niveau N2 (jusqu'à 4 × N2). L'origine de cette contamination proviendrait de l'utilisation industrielle des PCB dans de nombreux produits (huiles, fluides caloporteurs et hydrauliques, lubrifiants pour les moteurs d'engins, etc.), principalement pour ses propriétés ignifugeantes et d'isolant électrique (*Guzzella et al., 2005 ; Kolar et al., 2007*).

Pour conclure, il apparaît que les premiers résultats obtenus pour ces contaminants (TBT, HAP, PCB) confortent les observations effectuées pour les ETM. Il apparaît ainsi probable que des niveaux de contamination supérieurs soient détectés plus en profondeur. De plus, les profils verticaux en PCB et TBT permettront sans doute de valider définitivement certaines hypothèses effectuées, notamment vis-à-vis de la datation des sédiments, l'historique de la contamination, ou encore le remaniement en profondeur du sédiment contaminé au point 12.

La rade de Toulon apparaît ainsi être extrêmement impactée par les activités anthropiques et les diverses émissions polluantes qui en résultent. Cette rade contrairement à d'autres environnements contaminés, ne présente pas une contamination unique, provoquée par un type précis d'activité polluante (e.g. le mercure dans la baie de Minamata au Japon), mais une forte multi-contamination, qui de plus s'est propagée sur la quasi-totalité de sa surface (en particulier pour la petite rade).

Tableau III-7 : gamme de concentration rencontrées dans la tranche 0-5cm du sédiment pour le TBT ; le PCB 153 et la somme des PCB ; le HAP Benzo(a)pyrène et la somme des HAP.

contaminant	unité	teneurs mesurées (tranche (0-5cm))	seuil N1	seuil N2	localisation
TBT	ng/g	0 - 2000	100	400	PR + GR
PCB 153	µg/g	0 - 0.4	0.05	0.1	PR
PCB totaux	µg/g	0 - 2	0.5	1	PR
Benzo(a)pyrène	µg/g	0 - 3	0.2	1	PR
HAP totaux	µg/g	2 - 35	n.d.	n.d.	PR

(PR = petite rade ; GR = grande rade ; n.d. = non défini)

CONCLUSION

Dans ce chapitre le bilan de la contamination métallique sédimentaire de la rade de Toulon a été présenté. Bien que quelques études antérieures aient déjà été réalisées sur certaines zones de la rade, c'est la première fois que la couverture spatiale est aussi importante, tout en présentant une résolution aussi fine (55 points pour 52 km²). Par ailleurs, c'est probablement une des premières études scientifiques qui a bénéficié de l'accès à des zones militaires encore en activité, associée à la forte implication de la Marine Nationale dans le cadre du projet CARTOCHIM, aussi bien en termes de moyens à la mer pour les prélèvements, que de participation aux analyses des contaminants.

Le travail réalisé a permis d'une part de caractériser les apports anthropiques récents par l'analyse du contenu métallique présent dans les tranches 0-5cm et 5-10cm du sédiment de surface, et d'autre part d'appréhender l'historique des apports qui se sont déroulés sur la rade par l'analyse de six carottes sédimentaires haute-résolution (2cm) choisis à des points stratégiques sur l'intégralité de la rade.

Dans la première partie de ce chapitre, les caractéristiques physiques des sédiments de la rade ont été étudiées. Les résultats de l'analyse granulométrique ont attesté que la fraction fine (<63µm) était la fraction la plus représentative que ce soit en surface ou en profondeur, indiquant que cette zone était propice à l'accumulation des contaminants. Aucune corrélation n'a été observée entre les valeurs de COT, la profondeur, la granulométrie ou la teneur en métaux. Les données obtenues par FRX ont révélé un seul type d'argile dominant sur la rade entière, en surface et en profondeur. Enfin, le taux de sédimentation apparent, calculé à partir des profils de ²¹⁰Pb sur les carottes HR, a montré un taux comparable sur la rade entière, estimé à 0.21 ± 0.05 cm.an⁻¹.

Dans la deuxième partie, la répartition dans le sédiment de surface et dans les carottes sédimentaires des huit ETM définis comme prioritaires par la directive Cadre sur l'Eau a été recherchée. Les résultats obtenus ont révélé une faible contamination en Cd, Cr et Ni, et une contamination modérée en As (nord de la petite rade et sorties des émissaires en grande rade). Concernant Cu, Pb et Zn, les distributions

mettent clairement en évidence une très forte contamination de tout le nord de la petite rade (jusqu'à $9 \times N_2$ pour Cu et $2 \times N_2$ pour Pb et Zn), en particulier dans les parties les plus enclavées, tandis que la grande rade est moins affectée. Les résultats pour le Hg indiquent une extrême contamination de toute la petite rade, avec des valeurs allant jusqu'à $27 \mu\text{g/g}$ dans la tranche 0-5cm ($34 \times N_2$) et $40 \mu\text{g/g}$ dans la tranche 5-10cm ($40 \times N_2$). La distribution spatiale de ce contaminant révèle un export de la contamination de la petite vers la grande rade en suivant l'hydrodynamisme du site. Cet export a également été constaté pour Cu, Pb et Zn (cependant moins marqué, en raison d'une valeur de fond géochimique plus conséquente pour ces contaminants que pour Hg). Dans le cas du mercure, cet export provoque une contamination importante de l'intégralité de la rade, avec une valeur de SWA proche de $2 \mu\text{g/g}$ ($2.5 \times N_2$). Pour la tranche 5-10 cm, les distributions observées sur la rade entière, en As, Cu, Pb, Zn, et Hg, sont similaires à la tranche 0-5cm avec toutefois une augmentation des valeurs mesurées comprise entre 20 et 30%. Les résultats obtenus à partir des EF et des Igeo ont confirmé les constatations faites à partir des concentrations mesurées. L'analyse en composantes principales (ACP) réalisée avec les données de surface (0-5cm) a démontré qu'une ségrégation nette apparaissait entre les points de la grande rade (portés par la composition naturelle du sédiment), et les points de la petite rade (portés par leurs teneurs en contaminants).

Les évolutions des teneurs en Cu, Hg, Pb et Zn sont apparues très bien corrélées entre elles, indiquant clairement une origine commune des apports pour ces éléments, contrairement à l'arsenic qui a présenté un comportement différent. Un pic de contamination (vers 10cm de profondeur) a été observé sur tous les profils métalliques de chacune des carottes révélant un épisode extrême de co-contamination qui est probablement attribuable aux conséquences de la seconde guerre mondiale (bombardements et sabordage de la flotte). La carotte prélevée dans la darse Missiessy a présenté les plus forts niveaux de concentration métallique (jusqu'à 126 ppm pour le mercure et 2820 ppm pour le cuivre) faisant de ce point une des sources probable de la contamination. Les EF et Igeo calculés pour chacune des carottes ont confirmé que le mercure était le polluant le plus problématique de la rade de Toulon. Les valeurs les plus importantes pour chaque ETM ont été mesurées sur

les 15-20 premiers centimètres, représentant entre 70 et 100 ans de dépôt, correspondant au développement des activités industrielles et nautiques.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons voulu acquérir des données pouvant servir à la gestion de ce sédiment contaminé. Ainsi en considérant l'étendue et l'importance de la contamination du sédiment, un calcul du stock en ETM a été réalisé. Les distributions spatiales de ces stocks ont confirmé que la contamination avait pour origine la petite rade (de 59% du stock total en mercure à 44% du stock total en plomb) et en particulier sa partie nord. Le stock calculé pour le mercure a révélé l'extrême contamination anthropique de la rade en comparaison des teneurs naturellement présentes (2.6t contre 0.04t pour la tranche 0-5cm). Puis, dans le but de mesurer l'importance des stocks présents sur la rade, une estimation des apports continentaux et atmosphériques a été réalisée, avec les exemples du plomb et du cuivre. Les résultats ont clairement indiqué l'existence de sources de contamination propres à la rade qui ont participé à l'enrichissement du sédiment. La constatation de cet enrichissement métallique, nous a incité à évaluer le risque écotoxicologique pour les organismes benthiques vivant dans ou à proximité de ce sédiment fortement contaminé. Les résultats obtenus ont démontré que près de 50% de la surface totale de la rade (et 90% de la petite rade), présentait des valeurs en mercure supérieures à la limite ERM, correspondant à une probabilité de risque écotoxique supérieure à 50%. En utilisant les concentrations mesurées en surface pour les 8 ETM, les calculs du m-ERM-Q ont été réalisés. La distribution spatiale correspondante met clairement en évidence un export de la contamination de la petite vers la grande rade et par voie de conséquence l'export du risque écotoxicologique.

Enfin dans la dernière partie, faisant suite aux résultats obtenus, une attention particulière a été portée pour le mercure, avec en particulier l'étude de sa spéciation. Les valeurs mesurées en méthylmercure dans le sédiment de surface (0-5cm) varient de 0.2 à 15.5 ng/g. Conformément à la distribution observée pour le mercure total, les valeurs maximales ont été observées dans les parties les plus enclavées du nord de la petite rade. Le ratio MeHg/Hg est apparu toujours inférieur à 1%, ce qui a laissé présager une méthylation in-situ dans le sédiment et non une contamination directe. Concernant les profils sédimentaires (avec l'exemple des points 12 et 15), les valeurs maximales de MeHg (10ng/g au point 12 et 7ng/g au point 15) ont été

mesurées à l'interface eau-sédiment, près de la zone de transition redox oxiq-ue-anoxique, puis une diminution a été constaté avec la profondeur (dix premiers centimètres), liée aux variations du potentiel redox et à l'activité des bactéries sulfato-réductrices. Une carotte profonde (Kullenberg) a également été caractérisée de manière à appréhender l'historique de la contamination en mercure sur la rade. Les résultats obtenus s'accordent avec l'hypothèse formulée par *Elbaz-Poulichet et al. (2011)*, indiquant des épisodes très anciens de contamination atmosphérique en Hg (lié à la déforestation). Enfin, à partir du jeu de données important obtenu sur les sédiments de la rade et des données issues de la littérature, le comportement de MeHg en fonction de Hg a été recherché. Le résultat a indiqué que le taux de méthylation dans les sédiments de surface (côtiers, estuariens ou de rivières) était principalement contrôlé par la teneur en mercure total, et cela quelque soit la forme du mercure présente.

En conclusion, les résultats obtenus ont montré l'importante contamination des sédiments de la rade de Toulon, en surface et en profondeur (en Cu, Hg, Pb, Zn). Ces contaminations en ETM sont apparues liées aux activités anthropiques et aux évènements historiques qui se sont déroulés sur la rade. Le mercure s'est révélé être le polluant prioritaire, avec des teneurs pouvant dépasser le niveau N2 de plusieurs ordres de grandeur et présentant une dispersion sur la quasi-totalité de la rade. En faisant un parallèle avec l'extrême contamination au mercure qui est survenue dans la baie de Minamata au Japon (due à des rejets d'effluents industriels contaminés entre les années 1932 et 1968), les autorités avaient fixé à 25 ppm de mercure le critère de remédiation des sédiments (*Hosokawa, 1993*). Autrement dit, dès que le seuil de 25 ppm de mercure était atteint, les autorités mettaient en place des mesures pour retirer le sédiment contaminé de la baie, afin de le stocker à terre dans des conditions appropriées. Dans le cadre de la rade de Toulon, si ce critère de remédiation était appliqué, il faudrait procéder à des opérations de dragage, en particulier dans les parties les plus enclavées de la petite rade (ex : darse Missiessy), en prenant soin de respecter l'environnement par la mise en place des dispositifs les plus adaptés et par une gestion responsable à terre du sédiment retiré.

CHAPITRE IV :

ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES ETM

Les teneurs en ETM mesurées dans les sédiments de la rade de Toulon ont révélé une très forte contamination d'origine anthropique. Ces résultats, obtenus sur la fraction solide des sédiments sont un état des lieux de la contamination mais ne renseignent pas sur l'éventuelle mobilité des ETM dans le sédiment et à l'interface avec la colonne d'eau sus-jacente. En effet, comme ce qui a été évoqué dans le chapitre 1, la mobilité des ETM est principalement contrôlée par les différentes réactions biogéochimiques liées à la diagenèse précoce, qui vont influencer la répartition (et la spéciation) des ETM entre les fractions dissoute et solide du sédiment. Cette répartition pourra occasionner des gradients de concentration entre les eaux interstitielles (EI) et la colonne d'eau, et ainsi provoquer des flux diffusifs d'ETM, le sédiment pouvant ainsi devenir soit une source, soit un puits d'ETM pour la colonne d'eau (*ex : Santschi et al, 1990 ; Petersen et al., 1995; Riedel et al., 1999 ; Blasco et al, 2000*). En considérant l'importance et l'étendue de la contamination dans les sédiments de la rade, il apparaît primordial d'étudier cette mobilité et de déterminer le sens et l'amplitude de ces flux. Dans cette optique, le comportement des espèces dissoutes (ETM et composés majeurs) a été investigué grâce à l'analyse des eaux interstitielles et des eaux surnageantes (ES) des différentes carottes sédimentaires haute-résolution. Un essai d'identification des principales réactions mises en jeu pouvant expliquer les profils observés a été entrepris. Les données obtenues ont été simulées à l'aide du logiciel PROFILE (*Berg et al., 1998*) afin de définir les différentes zones de réaction (production ou consommation) dans les eaux interstitielles, et pour quantifier les flux diffusifs à l'interface eau-sédiment (IES). La spéciation et les indices de saturation des composés dissous dans les EI ont ensuite été étudiés par l'utilisation du code de spéciation géochimique PHREEQC (*Parkhurst et Appelo, 1999*). Finalement, les conséquences probables sur la colonne d'eau de la Rade de Toulon des flux calculés à l'IES ont été envisagées.

IV-1) Description des points et des méthodes de prélèvement

De manière à couvrir l'intégralité de la zone d'étude, plusieurs carottes ont été prélevées sur la rade, et cela au cours de différentes campagnes réparties de juin 2009 à avril 2011. La figure IV-1 et le tableau IV-1 indiquent la localisation, la date et la profondeur de ces prélèvements ainsi que les paramètres physico-chimiques du bas de la colonne d'eau (*i.e.* température, pH, Eh, salinité et oxygène dissous). Précisons que la carotte 12bis a été prélevée pour les besoins du stage de M2 de Huy Dang (USTV), afin de vérifier si les teneurs en ETM dans les EI étaient influencées par des variations saisonnières.

Les protocoles de conservation et de découpe des carottes ont été détaillés au chapitre II. Brièvement pour rappel, à chaque emplacement, trois carottes ont été prélevées : 1 carotte percée tous les centimètres pour la mesure du pH et du potentiel redox, les deux autres étant découpées (tous les de 2cm), afin de mélangées les tranches obtenues sous azote dans une boîte à gants. L'eau interstitielle a ensuite été extraite par centrifugation (10mn à 4500 rpm), filtrée à 0.2µm toujours sous atmosphère inerte et déposée dans un flaconnage adapté en vue des différentes analyses à réaliser. Il faut préciser que pour préserver la structure de la colonne sédimentaire, les carottes ont été conservées verticalement pendant toute la durée des opérations, stockées dans une chambre froide à l'abri de la lumière, et traitées dans les 24h qui ont suivi le prélèvement.

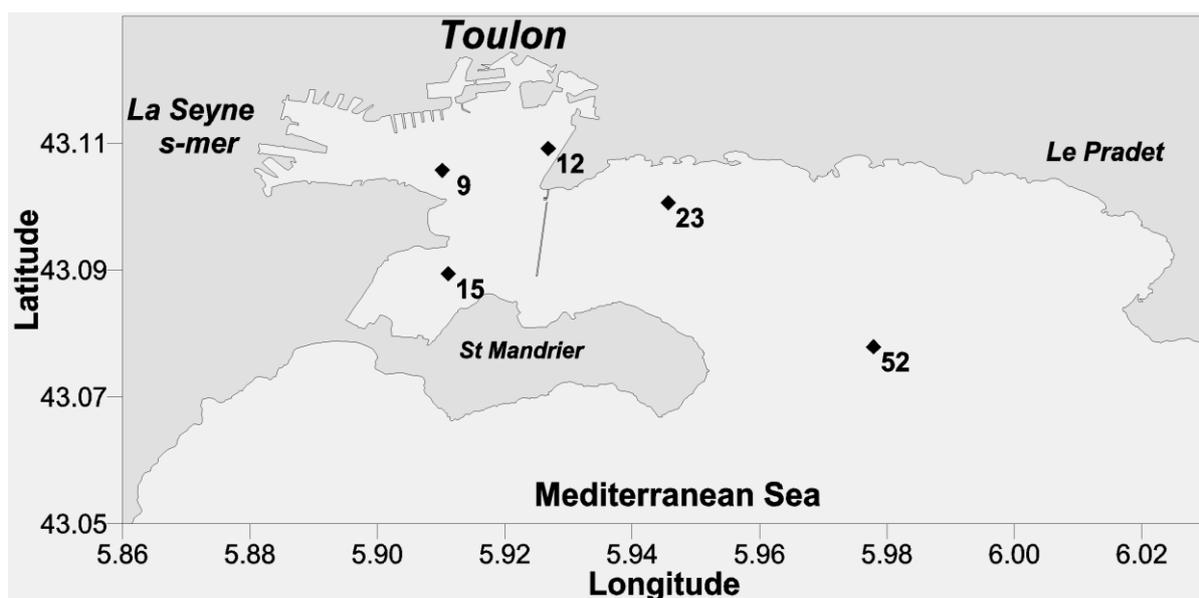


Figure IV-1 : Localisation des points de prélèvements

Les valeurs obtenues dans le bas de la colonne d'eau (Tableau IV-1) indiquent que pour l'intégralité de la zone d'étude, des conditions oxydantes sont maintenues jusqu'à l'interface avec le sédiment, l'oxygène dissous est présent et le milieu est oxydant. Les sulfures (S-II) et les composés réduits (Fe^{2+} , Mn^{2+} ..) seraient donc absents dans le bas de la colonne d'eau, et l'oxygène dissous pourrait diffuser vers le sédiment.

La température, le pH et la salinité sont plus ou moins constants pour l'ensemble des points de prélèvements, ce qui révèle peu de variations temporelle et spatiale pour ces paramètres.

Tableau IV-1 : caractéristiques des points de prélèvement et paramètres physico-chimiques du bas de la colonne d'eau.

POINT	9	12	12bis	15	23	52
Date	29/10/2009	22/06/2009	20/04/2011	28/10/2009	28/10/2009	30/10/2009
Latitude (RGF 93)	43° 06.352' N	43° 06.651' N	43° 06.651' N	43° 05.359' N	43° 06.052' N	43° 04.591' N
Longitude (RGF 93)	005° 54.618' E	005° 55.567' E	005° 55.567' E	005° 54.794' E	005° 56.697' E	005° 58.617' E
Profondeur (m)	12	14	14	11	21	61
Température (°C)	18.5	19.8	19.2	18.6	18.9	18.1
pH	8.1	8.1	8.1	8	8.1	8.1
Eh (mV/ENH)	364	351.5	345	306.1	309.1	362
Salinité	37.6	37.7	38.1	37.6	37.6	38.1
O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)	8.7	8.3	8.2	8	8	7.8

IV-2) Description des profils observés

L'ensemble des profils étudiés dans les eaux surnageantes et interstitielles des différentes carottes haute-résolution sont présentés dans la figure IV-2 (A, B, C, D, E) suivante. Les profils de sulfure étant obtenus par modélisation, ils sont représentés en gris.

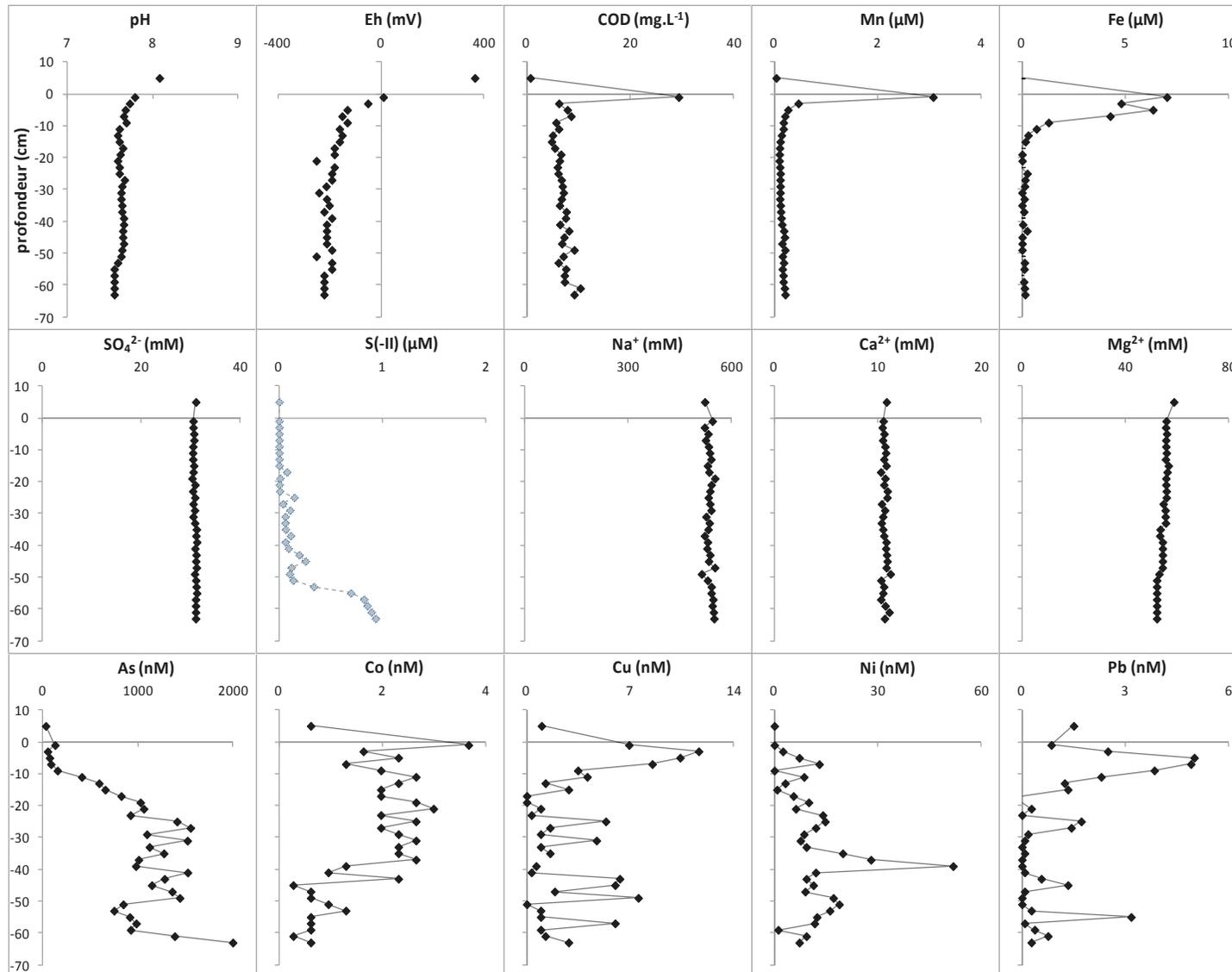


Figure IV-2A : Profils observés au point 9HR (◆)

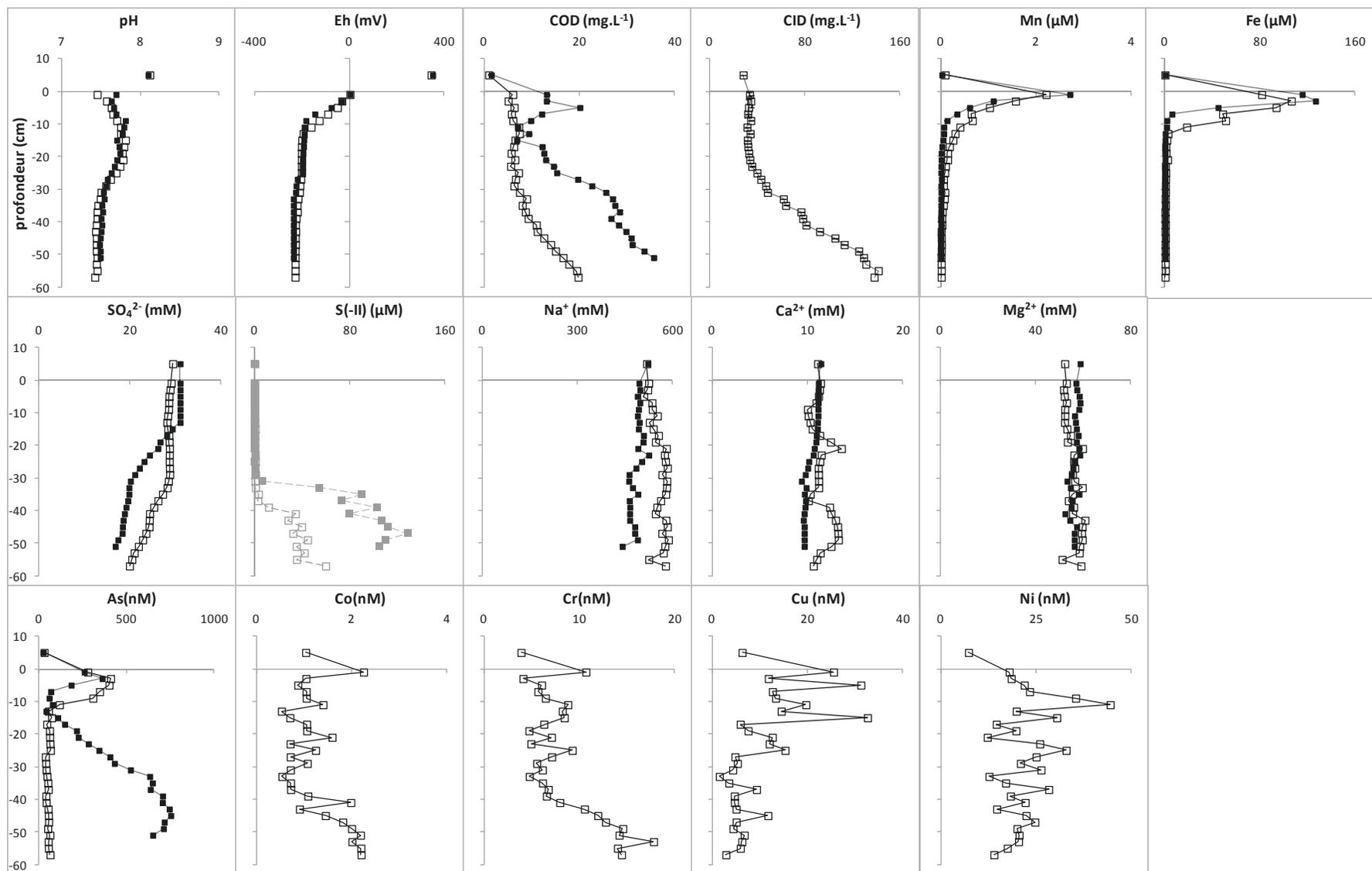


Figure IV-2B : Profils observés au point 12HR de juin 2009 (■) et au point 12bis HR d'avril 2011 (□)

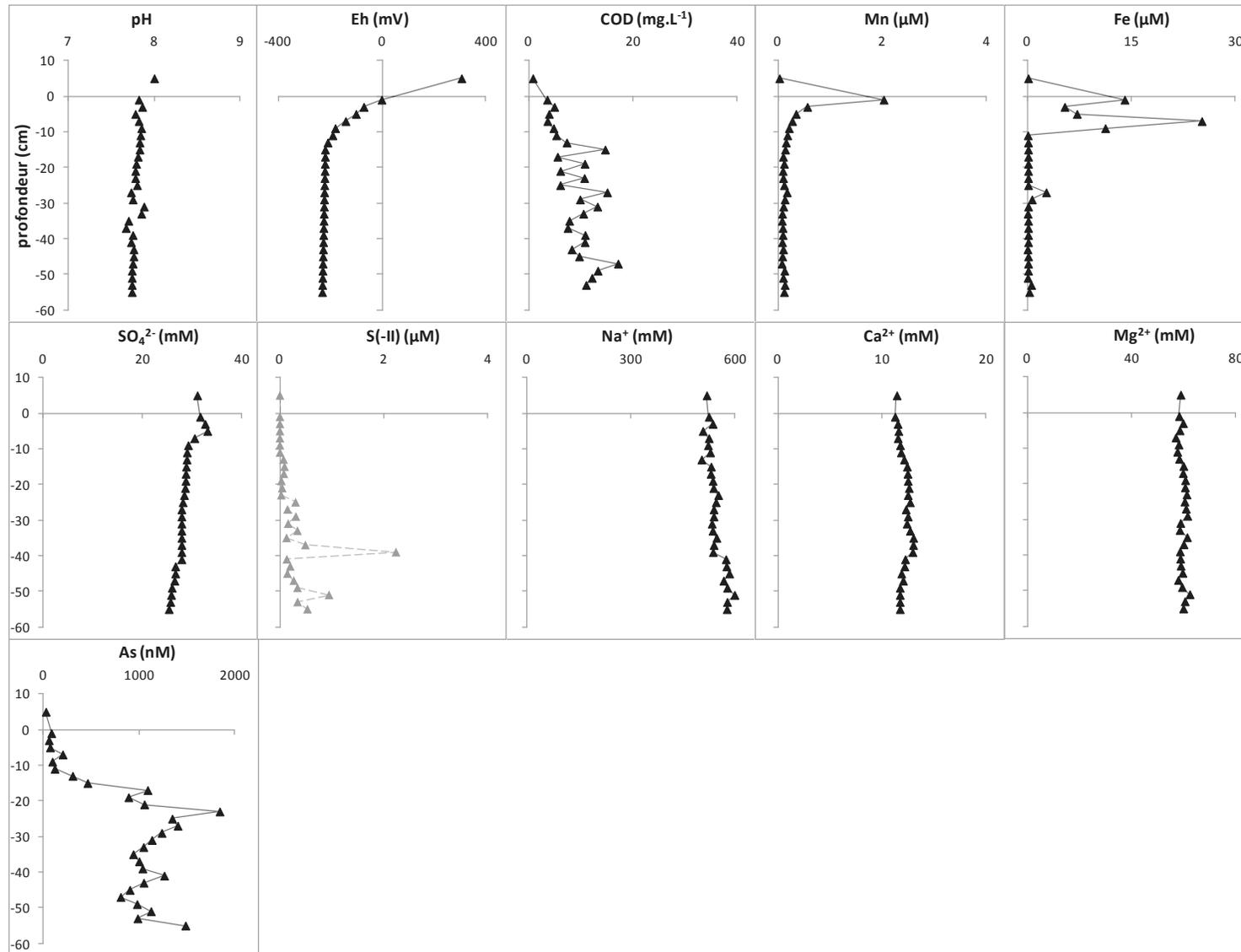


Figure IV-2C : Profils observés au point 15HR (▲)

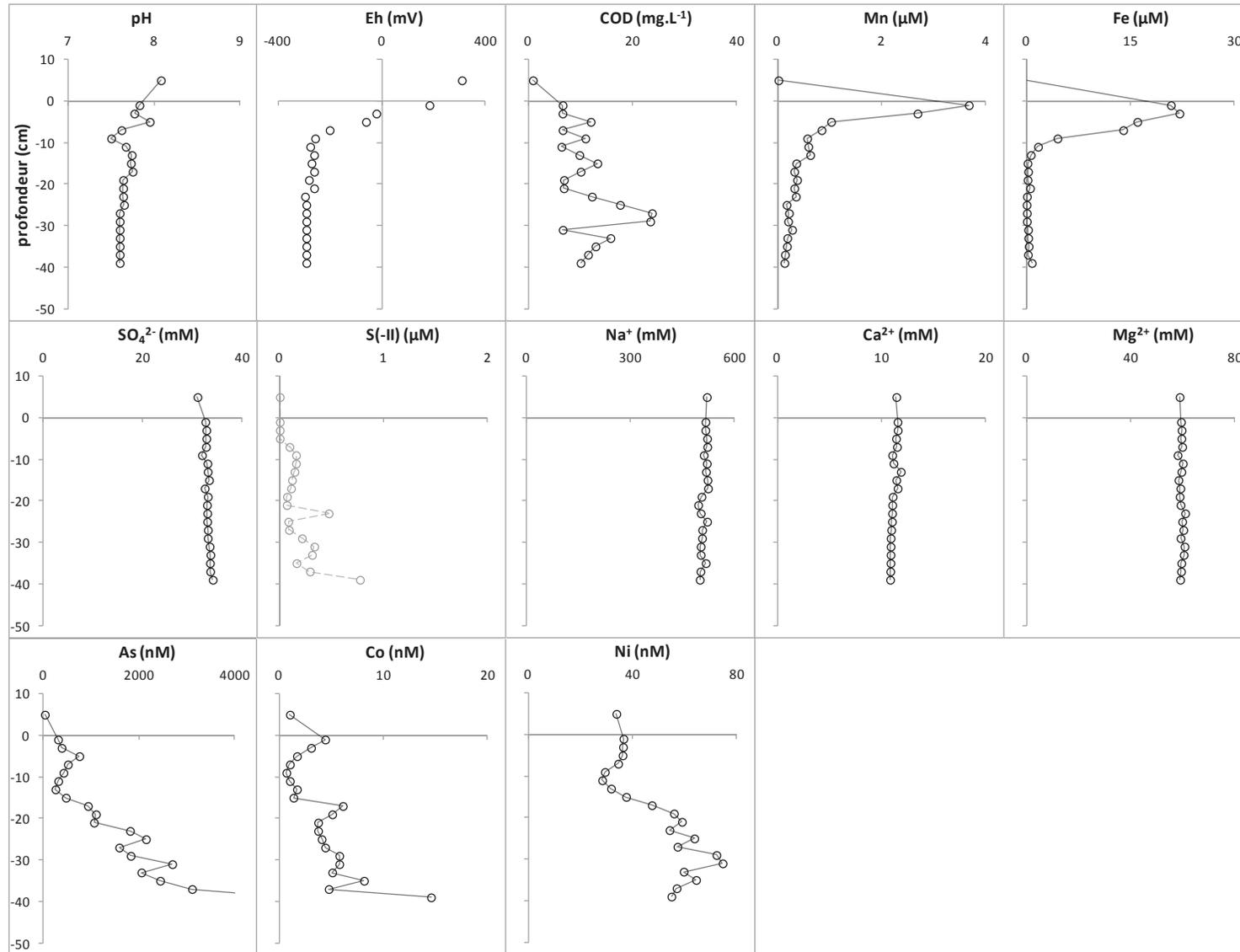


Figure IV-2D : Profils observés au point 23HR (○)

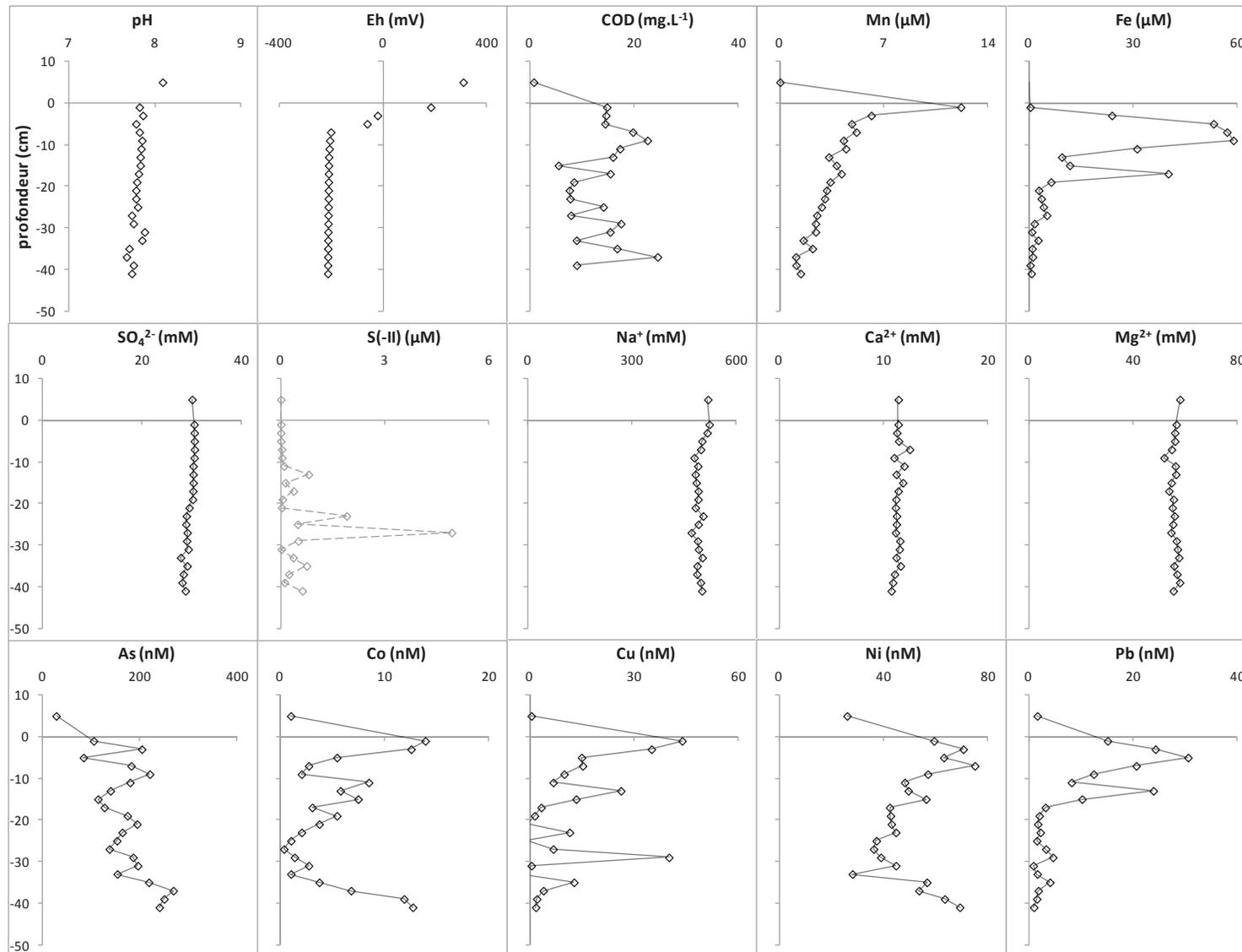


Figure IV-2E : Profils observés au point 52HR (◇)

IV-2.1 Paramètres physico-chimiques : pH et Eh

Les profils de pH obtenus pour les eaux interstitielles et les eaux surnageantes de chacune des carottes haute-résolution indiquent un comportement similaire : une acidification est constatée dès le passage de l'IES (Figure IV-2). Les valeurs mesurées dans le bas de la colonne d'eau (*i.e.* eaux surnageantes) indiquent un pH proche de 8.1, qui chute à 7.8 dans l'eau interstitielle sous l'interface. Les valeurs du pH continuent ensuite à diminuer (faiblement) tout le long de la colonne sédimentaire, pour atteindre la valeur de 7.5 en bas de profil.

Les valeurs du potentiel redox mesurées changent drastiquement au passage de l'IES. Les valeurs observées dans les eaux surnageantes indiquent des conditions oxydantes, avec un Eh compris entre 300 et 360 mV/ENH. Au passage de l'interface, le potentiel redox chute pour l'ensemble des sites. Les points situés en grande rade [*i.e.* 23 (Figure IV-2D) et 52 (Figure IV-2E)] indiquent une diminution du Eh moins rapide que les points localisés en petite rade (qui sont eux proches de 0 dès le premier centimètre sous l'interface). Ce constat peut probablement être expliqué par la nature plus grossière du sédiment de surface en grande rade, permettant ainsi à l'eau de mer (oxique) de pénétrer plus en profondeur. Dans tous les cas, les valeurs du potentiel redox indiquent des conditions fortement réductrices dès 10 cm de profondeur, avec des valeurs mesurées sur l'ensemble des sites, proches de -200 mV/ENH. Le potentiel redox reste ensuite proche de cette valeur tout en diminuant sensiblement avec la profondeur.

IV-2.2 Carbone organique et inorganique dissous.

Les teneurs mesurées en COD sont faibles dans le bas de la colonne d'eau pour l'ensemble des points, avec des valeurs proches de 1 mg.L⁻¹ représentatives des concentrations mesurées dans un milieu côtier (*Verdugo et Santschi, 2010*). Elles augmentent fortement dès le passage de l'IES, avec des valeurs comprises entre 3.5 mg.L⁻¹ (point 15, Figure IV-2C) et 29.5 mg.L⁻¹ (point 9, Figure IV-2A). Une augmentation des concentrations (d'intensité variable) est ensuite constatée avec la profondeur sur chacun des sites, le point 12 présentant l'augmentation la plus significative (Figure IV-2B). En comparant les données obtenues au point 12 et 12bis (Figure IV-2B), prélevés à la même position, mais à des dates différentes, il apparaît

que l'augmentation significative des teneurs débute à partir de 10cm sous l'IES pour le prélèvement de juin 2009, alors qu'elle ne débute qu'à 30 cm pour celui d'avril 2011. Par ailleurs cette augmentation des teneurs en COD est en moyenne deux fois plus importante en juin 2009 par rapport à avril 2011.

Les teneurs en CID n'ont été mesurées que pour la campagne d'avril 2011 (point 12bis). L'allure du profil obtenu dans les eaux interstitielles est similaire à l'allure du profil du COD ($R^2=0.92$), *i.e.* des teneurs assez stables jusqu'à 30 cm de profondeur, suivi d'une augmentation progressive jusqu'en bas du profil.

IV-2.3 Comportement des espèces majeures dissoutes

Les éléments majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+) ont été mesurés dans les eaux interstitielles et dans les eaux surnageantes par chromatographie ionique (cf. II-2.3b). Les échantillons ayant été acidifiés à $\text{pH}<2$ par HNO_3 s.p. pour garantir leurs bonnes conservations, le dosage des composés azotés (NO_3^- et NH_4^+) n'a pas été possible. Les teneurs en phosphate n'ont également pas pu être déterminées en raison de la dilution trop importante ($/200$) nécessaire pour le dosage des chlorures. Les profils des sulfures présentés sont ceux obtenus par modélisation PHREEQC (cf. IV-3.2a) et non par dosage.

Les profils de concentrations obtenus pour Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ montrent peu de variation pour les points 9, 12bis, 15, 23 et 52. Les valeurs mesurées sont proches de celles prédites par la loi de Dittmar (à l'erreur analytique près). Une légère consommation en Ca^{2+} et Mg^{2+} est néanmoins constatée pour les points 9, 23 et 52 mais nettement moins marquée que pour le point 12, qui indique quant à lui une consommation de ces espèces avec la profondeur. L'évolution des teneurs en sulfates révèle une consommation avec la profondeur pour les points 12 et 12bis, et dans une moindre amplitude aux points 15 (consécutivement à une zone de production entre 0 et 5 cm de profondeur) et 52 ; contrairement aux points 9 et 23, où les teneurs sont plus ou moins constantes tout le long du profil. La consommation observée est plus marquée pour le point 12 (*i.e.* 50% des sulfates consommés) que pour le point 12bis (*i.e.* 30% consommé). La profondeur où débute cette consommation est également différente entre ces deux prélèvements. Ainsi pour le point 12, les sulfates sont consommés à partir de 10cm sous l'interface, alors que

pour le point 12bis, elle ne débute qu'à partir de 30cm. Les sulfures dissous, prédits par PHREEQC, ne sont présents en quantités conséquentes ($>10\mu\text{M}$) que pour les points où une consommation nette de sulfates a été constatée (*i.e.* 12 et 12bis). Si la profondeur de leurs apparitions est identique sur les deux profils (*i.e.* -30cm), les teneurs modélisées indiquent que le point 12 présenterait des concentrations en sulfures bien plus élevées (*i.e.* deux fois plus en bas de profil).

IV-2.4 Manganèse et fer dissous

Le bas de la colonne d'eau étant oxygène, le manganèse (Mn^{2+}) et le fer dissous (Fe^{2+}) y sont théoriquement absents, car précipités sous forme d'oxy-hydroxydes insolubles. Ce constat est observé pour l'ensemble des eaux surnageantes. Dans les eaux interstitielles, les profils obtenus pour le manganèse présentent tous un pic de concentration dès le passage de l'IES (-1 cm), puis les teneurs tendent vers zéro avec la profondeur. Cette diminution est très rapide pour l'ensemble des points, avec des valeurs proches de la limite de quantification vers 10 cm de profondeur, exceptés pour les deux points localisés en grande rade, qui présentent des pics plus larges et une diminution des concentrations moins rapide. Les valeurs atteintes par ces pics sont toutes du même ordre de grandeur ($\approx 2\text{-}3\ \mu\text{M}$), excepté pour le point 52 qui présente une teneur plus importante ($>10\ \mu\text{M}$).

Les profils observés pour le Fe sont assez similaires à ceux du Mn : un pic de concentration est également observé au passage de l'IES, soit à la même profondeur (-1 cm) ou dans la tranche juste en dessous (-3 cm). Contrairement à Mn, un deuxième pic de concentration est parfois observé (points 9, 15 et 52), plus en profondeur, respectivement à -5, -7 et -17 cm. Les concentrations en Fe diminuent ensuite rapidement sur chacun des profils pour être proches des limites de quantification dès 10cm de profondeur, excepté pour le point 52, qui présente une diminution moins nette et moins rapide, indiquant la présence de fer dissous jusqu'à la profondeur de 30 cm. Le point 9 présente le pic de concentration le plus faible ($7\mu\text{M}$), tandis que les points 12bis et 12 atteignent respectivement jusqu'à 106 et 127 μM .

IV-2.5 Comportements des Eléments Traces Métalliques

Les concentrations en ETM dans les eaux interstitielles se sont avérées pour plusieurs échantillons difficilement interprétables, en raison soit d'un blanc de méthode (ICP-MS) un peu trop pollué, soit car la dilution effectuée pour limiter les effets de matrices (/20) a conduit à des concentrations proches de la détection limite. Pour les analyses réalisées sur les échantillons obtenus en avril 2011, la mesure du blanc a indiqué des concentrations plus faibles, et la dilution réalisée a été plus modérée (/10), ce qui a permis d'obtenir le profil de plus d'éléments. Il est également à noter qu'une nouvelle analyse des EI des points 12 et 15 est en cours, cependant les résultats n'étaient pas encore disponibles au moment de la rédaction du manuscrit. D'autre part, ne seront présentés dans cette partie que les profils des ETM ayant été étudiés dans la fraction solide du sédiment (à l'exception de Co).

L'arsenic a pu être quantifié sur l'intégralité des points de prélèvements. Les profils obtenus indiquent que les valeurs minimales ont été mesurées dans la colonne d'eau, avec des concentrations en As similaires pour tous les points, comprises entre 23 et 28 nM. Ces valeurs sont conformes à celles retrouvées dans la littérature pour des environnements marins similaires (ex : *Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Tueros et al., 2008 ; Vandenhecke et al., 2010*). Les profils observés indiquent tous un pic de concentration dans les premiers centimètres sous l'IES, suivi d'une forte augmentation des concentrations avec la profondeur, hormis pour les points 52, qui présente une augmentation plus mesurée et pour le point 12bis qui n'en présente pas. Il est également intéressant de remarquer que le profil obtenu au point 12 apparaît fortement corrélé au profil du COD ($R^2=0.89$), révélant un comportement commun entre ces deux composants.

Les teneurs en chrome n'ont pu être quantifiées que pour le point 12bis (Figure IV-2B). Le profil obtenu montre également un pic juste sous l'IES (-1 cm), suivi d'une augmentation des concentrations à partir de 30 cm de profondeur.

Les teneurs en cobalt ont pu être quantifiées pour les points 9, 12bis, 23 et 52. Les concentrations mesurées dans le bas de la colonne d'eau sont similaires entre-elles et proches de 1 nM. Cette valeur est caractéristique des milieux côtiers soumis à une pression anthropique (*Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1996 ; Tovar-Sánchez et al.,*

2004 ; Panzeca et al., 2009). Les profils obtenus dans les eaux interstitielles indiquent tous un pic dès le passage de l'IES (-1 cm). Le reste des profils présente des variations avec la profondeur, néanmoins deux comportements semblent apparaître : soit une augmentation des teneurs (point 23, Figure IV-2D), soit une diminution des teneurs (point 9, Figure IV-2A) suivie d'une ré-augmentation en bas de profil (points 12bis et 52, Figures IV-2B et E).

Concernant le cuivre, les teneurs mesurées dans le bas de la colonne d'eau oscillent entre 2 nM (point 52) et 9.7 nM (point 9). Si les concentrations en cuivre dissous apparaissent, en grande rade, dans la norme des teneurs rencontrées en milieu côtier (Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1996 ; Morley et al., 1997), la plus forte valeur observée au point 9 est dans la gamme des concentrations généralement mesurées dans la petite rade de Toulon (Louis et al., 2009). Les différents profils obtenus en ces points présentent un pic (deux pour le point 12bis) sous l'IES, puis les concentrations diminuent progressivement avec la profondeur.

Les teneurs en nickel ont pu être quantifiées pour les points 9, 12bis, 23 et 52. Les valeurs dans la colonne d'eau varient entre les différents points (7.5 à 35 nM), mais en restant dans la moyenne des concentrations habituellement rencontrées en milieux côtiers (Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1996 ; Hatje et al., 2003 ; Lares et al., 2008). Les profils obtenus semblent indiquer une production sous l'IES (pics de concentration dans les 11 premiers centimètres), puis les valeurs oscillent avec la profondeur.

Les profils du plomb obtenus au point 9 et 52, présentent 1 et 2 pics sous l'IES, puis une diminution constante avec la profondeur. Les valeurs mesurées dans le bas de la colonne d'eau (1.6 au point 52 et 2.7 nM au point 9) excèdent les valeurs mesurées dans les eaux côtières (Morley et al., 1997 ; Annibaldi et al., 2009), révélant ainsi un impact anthropique.

IV-2.6 Résultats des extractions simples : ascorbate et HCl

Les expériences d'extraction simples ont été réalisées sur les 16 premiers centimètres de la carotte 12, selon les protocoles présentés au chapitre II (II-2.2f), pendant le stage de Huy Dang (M2, USTV). Les expériences ont été poursuivies avec l'ensemble des échantillons (*i.e.* surface + HR), cependant les résultats d'analyse (HR-ICPMS) n'étaient pas encore disponibles au moment de la rédaction. D'autre part, suite à des problèmes techniques sur notre GFAAS, les minéralisats ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (F-AAS). Les limites de détection de cette méthode n'ont permis de doser que le contenu en fer. Des blancs ont été réalisés pour chaque série d'expérience, les valeurs en fer quantifiées se sont toutes révélées inférieures à 1% de la concentration mesurée dans l'échantillon.

- Extraction par l'Ascorbate

Le profil obtenu (Figure IV-3) indique une diminution constante avec la profondeur du fer réactif extractible (*i.e.* hydroxydes de fer amorphes ou facilement réductibles (*Kostka et Luther, 1994 ; Anschutz et al., 1998 ; Hyacinthe et Van Cappellen, 2004*)). Le maximum est localisé en surface (15.4% du fer total) et diminue progressivement jusqu'à sa quasi-disparition à la profondeur de 16cm (0.2%).

- Extraction par HCl (1M)

Le profil obtenu (Figure IV-3) indique une diminution plus ou moins constante avec la profondeur du fer réactif (*i.e.* hydroxydes de fer amorphes et cristallisés, fer lié aux carbonates, fer lié à la MO labile, sulfures de fer amorphes ou peu cristallisés (*Huerta Diaz et Morse, 1990 et 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; Hyacinthe et Van Cappellen, 2004 ; Hyacinthe et al., 2006 ; Larrose et al., 2010*)). Conformément aux résultats de l'extraction à l'ascorbate, le maximum est observé en surface (23.5%), puis les teneurs diminuent jusqu'à se stabiliser à partir de 13cm de profondeur (6.3%).

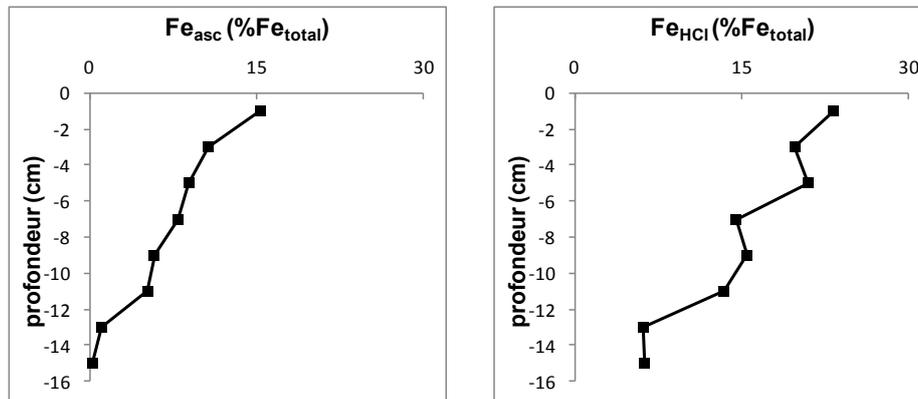


Figure IV-3 : résultats des extractions ascorbate et HCl obtenus pour Fe au point 12.

IV-3) Méthodes d'interprétation des profils observés

IV-3.1 Identification des principales réactions mise en jeu

Comme cela a été présenté au chapitre I, la dégradation (minéralisation) de la matière organique (MO) par les bactéries pendant la diagenèse précoce va grandement influencer le cycle biogéochimique des composés présents dans le sédiment et dans les eaux interstitielles. Cette dégradation, qui s'opère dans la colonne sédimentaire selon une suite verticale de réactions rédox, appelées réactions primaires, fait intervenir différents accepteurs terminaux d'électrons, utilisés préférentiellement (en fonction de leurs disponibilités) par ordre décroissant de leurs productions d'énergie libre : O_2 , NO_3^- , MnO_2 , $Fe(OH)_3$, SO_4^{2-} , H_2O (Froelich et al., 1979). Ces différentes réactions primaires libèrent dans les eaux interstitielles des composés réduits (tels que : NH_4^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , H_2S , CH_4), à l'origine de nouvelles réactions avec les oxydants présents dans le milieu, appelées réactions secondaires. Ces réactions primaires et secondaires en modifiant la concentration des espèces dissoutes, vont changer les conditions de saturation dans les eaux interstitielles, et seront à l'origine de réactions de précipitation ou de dissolution (non-rédox).

Ces diverses réactions diagénétiques auront une influence capitale sur les conditions physico-chimiques du milieu (Eh et pH), et sur le comportement des espèces chimiques, en particulier celui des ETM. C'est pourquoi, dans le but d'interpréter les différents profils dissous observés (cf. IV-4), la liste détaillée de ces différentes réactions (R1 à R27) ont été regroupées dans le tableau IV-2 suivant :

Tableau IV-2 : Principales réactions liées à la diagenèse précoce (d'après Canavan et al., 2006 ; et Rigaud (2011)).

N°	Description	Réaction	Réf
<i>Réactions d'oxydo-réduction primaires</i>			
R1	Respiration aérobie	$MO + xO_2 + (-y+2z)HCO_3^- \rightarrow (x-y+2z)CO_2 + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-} + (x+2y+2z)H_2O$	1,2
R2	Dénitrification	$MO + 0.8xNO_3^- \rightarrow 0.4xN_2 + (0.2x-y+2z)CO_2 + (0.8x+y-2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-} + (0.6x-y+2z)H_2O$	1,2
R3	Réduction de MnO ₂	$MO + 2xMnO_2 + (3x + y - 2z)CO_2 + (x + y - 2z)H_2O \rightarrow 2xMn^{2+} + (4x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
R4	Réduction de Fe(OH) ₃	$MO + 4xFe(OH)_3 + (7x + y - 2z)CO_2 \rightarrow 4xFe^{2+} + (8x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-} + (3x + y - 2z)H_2O$	1,2
R5	Réduction des sulfates	$MO + 0.5xSO_4^{2-} + (y - 2z)CO_2 + (y - 2z)H_2O \rightarrow 0.5xH_2S + (x + y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
R6	Méthanogénèse	$MO + (y - 2z)H_2O \rightarrow 0.5xCH_4 + (0.5x - y + 2z)CO_2 + (y - 2z)HCO_3^- + yNH_4^+ + zHPO_4^{2-}$	1,2
<i>Réactions d'oxydo-réduction secondaires</i>			
R7	Oxydation de NH ₄ ⁺ par O ₂	$NH_4^+ + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2CO_2 + 3H_2O$	1,2
R8	Oxydation de H ₂ S par O ₂	$H_2S + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + 2CO_2 + 2H_2O$	1,2
R9	Oxydation de Mn ²⁺ par O ₂	$Mn^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow MnO_2 + 2CO_2 + H_2O$	1,2
R10	Oxydation de Fe ²⁺ par O ₂	$Fe^{2+} + \frac{1}{4}O_2 + 2HCO_3^- + \frac{1}{2}H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2CO_2$	1,2
R11	Oxydation de CH ₄ par O ₂	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	1,2
R12	Oxydation de FeS par O ₂	$FeS + 2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-}$	1,2
R13	Oxydation de Mn ²⁺ par NO ₃ ⁻	$5Mn^{2+} + 2NO_3^- + 4H_2O \rightarrow 5MnO_2 + N_2 + 8H^+$	4
R14	Oxydation de Fe ²⁺ par NO ₃ ⁻	$5Fe^{2+} + NO_3^- + 12H_2O \rightarrow 5Fe(OH)_3 + \frac{1}{2}N_2 + 9H^+$	4
R15	Oxydation de FeS par NO ₃ ⁻	$5FeS + 8NO_3^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O$	4
R16	Oxydation de NH ₄ ⁺ par MnO ₂	$NH_4^+ + 4MnO_2 + 6H^+ \rightarrow 4Mn^{2+} + NO_3^- + 5H_2O$	3,4
R17	Oxydation de Fe ²⁺ par MnO ₂	$2Fe^{2+} + MnO_2 + 2HCO_3^- + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + Mn^{2+} + 2CO_2$	1,2
R18	Oxydation de H ₂ S par MnO ₂	$H_2S + 4MnO_2 + 6CO_2 + 2H_2O \rightarrow 4Mn^{2+} + 6HCO_3^- + SO_4^{2-}$	2
R19	Oxydation de NH ₄ ⁺ par Fe(OH) ₃	$NH_4^+ + 8Fe(OH)_3 + 14H^+ \rightarrow 8Fe^{2+} + NO_3^- + 21H_2O$	3
R20	Oxydation de H ₂ S par Fe(OH) ₃	$H_2S + 8Fe(OH)_3 + 14CO_2 \rightarrow 8Fe^{2+} + 14HCO_3^- + SO_4^{2-} + 6H_2O$	2
R21	Oxydation de CH ₄ par SO ₄ ²⁻	$CH_4 + CO_2 + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$	1,2
<i>Réactions de précipitation (non-rédox)</i>			
R22	Précipitation de CaCO ₃	$Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$	5
R23	Précipitation de MnCO ₃	$Mn^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow MnCO_3 + CO_2 + H_2O$	1
R24	Précipitation de FeCO ₃	$Fe^{2+} + 2HCO_3^- \rightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$	1
R25	Précipitation de FeS	$Fe^{2+} + 2HCO_3^- + H_2S \rightarrow FeS + 2CO_2 + 2H_2O$	1,2
R26	Précipitation de FeS ₂ (Pyrite)	$FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$	2
R27	Dissolution de FeS	$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S$	2

Où, MO correspond à (CH₂O)_x(NH₃)_y(H₃PO₄)_z (avec x, y, z représentant les ratios C/N/P) ; MnO₂ et Fe(OH)₃ représentent les oxy-hydroxydes de manganèse et de fer en général. Références : 1) Van Capellen et Wang, 1996 ; 2) Canavan et al., 2006 ; 3) Anschutz et al., 2000 ; 4) Hulth, 1999 ; 5) Boudreau, 1997.

IV-3.2 Utilisation de la modélisation géochimique

Afin de faciliter l'interprétation des profils observés, tout en validant les hypothèses réalisées sur les différentes réactions diagénétiques envisagées, nous avons eu recours à la modélisation géochimique.

IV-3.2a. Modélisation à l'aide du logiciel PHREEQC (version 2)

Dans cette étude, le logiciel PHREEQC (*Parkhurst et Appelo, 1999*) a été utilisé pour calculer la spéciation des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles, ainsi que leurs indices de saturation vis-à-vis des principales phases minérales.

- **Principe de fonctionnement du modèle**

Le logiciel PHREEQC est un modèle géochimique, qui dans notre cas, fonctionnera en considérant le système à l'équilibre thermodynamique. Les calculs réalisés par le logiciel sont basés sur l'équilibre chimique entre tous les éléments présents dans le système étudié. Pour traduire ces différentes interactions, et ainsi calculer la spéciation, le modèle calcule les coefficients d'activité, selon l'équation étendue de *Debye-Hückel* (Equation IV-1):

$$\log \gamma_i = -\frac{A \times z_i^2 \times \sqrt{I}}{1 + B \times a_i^0 \times \sqrt{I}} + b_i \times I \quad \text{Equation IV-1}$$

Où, I représente la force ionique de la solution, calculé selon l'équation IV-2 suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \cdot C_i \quad \text{Equation IV-2}$$

Dans ces deux relations, A et B sont des constantes qui ne dépendent que de la température, z_i est la charge ionique de l'espèce considérée, a_i^0 est un paramètre représentant la taille de l'ion en solution et b_i est une constante qui représente l'écart à la loi de Debye-Hückel.

L'obtention des coefficients d'activité (γ_i) va permettre le calcul des activités (a_i) de chacune des espèces i , selon l'équation IV-3 suivante : $a_i = \gamma_i \cdot C_i$ **Equation IV-3**

Le calcul de l'état (ou indice) de saturation (IS) de la solution vis-à-vis d'un minéral, sera ensuite obtenu par comparaison entre le produit de solubilité de l'espèce (K_s) et le produit d'activité ionique (IAP), calculé selon l'équation IV-4 :

$$IAP = \prod_i^N a_i^{-\alpha_{ji}} \quad \text{Equation IV-4}$$

Où, a_i représente l'activité de l'espèce i , α_{ji} correspond au coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction de dissolution (positif pour les réactifs et négatif pour les produits) ; et N indique le nombre d'espèces mises en jeu dans la réaction.

L'indice de saturation (IS) est finalement calculé selon la formule suivante (Equation IV-5) :

$$IS = \log \frac{IAP}{K_S} \quad \text{Equation IV-5}$$

Ainsi, si le calcul réalisé par PHREEQC conduit à un indice de saturation négatif ($IS < 0$), le produit d'activité ionique est donc inférieur au produit de solubilité de l'espèce considérée, et elle ne devrait pas à précipiter. Inversement, si l'indice de saturation est positif ($IS > 0$), alors le produit d'activité ionique est supérieur au produit de solubilité, ce qui tendra vers la précipitation du minéral, et à la diminution des teneurs de l'espèce considérée dans les eaux interstitielles.

- **Utilisation du modèle**

Pour utiliser PHREEQC, il est nécessaire de renseigner deux types de fichiers :

- un fichier d'entrée décrivant le système chimique à résoudre (*i.e.* spéciation et IS) et contenant tous les paramètres physico-chimiques, tels que le pH, le Eh (converti en pE ; avec $pE = Eh(V)/0.059$), les teneurs totales en ETM dissous, anions et cations ;

- une base de données thermodynamiques, la plus exhaustive possible, contenant les différentes espèces présentes, les différentes réactions pouvant exister, et les constantes réactionnelles correspondantes.

La base de données utilisée dans cette étude est la base MINTEQA2 (*Allison et al., 1990*). Cette base a été vérifiée et complétée notamment grâce aux travaux réalisés par *Couture et al. (2010)* et par *Rigaud (2011)*.

- **Limites du modèle**

Une des limites de PHREEQC est qu'il ne considère pas les réactions de complexation avec la matière organique (MO). Or, certains profils métalliques (As, Co et Cr, en particulier) présentent des similitudes avec le profil du carbone organique dissous (COD), ce qui pourrait être la signature d'une complexation entre ces ETM et les ligands organiques dissous. Même si ces réactions entre les ETM et les ligands organiques existent, elles ne seront pas représentées correctement par PHREEQC, faute d'un modèle de MO suffisamment abouti. Dans la suite de ce travail, les calculs de spéciation n'ont donc été réalisés que sur la base d'équilibres mettant en jeu des espèces inorganiques.

IV-3.2b. Modélisation à l'aide du code PROFILE

Pour compléter l'interprétation des profils obtenus dans les eaux interstitielles des carottes HR, le code PROFILE, développé par *Berg et al. (1998)*, a été utilisé. Il permet de simuler les profils des éléments en optimisant le nombre de zones de réaction (production ou consommation), ainsi que leur amplitude. PROFILE permet également de calculer le flux diffusif de l'espèce à l'interface Eau-Sédiment (IES).

De nombreuses études ont démontrées que la mobilité des espèces dissoutes dans le sédiment pouvait être attribuée à des phénomènes de diffusion verticale, provoqués par trois processus principaux, qui sont : la diffusion moléculaire, la bioturbation et la bioirrigation (*Blackburn et al., 1994 ; Glud et al., 1994 ; Rysgaard and Berg, 1996 ; Wang et Van Cappellen, 1996*).

En assumant l'approximation d'un état quasi-stationnaire ($\frac{\partial C}{\partial t} = 0$) et en négligeant les mouvements de l'eau interstitielle (liés à l'effet de la compaction, de l'enfouissement, ou des vagues), l'équation de conservation de masse (Equation IV-6) en une dimension proposée par *Boudreau (1984)*, qui tient compte de ces trois processus devient (*Berg et al., 1998*) :

$$\frac{d}{dx} \left(\varphi (D_s + D_B) \frac{dC}{dx} \right) + \varphi \alpha (C_0 - C) + R = 0 \quad \text{Equation IV-6}$$

Où C est la concentration dans l'eau interstitielle (en μM), C_0 est la concentration dans la colonne d'eau (en μM), x est la profondeur (en cm, positif dans le sédiment et négatif dans la colonne d'eau), φ est la porosité (sans unité), D_s est le coefficient de diffusion moléculaire (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), D_B est le coefficient de biodiffusion (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), α est le coefficient de bioirrigation (en s^{-1}) et R est le taux net de production (si R est positif) ou de consommation (si R est négatif) par unité de volume de sédiment (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

PROFILE permet de résoudre numériquement cette équation, afin d'obtenir la valeur du taux net de réaction (R_{net}), et par différence entre la concentration calculée dans la colonne d'eau surnageante et sous l'IES, le sens et l'importance du flux (J) de chaque élément étudié (selon la 1^{ère} loi de Fick : $J = -D^0 \times \frac{\partial C}{\partial x}$. Avec $D^0 = D_s / \theta^2$ et $\theta^2 = 1 / \varphi$) (*Berner, 1980 ; Boudreau, 1999*).

Dans le cas de la rade de Toulon, plusieurs simplifications ont pu être réalisées. En effet, l'analyse visuelle des carottes sédimentaire n'a pas révélé la présence de macrobenthos. Ceci est confirmé par les profils verticaux (teneurs en ETM et majeurs, ^{210}Pb) peu remaniés en surface. Par conséquent le coefficient de biodiffusion (D_B) et le coefficient de bioirrigation (α) ont été supposés nuls. Ainsi, l'équation proposée par *Boudreau* et résolue par PROFILE, devient (Equation IV-7) :

$$\frac{d}{dx} \left(\varphi D_s \frac{dC}{dx} \right) + R = 0 \quad \text{Equation IV-7}$$

Les concentrations en éléments dissous utilisées pour la colonne d'eau ont été celles mesurées dans l'eau surnageante. Les valeurs de porosité ont été calculées à partir des teneurs en eau de chacune des tranches des carottes HR et de la densité du sédiment, selon la formule proposée par *Avnimelech et al. (2001)* :

$$\varphi = \frac{\%eau}{\%eau + \left(\frac{1 - \%eau}{\rho_{sed}} \right)} \quad \text{Avec } \rho_{sed} = 2.65 \text{ g.cm}^{-3} \text{ (Boudreau, 1997).}$$

L'utilisation de PROFILE s'effectue en rentrant un fichier source contenant les teneurs de l'élément recherché (en μM), les valeurs de la porosité pour chacune des tranches (=1 dans l'eau surnageante), la hauteur de la carotte étudiée (en cm), le nombre de zones de calculs (maximum = 12, signifie que le logiciel divisera la hauteur en 12 parties, puis il renseignera combien lui suffise pour modéliser chaque zone de réaction), les concentrations de l'élément dans la colonne d'eau et en bas de profil, et la valeur du coefficient de diffusion moléculaire de l'élément.

Le fichier de sortie de PROFILE contient les valeurs des concentrations modélisées, le nombre et la profondeur des zones de réaction et leurs taux nets correspondants (>0 pour la production et <0 pour la consommation), ainsi que la valeur du flux diffusif à l'IES (<0 pour un flux du sédiment vers la colonne d'eau ; et >0 pour un flux de la colonne d'eau vers le sédiment).

IV-4) Discussion sur les profils observés

IV-4.1 Traceurs diagénétiques

IV-4.1a. Evolution du pH, Eh, COD et CID

L'augmentation des teneurs en COD observés sur l'ensemble des sites au passage de l'IES, puis avec la profondeur (Figure IV-2), pourrait être provoquée par la solubilisation du COT contenu dans le sédiment, tout d'abord par hydrolyse microbienne puis en conditions anoxiques par fermentation (*Papadimitriou et al., 2002*). Cette matière organique dissoute produite dans les eaux interstitielles devient ainsi disponible pour les bactéries, qui vont l'utiliser comme source de carbone et d'énergie (*Berner, 1980 ; Schultz, 2006*) et provoquer sa minéralisation sous forme

de carbone inorganique dissous (CID), selon les réactions R1 à R6 du tableau IV-2. L'évolution du CID (observée au point 12bis, Figure IV-2B), tout en étant pondérée par la précipitation des carbonates, est donc révélatrice des différentes réactions diagénétiques liées à la minéralisation de la matière organique durant son enfouissement. D'autre part, ces réactions nécessitant l'utilisation d'accepteurs terminaux d'électrons (oxydants), elles conduisent à la production de composés réduits dans les eaux interstitielles, à l'origine de la diminution constante observée du potentiel redox. La chute brutale observée au niveau de l'IES peut être attribuée à la disparition rapide de l'oxygène dissous utilisé par les bactéries lors de la réaction R1 (*Santschi et al., 1990 ; Lansard et al., 2003*). Les réactions diagénétiques (R1 à R6) libérant également des composés acides, une chute du pH est logiquement observé au passage de l'IES, cependant le peu de variation (valeurs proches de la neutralité) constatée avec la profondeur, peut être expliquée par le pouvoir tampon des carbonates en milieu marin (*Wang et Van Cappellen, 1996 ; Canavan et al., 2006*).

Le COD dans les eaux interstitielles étant en premier lieu produit par l'activité des micro-organismes, il pourrait se révéler être un paramètre (proxi) efficace pour estimer leurs activités et donc par voie de conséquence l'intensité des processus diagénétiques.

L'étude des différents profils de COD obtenus, révèle des différences notables de concentration, qui ne sont pas expliquées par la teneur en COT dans la fraction solide. Par exemple, les points 12 et 12bis qui présentent les mêmes teneurs en COT, indiquent des teneurs en COD différentes (près de 2 fois plus pour le point 12 et cela sur l'intégralité du profil). Selon l'hypothèse précédemment formulée, ce résultat pourrait s'expliquer par une activité bactérienne plus importante au point 12. Or le paramètre principal changeant entre ces deux points est la date du prélèvement : juin 2009 pour le point 12, contre avril 2011 pour le point 12bis. D'après les travaux effectués sur la petite rade de Toulon par *Jean et al. (2002 ; 2003 et 2005)*, ces variations en COD pourraient être liées à l'apport de MO particulaire (MOP) biodégradable (donc hydrolysable par les bactéries) consécutivement au bloom phytoplanctonique. En effet, contrairement à ce qui est généralement observé en mer Méditerranée, où le phytoplancton est principalement composé par des Diatomées, se succédant selon différentes périodes de bloom

réparties sur toute l'année (*Gailhard et al., 2003*), la petite rade de Toulon est un écosystème marin particulier (rade semi-fermée, soumise à un fort impact anthropique, et présentant un renouvellement faible des masses d'eau), où le phytoplancton est exclusivement composé de *Dinoflagellés* (majoritaire) et de *Bacillariophycées* (minoritaire). Ces communautés présentent une période de bloom qui atteint son efflorescence maximale en avril, puis un net déclin à partir de mai, lié à l'épuisement des sels nutritifs, mais surtout à la prolifération subséquente du zooplancton. En effet, l'activité de broutage du zooplancton, lui permet de se développer aux dépens du phytoplancton jusqu'au mois de juin dans la petite rade de Toulon (*Jean et al. 2002 ; 2003 et 2005*). Ces processus pourraient participer de façon conséquente à l'apport de MOP d'origine biogénique aux sédiments à partir de mai, contribuant ainsi à expliquer, qu'en juin, le point 12 montre des teneurs en COD supérieures à celles relevées en avril, puisque les bactéries disposent alors d'un pool de MO biodégradable, supérieure en quantité et en qualité. Ainsi, l'hypothèse d'une intensité diagénétique supérieure en juin 2009 par rapport à avril 2011 pourra être réalisée.

IV-4.1b. Evolution des teneurs en Ca^{2+} et Mg^{2+}

L'évolution des teneurs en Ca^{2+} et Mg^{2+} indique une consommation avec la profondeur, surtout visible au point 12 (Figure IV-2B), et dans une moindre amplitude aux points 9, 23 et 52 (Figure IV-2 A, D et E). Les réactions d'oxydo-réduction primaires et secondaires en augmentant des teneurs en CID dans les eaux interstitielles, vont conduire à la précipitation des carbonates (en état de sursaturation) avec les cations majeurs présents dans les EI (principalement Ca^{2+} et Mg^{2+}). Cette précipitation des carbonates de calcium (réaction R22 du tableau IV-2) et de magnésium provoque ainsi la diminution des teneurs en Ca et Mg dans les eaux interstitielles (*Emerson et Hedges, 2003*). L'intensité de cette consommation, bien que pondérée par la diffusion des cations majeurs de l'eau de mer vers le sédiment, est reliée à l'intensité des réactions diagénétiques, et donc à l'intensité de la production en CID. Cette précipitation des carbonates authigéniques est par ailleurs confirmée par la modélisation avec PHREEQC, qui indique que la plupart des phases carbonatées contenant ces espèces [i.e. Aragonite (CaCO_3), Calcite (CaCO_3), Huntite ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), Magnésite (MgCO_3) et Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)]

sont en état de sursaturation dans les eaux interstitielles ($IS > 0$). La figure IV-4 présente les exemples (aux points 9 et 12) des modélisations obtenues. Une augmentation de l'indice de saturation (IS) de chacune des formes est constatée avec la profondeur, ce qui semble confirmer la précipitation progressive des carbonates de calcium et de magnésium. La forme Huntite présente l'augmentation la plus significative, passant d'un $IS < 0$ (donc sous-saturée) à un $IS > 0$ (donc sursaturée). Cette forme contenant 3 atomes de magnésium pour un atome de calcium, cela indiquerait que la consommation en magnésium pourrait être plus marquée que celle en calcium. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons simulé les profils obtenus et les zones de réaction grâce au logiciel PROFILE. Le résultat (avec l'exemple du point 12) est présenté à la figure IV-5 suivante. Le logiciel prévoit bien une seule zone de consommation sur toute la hauteur ($R_{net} = -5.26E^{-13}$ et $-1.04E^{-13}$ mol.cm⁻³.s⁻¹ au point 12, pour Mg et Ca respectivement). Le rapport des taux de consommation de Mg/Ca vaut ainsi 5 au point 12 est valide bien l'hypothèse d'une précipitation préférentielle d'espèces carbonatées plus riches en Mg qu'en Ca. Le même calcul au point 9 amène à la même conclusion avec un rapport des taux de consommation Mg/Ca égal à 5.9.

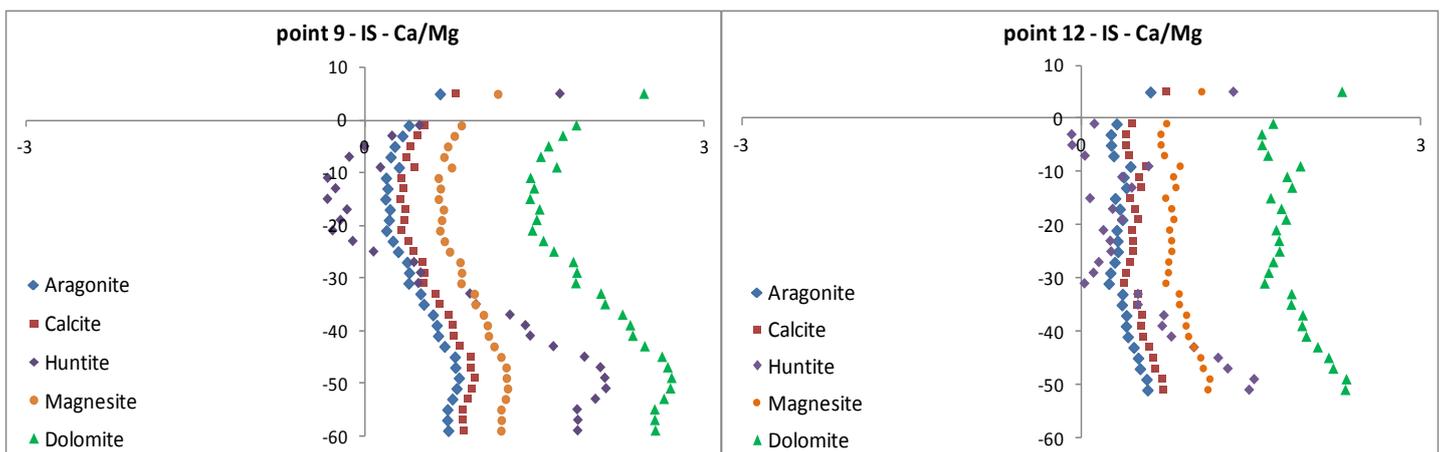


Figure IV-4 : Evolution des Indices de Saturation (IS) du Ca et du Mg aux points 9 et 12

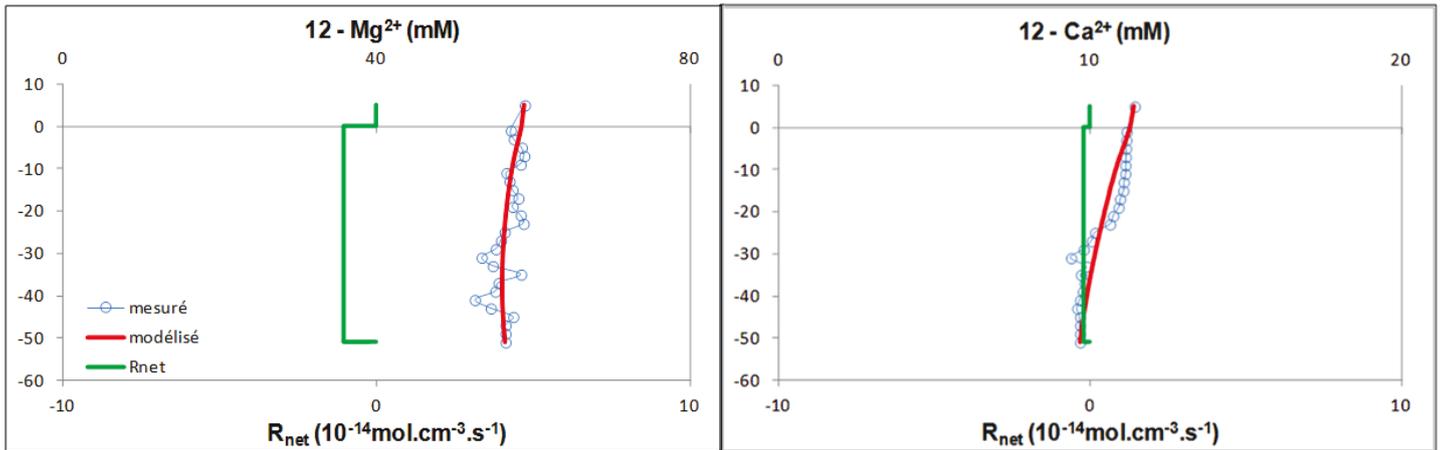


Figure IV-5 : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net} en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) du Mg et du Ca au point 12.

Concernant les points 15, 23 et 52, les profils obtenus pour Ca et Mg (cf. Figure IV-2C, D et E) présentent des variations qui engendrent des zones de production par modélisation PROFILE. Ces variations, si elles étaient effectives, pourraient être provoquées par la dissolution des carbonates contenus dans le sédiment (minéraux calcaires + squelettes des organismes) lors de la libération des composés acides consécutivement à la minéralisation de la MO (*Morse et al., 1992; Boudreau et Canfield, 1993*). Cependant le peu de variations de pH observé, ainsi que l'absence de zones sous-saturées visible par la modélisation des IS avec PHREEQC, semblent infirmer cette hypothèse. Nous concluons donc que ces productions ne sont pas réalistes et sont vraisemblablement liées à l'incertitude de la mesure par chromatographie ionique.

IV-4.1c. Manganèse et fer dissous

Conformément à la séquence théorique des oxydants utilisés par les bactéries pour la minéralisation de la MO, prévue par *Froelich et al. (1979)*, les oxy-hydroxydes de manganèse et de fer deviennent les accepteurs terminaux d'électrons privilégiés, une fois que l'oxygène et les nitrates dissous ont été consommés. Les profils obtenus dans la rade de Toulon pour l'ensemble des sites confirment clairement cette séquence. Les pics de Mn^{2+} et Fe^{2+} observés sous l'IES, seraient ainsi la résultante de la réduction de MnO_2 et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ selon les réactions R3 et R4 du tableau IV-2.

Pour Mn^{2+} , le pic observé sur chacun des profils se situe à 1cm de profondeur. Il faut préciser que d'autres réactions pourraient aussi expliquer cette réduction de MnO_2 , en particulier la réaction d'oxydation du NH_4^+ produit selon la réaction R16 ; la réaction d'oxydation de Fe^{2+} (produit par la réaction R4) qui aurait diffusé vers le haut et provoquerait la réaction R17, ou encore l'oxydation de H_2S (si présent, voir discussion paragraphe suivant) selon la réaction R18. D'après le modèle développé par *Wang et Van Cappellen (1996)*, la majorité du Fe^{2+} serait effectivement produit dans les eaux interstitielles durant la minéralisation de la MO par les bactéries (R4), tandis que la production de Mn^{2+} serait quant à elle plus provoquée par réaction chimique entre le Fe^{2+} produit et les oxydes de manganèse (R17). D'après ces auteurs, ce constat expliquerait aussi le décalage de la position des pics observés en Fe^{2+} et Mn^{2+} : le pic de Mn^{2+} au dessus du pic de Fe^{2+} , car résultant de la réaction chimique entre MnO_2 et Fe^{2+} qui auraient diffusé vers le haut. D'autres réactions peuvent également participer à la production de Fe^{2+} dans les eaux interstitielles, en particulier la réduction de $Fe(OH)_3$ par NH_4^+ (réaction R19) ou par H_2S (réaction R20).

En raison des gradients de concentrations provoqués, Mn^{2+} et Fe^{2+} produits dans l'eau interstitielle pourront alors migrer par diffusion vers le haut, mais également vers le bas. Vers le haut, ils précipiteront au contact soit de l'oxygène, soit des nitrates sous formes d'oxydes néoformés, selon les réactions R9 et R13 pour le manganèse, et R10 et R14 pour le fer (en plus de la réaction R17). Il est intéressant de noter que les résultats de l'extraction à l'ascorbate obtenus pour le point 12 (cf. IV-2.6), confirment cet enrichissement du sédiment de surface en oxydes de fer facilement réductibles, qui sont donc la somme des oxydes de fer authigéniques (ou néoformés) et des oxydes de fer amorphes apportés par sédimentation. Ces oxydes de fer pourront alors de nouveau servir d'oxydants pour les différentes réactions diagénétiques, provoquant ainsi un cycle de réduction-oxydation. Mn et Fe participeront plusieurs fois à ces cycles avant d'être immobilisés de façon permanente dans les couches plus profondes du sédiment (*Boudreau, 1999*). Il a ainsi été démontré que Mn pouvait être recyclé de cette façon jusqu'à 70 fois avant d'être finalement enfoui dans la colonne sédimentaire (*Dhakar & Burdige, 1996*). Vers le bas, le manganèse et le fer produits pourront précipiter sous forme de carbonates (R23, R24), ou sous forme de sulfures (R25, et MnS), provoquant leurs

disparitions des eaux interstitielles. Cependant les ions Fe^{2+} étant présents en plus grande quantité que les ions Mn^{2+} , et les sulfures de fer étant plus insolubles que les sulfures de manganèse ($\text{pK}_{\text{S}_{\text{Fe}}} > \text{pK}_{\text{S}_{\text{Mn}}}$), il y aura une précipitation préférentielle des FeS par rapport aux MnS (Burdige et al, 1993 ; Carman et Rahm, 1997). D'autre part, il a également été démontré, que la précipitation du Fe^{2+} avec les carbonates (sidérite FeCO_3) était rare en milieu marin car non-stable thermodynamiquement en présence de sulfures dissous, même si présents en faible quantité (Haese, 2006). Concernant la précipitation du manganèse, il a aussi été démontré que la précipitation directe de MnCO_3 (rhodochrosite) était rarement observée en milieu marin, au profit d'une co-précipitation avec les minéraux carbonatés (CaCO_3 par exemple) (Mucci, 1988 ; Jakobsen et Postma, 1989 ; Van Cappellen et Wang, 1996).

La figure IV-6 présente les modélisations PHREEQC des IS de Mn et de Fe obtenues au point 12, les autres points donnant des résultats similaires. Les hypothèses effectuées à propos de la précipitation directe du manganèse semblent se vérifier. Les IS obtenus indiquent qu'une précipitation des formes carbonatées (Rhodochrosite MnCO_3) ou sulfurées (Haurite MnS_2 et Alabandite MnS) ne sont pas favorisées, car largement sous-saturées dans les eaux interstitielles. Pour le fer, l'IS obtenu pour la sidérite (FeCO_3) valide l'hypothèse que la précipitation des formes carbonatées ne participe pas à la séquestration du fer. En effet les IS sont négatifs et diminuent avec la profondeur. La précipitation sous forme de sulfures (Mackinawite, Pyrrhotite, Troilite, et Pyrite) n'est pas non plus clairement identifiée par PHREEQC, bien que les IS augmentent avec la profondeur en se rapprochant de 0 (en particulier la pyrite), ils restent négatifs sur l'intégralité du profil, donc à priori toujours sous-saturés. Cependant, les résultats obtenus par l'attaque à HCl sur la fraction réactive des sédiments semblent confirmer la présence de sulfures de fer néoformés, en accord avec l'allure du profil du S_{total} dans le sédiment et des photos prises sur les Peepers (cf. Figures IV-9 et IV-10 paragraphe suivant). En effet, en considérant que l'attaque à l'ascorbate dissout principalement les oxy-hydroxydes de fer amorphes et facilement réductibles tels que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Koska et Luther III, 1994 ; Haese et al., 1998 ; Hyacinthe et van Cappellen, 2004) et que l'attaque à HCl dissout toutes les fractions réactives du sédiment (i.e. oxy-hydroxydes de Fe et de Mn + carbonates + MO labile + sulfures amorphes) (Warren and Haack, 2000 ; Di Toro et al., 1990 ; Snape et al, 2003) ; alors comme le fer dans le sédiment n'est pas connu pour être

lié aux carbonates ou à la MO labile, au profit des sulfures, par différence entre ces deux extractions nous pouvons estimer la fraction de sulfures de fer amorphes qui aurait précipité. Ainsi, d'après les résultats présentés au paragraphe IV-2.6, la part de fer précipité sous forme de sulfures de fer authigéniques représenterait entre 8 et 12% (pour les 16 premiers cm) du fer total contenu dans le sédiment. Logiquement, une inversion est par ailleurs observée entre la proportion précipitée sous forme d'oxy-hydroxydes (maximale entre 0 et -3 cm) et la part sous forme de sulfures (maximale à partir de -5 cm). Ceci validerait l'hypothèse, que le Fe^{2+} produit par les réactions diagénétiques qui diffuse vers le haut précipiterait en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (selon les réactions R10, R14, R17) et que le Fe^{2+} qui diffuse vers le bas précipiterait avec les sulfures (réaction R25 puis R26).

La dissolution de ces sulfures de fer néoformés (R27) pourrait par ailleurs expliquer l'apparition du second pic de fer observé sur les profils des points 9, 15 et 52. Cependant, il n'est pas non plus exclu que ces pics soient provoqués par une nouvelle réduction des oxydes de fer qui n'auraient pas réagi, en effet plusieurs études ont reporté leurs présences en milieu fortement anoxique, même en présence de forte quantité de sulfures ($>10\mu\text{M}$) (Canfield, 1989 ; Wersin et al., 1991 ; Widerlund et Ingri, 1995).

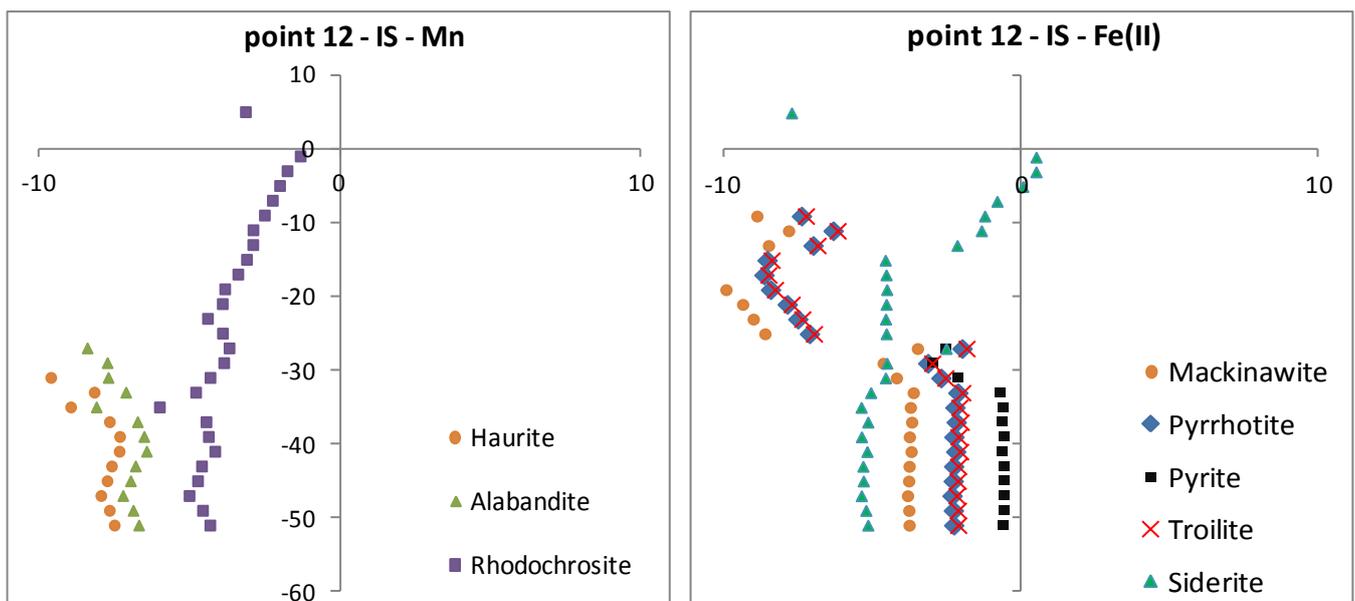


Figure IV-6 : Evolution des IS du Mn et du Fe au point 12.

Les résultats de la modélisation (PROFILE) des profils et des zones de réaction de Fe aux points 12 et 12bis sont présentés sur la figure IV-7 suivante. La comparaison des taux nets de production pour ces deux points (pondérés par la hauteur de la zone considérée pour permettre la comparaison soit le R_{net} en $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), montrent que malgré une teneur en Fe total identique, l'amplitude des réactions est différente. Ainsi, le point prélevé à l'été 2009 indique une production en Fe ($5.1\text{E}^{-14}\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), 2.5 fois supérieure à celle du point prélevé au printemps 2011 ($2.0\text{E}^{-14}\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Les résultats obtenus pour Mn ($R_{\text{net}} = 1.7\text{E}^{-15}$ et $9.6\text{E}^{-16}\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, respectivement aux points 12 et 12bis) amènent aux mêmes observations. Les différences observées entre ces deux dates de prélèvements sont parfaitement en accord avec la discussion effectuée sur l'intensité des réactions diagénétiques plus intenses en été qu'au printemps.

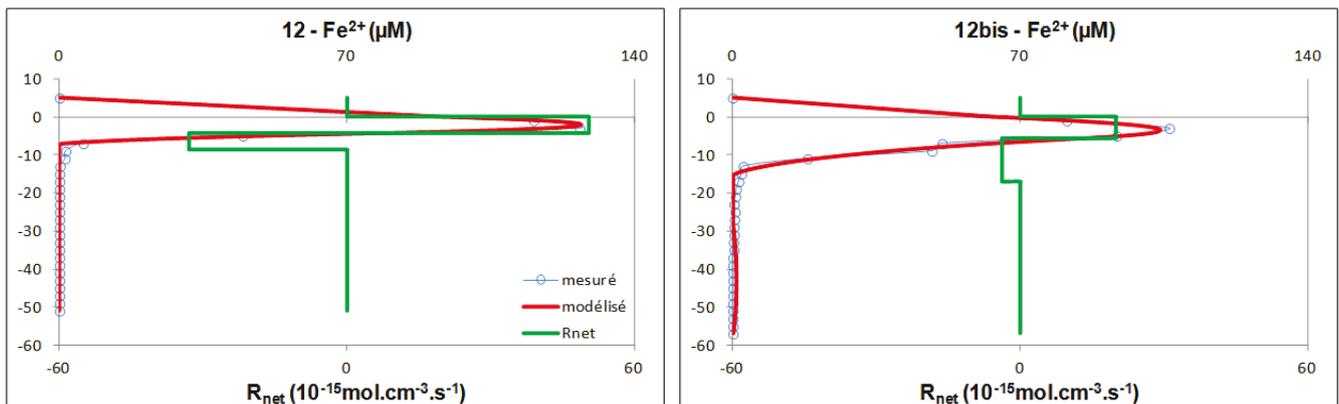


Figure IV-7 : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) du Fe aux points 12 et 12bis.

IV-4.1d. Spéciation du Soufre dissous

Concernant les sulfates, seuls les profils de concentrations obtenus aux points 12 et 12bis ont indiqué une consommation significative avec la profondeur (Figure IV-2B). Cela ne signifie pas pour autant qu'il n'y ait pas eu de consommation aux autres points (d'ailleurs également visible mais dans une moindre amplitude aux points 15 et 52, cf. Figure IV-2C et IV-2E). Cela suppose juste que la consommation, si elle n'est pas trop importante est probablement compensée par les apports diffusifs de sulfates de la colonne d'eau (riche en sulfates, en moyenne 31mM en Méditerranée) vers le sédiment (Mitterer, 2010). Les profils de sulfures dissous, obtenus par modélisation PHREEQC, révèlent une production conséquente uniquement pour les

points où la consommation de sulfates a été importante (*i.e.* aux points 12 et 12bis), cependant cette production (hauteur et amplitude) est imposée par la valeur du potentiel redox. Dans le but de visualiser cet effet, la production de sulfures en fonction de la valeur du potentiel redox (*i.e.* en diminuant de 10, 20 et 40 mV les valeurs de E_h mesurées) a été modélisée. Le résultat est présenté à la figure IV-8 avec l'exemple du point 12 (les autres modélisations pour les différents points amenant aux mêmes conclusions). De ce graphique, nous pouvons conclure que l'amplitude et la profondeur de la production des sulfures est parfaitement corrélée à la valeur d'entrée du potentiel redox : plus il est négatif plus la production est importante. D'autre part, plus la chute du potentiel est rapide sous l'IES, plus cette production commencera tôt. Nous observons qu'une diminution de seulement 10 mV entraîne une production près de 20 fois supérieure dans les eaux interstitielles. Ceci démontre l'importance de ce paramètre, et prouve, compte-tenu de l'incertitude associée à la mesure in-situ du potentiel redox, que les valeurs de concentration de sulfures obtenues par modélisation ne sont qu'indicatrices de l'intensité diagénétique, mais qu'elles ne peuvent en aucun cas être considérées comme exactes. De ce fait, nous considérerons que les sulfures dissous peuvent être présents dès l'apparition de conditions anoxiques et suffisamment réductrices, comme cela est constaté en milieux marins côtiers (ex : *Herta-Diaz et Morse, 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; Burton et al, 2006*), mais qu'ils sont, soit réoxydés en sulfates (selon les réactions R8, R12, R15, R20), soit précipités sous forme de sulfures métalliques (FeS, selon la réaction R25 puis R26). Cette seconde hypothèse apparaît être confirmée par la couleur très noire de nos sédiments qui est caractéristique de la présence de sulfures de fer (*Lapp et Balzer, 1993 ; Ferdelman et al., 1997*), et par la coloration du scotch collé au dos des Peepers (Figure IV-9). En effet, *Jezequel et al. (2007)* ont démontré qu'il suffisait de coller un scotch blanc sur le dos des Peepers avant leur introduction dans le sédiment pour visualiser qualitativement et quantitativement l'apparition de composés sulfurés dissous, qui suite à une analyse aux rayons X du scotch ont été identifiés comme étant des sulfures de fer précipités. Or, il se trouve que des Peepers ont été déployés 21 jours (du 17mars au 8 avril 2010) aux points 12 et 15 pendant le stage de M2 de Léo Démoulin (IFREMER/PROTEE). Les photos des Peepers obtenues révèlent clairement cette coloration, et valident la présence de sulfures de fer. A partir de ces

photos, une estimation de la profondeur où ils précipitent de façon conséquente peut être effectuée (*i.e.* vers 10 cm de profondeur). Leurs teneurs apparaissent plus homogènes et plus importantes au point 12 qu'au point 15. D'autre part, les profils de soufre total obtenus sur la fraction solide du sédiment semblent également confirmer ces observations (Figure IV-10). En effet, le soufre apporté par les sulfates contenus dans l'eau de mer (consécutivement à la lyophilisation) ne représentant au maximum que 1000 ppm, l'augmentation conséquente des teneurs en S_{total} observée pourrait être principalement expliquée par la précipitation des sulfures dissous, qui occasionne donc l'enrichissement du sédiment. Les résultats de l'extraction à HCl valident également cette théorie. Comme évoqué au paragraphe précédent, en considérant que par différence entre les deux types d'attaques sélectives, nous pouvons estimer la teneur en sulfures de fer amorphes qui auraient précipités, nous constatons bien une augmentation des sulfures de fer néoformés sous l'IES suivi d'une stabilisation vers 13cm de profondeur (cf. IV-2.6). Il est évident que les quantités estimées de sulfures de fer néoformés ne sont pas du même ordre de grandeur que l'augmentation observée dans le sédiment. Cependant l'attaque à HCl ne libérant que les sulfures de fer amorphes, la part de sulfures de fer bien cristallisés comme la pyrite (FeS_2) n'est pas évaluée.

Ces différentes observations confirmeraient la présence de sulfures dissous dans les eaux interstitielles quelques cm sous l'IES, ce qui permettrait de les considérer actifs vis-à-vis des diverses réactions auxquelles ils pourraient participer.

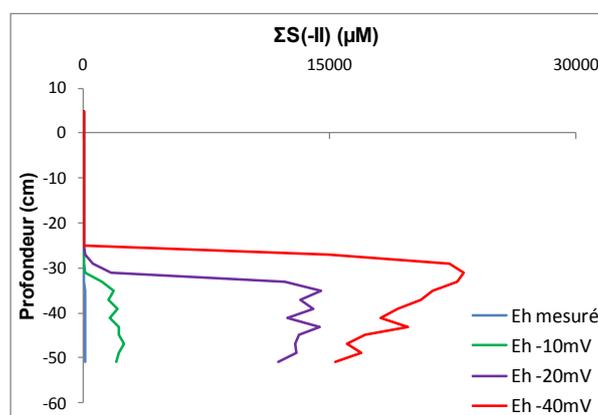


Figure IV-8 : Evolution (au point 12) de la concentration modélisée par PHREEQC des sulfures dissous ($\Sigma S(-II)$ en μM) en fonction de la valeur d'entrée du potentiel redox (Eh en mV/ENH).

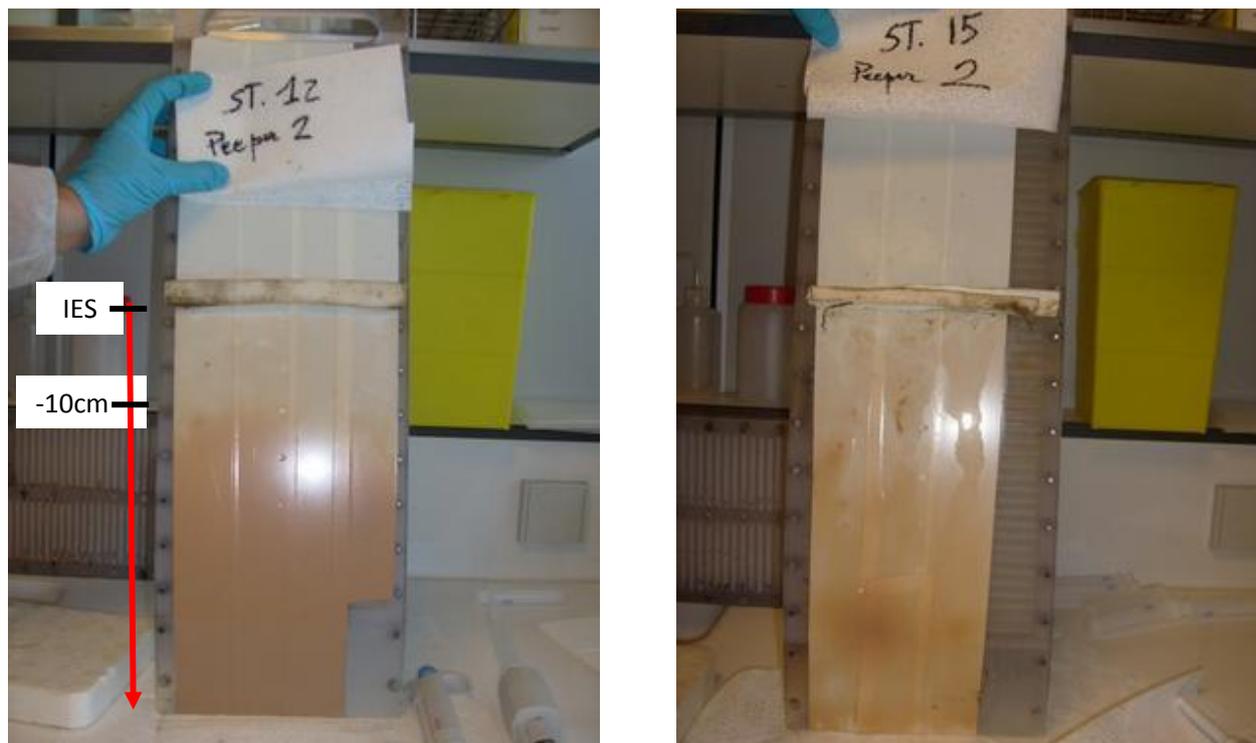


Figure IV-9 : Photos du scotch appliqué sur le dos des Peepers (déployés du 17 mars au 8 avril 2010) aux points 12 et 15. (D'après rapport de stage de M2 de Léo Démoulin, IFREMER/PROTEE; juillet 2010)

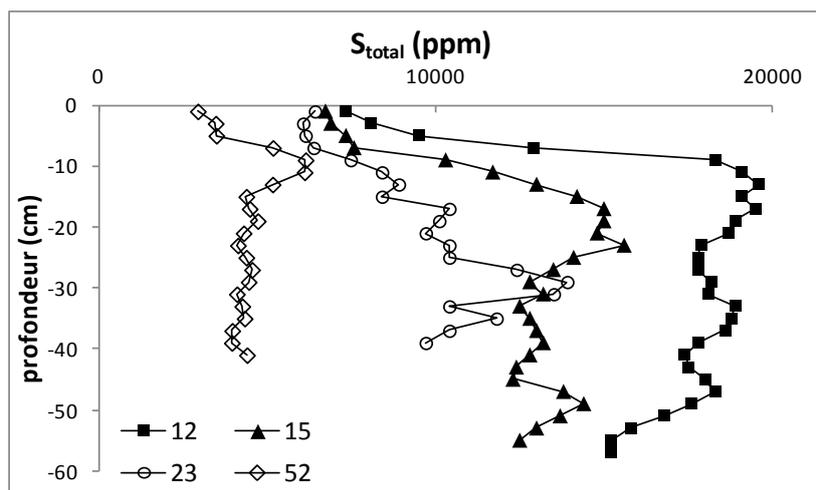


Figure IV-10 : Profils du S_{total} (en ppm) mesurés dans le sédiment aux points 12, 15, 23 et 52.

➤ Exploitation de la modélisation PROFILE

Les profils des concentrations en sulfates et en sulfures dissous (qui montrent des évolutions significatives) sont présentés à la figure IV-11 suivante. Les zones de consommation des sulfates observées aux points 12, 12bis, 15 et 52 sont attribuées à la réaction de réduction des sulfates pour la minéralisation de la MO par les bactéries (sulfato-réductrices), selon la réaction R5.

La modélisation de l'évolution des sulfates au point 12 (prélevé en été 2009) indique deux zones distinctes de réaction, une zone de production ($R_{\text{net}} = 3.0E^{-12} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) entre 0 et -17cm, et une zone de consommation ($R_{\text{net}} = -2.4E^{-12} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) entre -17 et -51cm de profondeur. La zone de production prévue par PROFILE n'est pas réaliste (car trop importante) et résulte uniquement d'un défaut du logiciel qui a du mal à modéliser une zone où les teneurs sont stables. La zone de consommation est prévue à partir de -17cm de profondeur. Cependant au regard des concentrations mesurées et modélisées, elle semble débuter plus tôt dans le sédiment, vers -10cm, en accord avec l'augmentation significative des teneurs en COD également à cette profondeur (cf. Figure IV-2B). Cette consommation des sulfates s'accompagne d'une production de sulfures dissous, qui diffusent vers le haut où ils sont consommés par l'une ou l'autre des réactions R8, R18, R20, R25 et R26. Notons cependant que d'après la littérature la réaction R8 n'est pas favorisée thermodynamiquement (*Luther and Ferdelman, 1993*) par rapport aux autres réactions mentionnées (*Lovley, 1991; Thamdrup et al., 1994*). En comparant les taux de consommation des sulfates avec celui de la production des sulfures (ramenés à la hauteur de la zone étudiée), la production de sulfures ($R_{\text{net}} = 3.99E^{-15} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) apparaît largement inférieure (≈ 18 fois) à la consommation des sulfates ($R_{\text{net}} = -7.01E^{-14} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Ce résultat même s'il conforte la discussion sur la consommation des sulfures dissous soit par oxydation (R18 et R20), mais principalement par précipitation avec le fer (R25 et R26), ne peut pas être validé, vu l'incertitude liée à la mesure du potentiel redox et à ses conséquences sur l'amplitude de la production de sulfures.

Les modélisations réalisées (aux points 12bis, 15 et 52) indiquent des zones de production de sulfates. Cependant ces productions n'apparaissent pas réalistes et ne sont probablement provoquées que par les incertitudes des mesures en chromatographie ionique. Par conséquent, les seules zones à prendre en

considération sont les zones de consommation. En comparant les taux net de consommation des sulfates entre les deux points 12, il apparait une nouvelle fois que l'intensité des réactions diagénétiques est plus importante en été qu'au printemps : en effet le rapport des R_{net} pondérés par la hauteur de la zone indique que le taux de consommation des sulfates est plus de 3 fois supérieur en été 2009 par rapport à avril 2011.

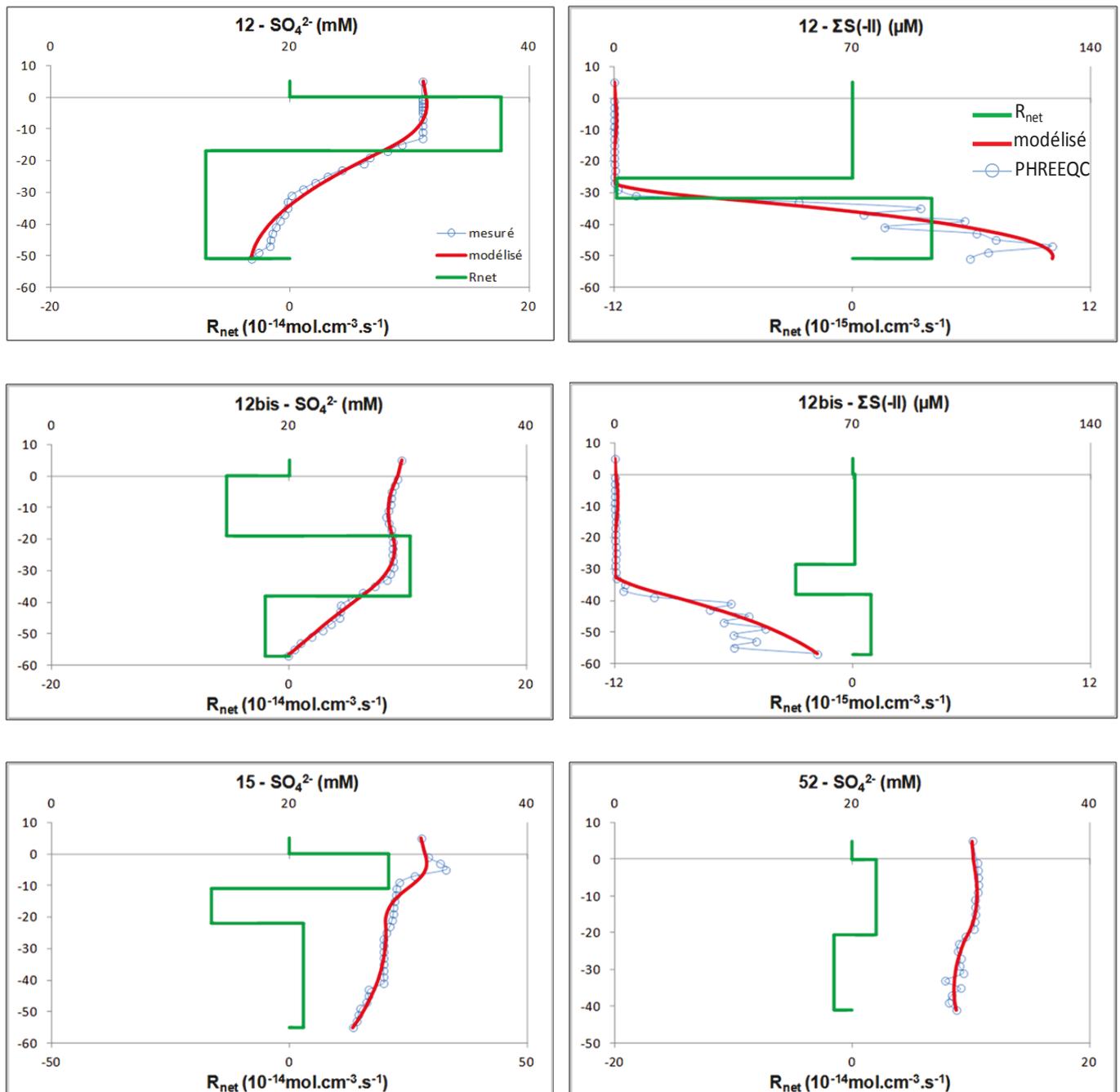


Figure IV-11 : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) des sulfates aux points 12, 12bis, 15 et 52 et des sulfures aux points 12 et 12bis.

◆ Cas du Baryum

Les profils de baryum observés dans les eaux interstitielles aux points 12 et 12bis (Figure IV-12) sont apparus fortement corrélés aux profils des sulfates ($R^2= 0.87$ et 0.94 respectivement). La production de Ba en ces points apparaît ainsi être proportionnelle à la consommation des sulfates. Le Ba dans les sédiments étant principalement associé aux argiles (donc non-réactif), à la MOP et aux oxydes métalliques (Mac Manus et al., 1998), il devrait produire dans les eaux interstitielles lors des diverses réactions diagénétiques, des profils similaires à ceux des autres nutriments (i.e. phosphate, ammonium, ou silice) (Froelich et al., 1979; Torres et al., 1996; Nahr and Bohrmann, 1999). Cependant la forte insolubilité de la baryte ($K_{sBaSO_4} = 1.08E^{-10}$ à $25^\circ C$) va contrôler les teneurs en Ba dissous dans les eaux interstitielles. En effet, si les teneurs en sulfates diminuent, alors la concentration du baryum à l'équilibre de précipitation en $BaSO_4$, augmentera. Ce comportement est confirmé par les profils observés aux points 12 et 12bis : le point 12 qui présente une consommation de sulfates plus importante qu'au point 12bis, présente également des teneurs en Ba dissous supérieures. Ceci est également confirmé par les calculs de spéciation PHREEQC qui montrent que l'IS de $BaSO_4$ est constant avec la profondeur et proche de 0, donc à l'équilibre entre la précipitation et la dissolution. Ces observations confirment que les concentrations en sulfates contrôlent les concentrations en Ba dissous, ce qui indique que le Ba dissous peut être un indicateur des processus de sulfato-réduction (et donc de la productivité diagénétique) dans les sédiments (Torres et al., 1996 ; Prakash Babu et al., 2002 ; Scholz et Neumann, 2007).

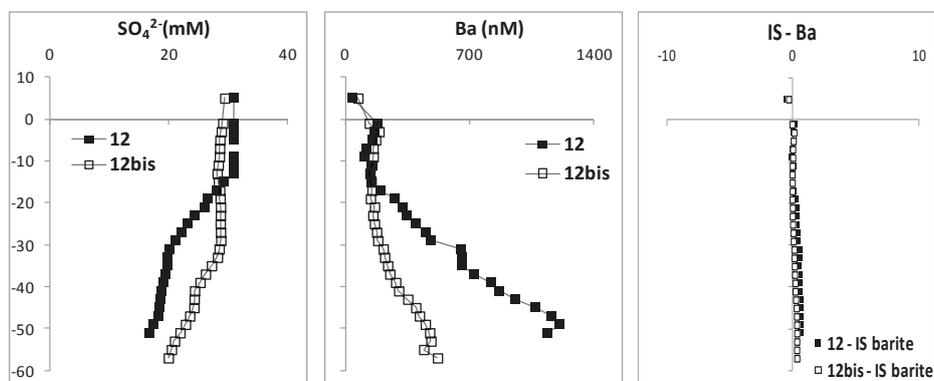


Figure IV-12 : Evolutions des teneurs en SO_4^{2-} , Ba et de l'IS de la baryte ($BaSO_4$) aux points 12 et 12bis.

IV-4.2 Conséquences des réactions diagénétiques sur les ETM

Les principales réactions diagénétiques qui se déroulent dans le sédiment ont été identifiées dans le paragraphe précédent et cela pour l'ensemble des sites étudiés sur la rade de Toulon. L'intensité de ces réactions semble contrôlée par la disponibilité de la MO biodégradable (conséquence du bloom phytoplanctonique), et par la teneur en oxydants facilement réductibles par les bactéries. L'ordre d'utilisation de ces divers oxydants (même si l'oxygène et les nitrates n'ont pas été dosés), apparaît respecter la séquence théorique prévue par *Froelich et al. (1979)*. Ainsi, suite à la solubilisation de la MOP, la réduction des oxy-hydroxydes de manganèse et de fer devient effective, suivie de celle des sulfates. Ces réactions successives, en libérant des espèces dissoutes dans les eaux interstitielles sont à l'origine de réactions secondaires et de précipitation, qui vont provoquer l'apparition (ou la disparition) de phases support. Ces différentes phases auront un rôle déterminant sur le comportement et le devenir des ETM dans le sédiment et à l'IES. En effet, leur suppression (ou leur création) pourra provoquer l'apparition de gradients de concentrations, responsables de flux diffusifs d'ETM.

Dans les paragraphes suivants, une attention sera portée sur le comportement des différents ETM qui ont pu être dosés dans les eaux interstitielles, par l'étude de leurs profils (allure et zones de réactions), de leurs spéciations et de leurs saturations vis-à-vis des principales phases minérales, pour essayer de comprendre quels sont les processus qui contrôlent, soit leurs piégeages dans le sédiment, soit leurs mises en solution, avec dans les deux cas un essai de quantification des différents flux occasionnés.

IV-4.2a. Arsenic

L'arsenic a été mesuré dans les eaux interstitielles de l'ensemble des points de prélèvement. Afin d'étudier son comportement avec la profondeur, les différents profils obtenus (mesurés et modélisés) et les différentes zones de réaction sont représentés figure IV-13. L'évolution de sa spéciation, et de ses indices de saturations, sont quant à eux, représentés figure IV-14.

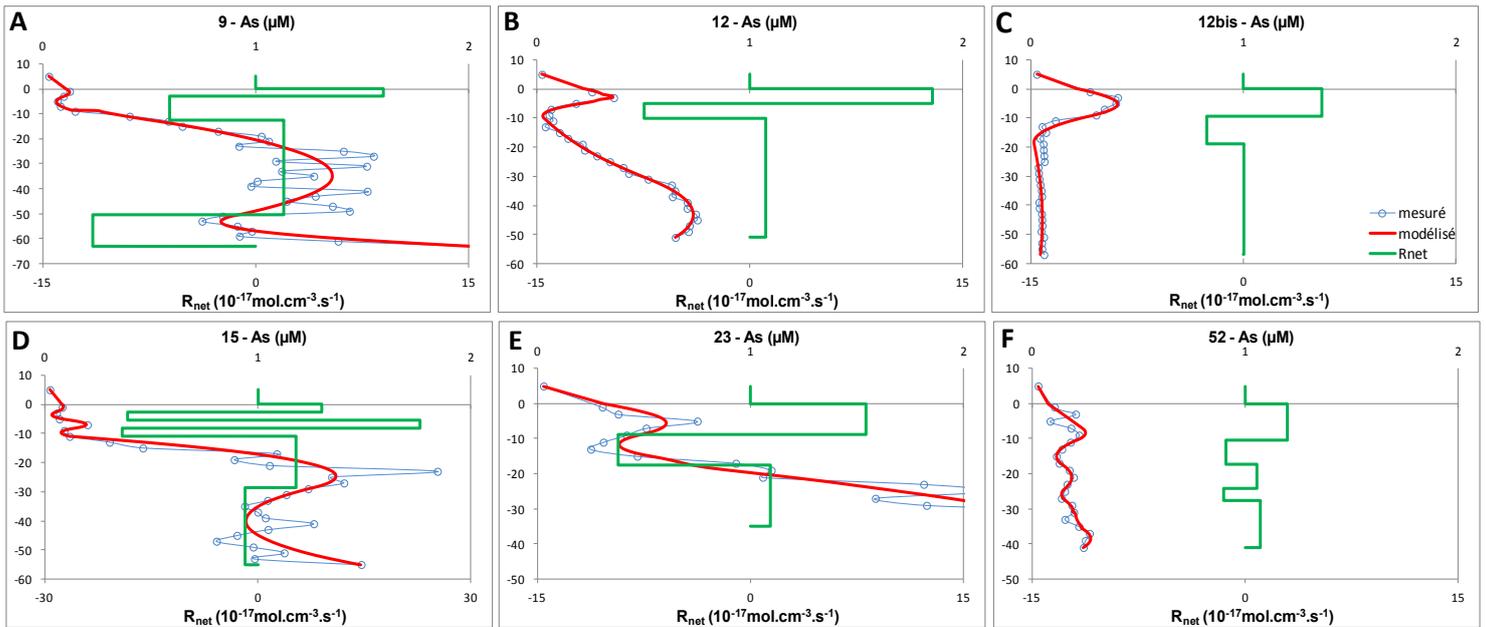


Figure IV-13 : Profils (mesuré et modélisé) et Zones de Réaction (R_{net}) obtenus pour As, aux points 9, 12, 12bis, 15, 23 et 52.

Les profils d'As observés (Figure IV-13 : A, B, C, D, E, F) présentent tous un ou deux pics de concentration dans les premiers centimètres sous l'IES, qui coïncident parfaitement avec le (ou les) pic(s) de Fe également observé sous l'IES. Ce comportement commun entre As et Fe^{2+} a déjà été reporté dans un grand nombre d'études (*Cullen et Reimer, 1989 ; Sullivan et Aller, 1996 ; Plant et al., 2003 ; Fabian et al., 2003 ; Chaillou et al., 2003 ; Wilkin et Ford, 2006 ; Couture et al., 2010a et 2010b*), et est attribuable à l'adsorption ou la co-précipitation de As sur les oxydes de fer. Ainsi, la dissolution des oxydes de fer en conditions réductrices (réaction R4 ; tableau IV-2), entraîne la suppression de cette phase support et provoque la libération dans les eaux interstitielles à la fois de Fe^{2+} , mais également des ETM qui y étaient associés (dont As en particulier). Les taux de production résultants (R_{net} du 1^{er} pic), calculés par modélisation PROFILE, sont compris entre 2.4 et $7.1E^{-16}$ $mol.cm^{-3}.s^{-1}$ (point 9 et point 23), soit un ordre de grandeur supérieur à ceux observés pour des lacs canadiens ($1.2 - 7.1E^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}$) par *Couture et al. (2010b)*, ou pour l'étang de Berre ($0.6 - 4.4E^{-17} mol.cm^{-3}.s^{-1}$) par *Rigaud (2011)*. D'autre part, contrairement à ce qui a été reporté par *Cullan et al. (1989) et Widerlung et Ingri*

(1995), les taux de production résultants n'apparaissent pas, pour la rade de Toulon, corrélés à la teneur en arsenic total dans le sédiment.

Les gradients de concentrations provoqués par cette production seront donc responsables d'un flux diffusif d'arsenic dissous vers le haut, mais également vers le bas. Dans les deux cas, As pourra suivre le même cycle que le fer : vers le haut, il sera de nouveau adsorbé lors de la précipitation de Fe^{2+} au contact de O_2 , NO_3^- ou MnO_2 (selon les réactions R10, R14, R17) ; vers le bas, il pourra être consommé, toujours par adsorption, lors de la réaction de précipitation du fer avec les sulfures dissous (réaction R25), mais également par précipitation directe des sulfures d'arsenic (ex : Réalgar et Orpiment) si la teneur en sulfures dissous est supérieure à celle de Fe^{2+} , et si la teneur en As est suffisamment élevée pour dépasser la solubilité de ces minéraux (*Huerta-Diaz and Morse, 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; Kneebone and Hering, 2000 ; Mucci et al., 2000 ; Farquhar et al., 2002 ; Bostick et al., 2004*).

Cependant, si les toutes modélisations obtenues (Figure IV-13) font effectivement état d'une zone de consommation consécutive au pic de production (R_{net} compris entre -1.0 et $-8.1\text{E}^{-16} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$), le comportement de l'arsenic dissous diffère ensuite avec la profondeur en fonction des points. Ainsi, si au point 12bis (Figure IV-13C), les teneurs restent constantes avec la profondeur consécutivement à sa consommation, attribuable comme nous venons de le voir, soit à l'adsorption sur FeS ou FeS_2 , soit à la précipitation directe de sulfures d'arsenic ; les autres points présentent quant à eux, une augmentation (d'amplitude variable) des teneurs en As avec la profondeur. Notons également que les IS des espèces minérales d'As restent toujours négatifs avec la profondeur (Figure 14 : A', B', C', D', E', F'), donc toujours sous-saturés, son adsorption, plutôt qu'une précipitation directe, semble privilégiée.

L'augmentation des teneurs en As dissous avec la profondeur est un phénomène rarement observé et par le fait, très peu détaillé dans la littérature (en partie car les différentes études ne portent pas sur des profondeurs suffisantes dans le sédiment). Néanmoins plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour tenter de l'expliquer.

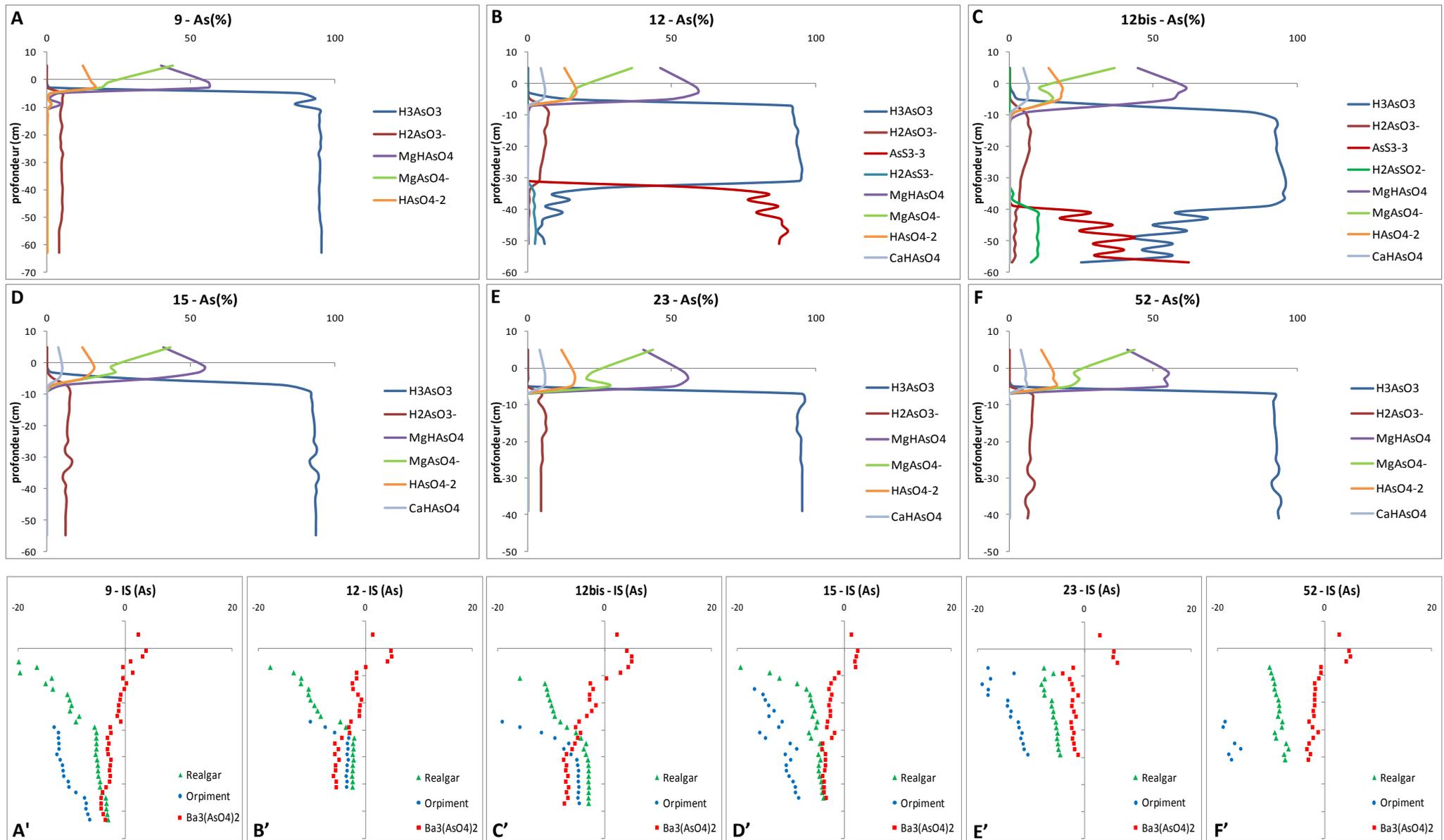


Figure IV-14 : Evolution de la spéciation et des Indices de Saturation (IS) de As pour les différents points étudiés.

L'étude de la spéciation de l'arsenic dissous avec la profondeur (Figure IV-14) révèle que la forme arséniate (As+V ; dans MgHAsO_4 , MgAsO_4^- , HAsO_4^{2-} et CaHAsO_4) est la forme majoritaire dans la colonne d'eau et à l'IES, tant que les conditions ne sont pas anoxiques. Les complexes avec Mg dominent logiquement la spéciation de As+V, en raison d'une part de la forte présence de Mg dans l'eau de mer (58.9 mM en méditerranée) et d'autre part de sa forte constante de complexation avec As+V (Couture et al., 2009). Puis, lorsque les conditions deviennent anoxiques la forme arséniate (As+V) est réduite en forme arsénite (As+III). Les modélisations obtenues révèlent que la spéciation d'As+III est dominée par l'oxoarsénite (H_3AsO_3) tant que les sulfures dissous sont absents, leurs apparitions provoquant le passage de la forme oxoarsénite à la forme thioarsénite, qui est elle-même largement dominée par AsS_3^{3-} . Logiquement seuls les points qui ont présenté une production de sulfures conséquente ($\Sigma\text{S-II} > 10\mu\text{M}$, points 12 et 12bis) présentent ces formes thioarsénites. Cette évolution de la spéciation de l'arsenic dissous, nous permet de formuler la première hypothèse pour justifier l'augmentation des teneurs avec la profondeur. En effet, plusieurs études ont démontré que pour la gamme de pH rencontrés dans les sédiments, la forme arsénite (+III) était beaucoup plus mobile (soluble) que la forme arséniate (+V) (Redman et al., 2002 ; Plant et al., 2003 ; Wilkin et Ford, 2006 ; Borch et al., 2010). Par conséquent, le passage des conditions oxiques aux conditions anoxiques, en provoquant la réduction d'As+V en As+III, augmente la mobilité de l'arsenic, qui voit donc ses concentrations dans les eaux interstitielles augmenter. D'autre part si la quantité des sulfures dissous demeure faible, l'arsenic dissous reste sous la forme oxoarsénite, et est maintenu en solution. Cette hypothèse justifierait les profils observés aux points 9, 15, 23 et 52 (Figure IV-13 : A, D, E, F). Cependant, elle ne peut être appliquée au point 12 (Figure 13B), qui a présenté une production non négligeable de sulfures dissous. Par conséquent, un autre phénomène doit intervenir en ce point pour expliquer la production et le maintien de l'arsenic dans les eaux interstitielles. La deuxième hypothèse pouvant expliquer ce constat serait donc la mise en solution de l'arsenic immobilisé dans le sédiment par complexation avec un ligand fort, comme la matière organique naturelle (MON). En effet, comme ce qui a été constaté par Redman et al. (2002), la MON pourrait potentiellement influencer la sorption de l'arsenic (III et V) par la formation de complexes forts, ce qui augmenterait sa mobilité. La minéralisation de la matière organique lors des

réactions diagénétiques, passe par une étape préalable de dissolution qui transforme la MO particulaire en MO dissoute. La MO ainsi libérée dans les eaux interstitielles pourrait donc complexer As, provoquant sa désorption vis-à-vis de ses phases supports (*i.e.* argiles, oxydes de fer, d'aluminium ou sulfures de fer), et son passage dans la phase dissoute. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par les profils de l'As dissous et du COD observés au point 12 qui présentent une bonne corrélation ($R^2=0.89$, fig.1B). La modélisation PHREEQC ne considérant pas les réactions de complexation entre les ETM et les ligands organiques dissous, ces formes ne peuvent pas apparaître dans la spéciation prévue pour l'arsenic. Néanmoins, nous suggérons que ces ligands organiques sont les principaux responsables de la production et du maintien en solution de l'arsenic observé au point 12, par la formation de complexes stables avec l'arsénite.

Pour résumer, les profils d'arsenic observés dans la rade de Toulon pourraient être interprétés par trois principaux mécanismes :

- Le passage des conditions oxiques aux conditions anoxiques, en provoquant la réduction de As+V en As+III, augmente la mobilité de l'arsenic, qui en l'absence de processus conséquents de sulfato-réduction (liés à la quantité ou la qualité du pool de MO disponible), est maintenu en solution. Ce cas est observé aux points 9, 15, 23 (et éventuellement au point 52) prélevés à l'automne 2009.
- Lorsque la production de sulfures est significative, l'arsenic produit est enlevé des eaux interstitielles, par co-précipitation ou adsorption sur FeS ou FeS₂. Ce cas est observé au point 12bis, prélevé au printemps 2011.
- Lorsque les processus de sulfato-réduction sont intenses et associés à une libération conséquente de MO dissoute, cette dernière pourrait complexer l'arsenic, entraînant une augmentation de sa concentration dans les EI. Ce cas est observé au point 12 prélevé en été 2009.

Il est également intéressant de comparer l'intensité de la production occasionnée par ces différents mécanismes (donc après le pic observé sous l'IES consécutivement à

la réduction des oxy-hydroxydes de fer). Ainsi, PROFILE prévoit un R_{net} (pondéré par la hauteur de la zone) équivalent à $0.5E^{-17}$ mol.cm⁻².s⁻¹ au point 12, pour un R_{net} compris entre 1.4 et $5.3E^{-17}$ mol.cm⁻².s⁻¹ (respectivement au point 23 et 15). Logiquement la production observée est plus importante en l'absence de processus conséquents de sulfato-réduction. Cette observation met en évidence la compétition qui s'opère au point 12 entre la consommation de l'arsenic dissous par réaction avec les sulfures et sa production par complexation avec les ligands organiques dissous. Compétition qui limite donc la production de l'arsenic dissous.

Pour conclure, nous avons comparé les teneurs en As dissous mesurées dans les sédiments de la rade de Toulon aux données de la littérature. Les valeurs maximales observées dépassent 4 µM (point 23), pour une valeur moyenne sur l'intégralité des points située à 0.64 µM. Ces valeurs apparaissent être dans la moyenne haute de ce qui est couramment observé dans les eaux interstitielles des sédiments, qui sont généralement comprises (min-max) entre 0.04 et 4 µM (*Sullivan et Aller, 1996, Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Plant et al, 2003 ; Chaillou et al., 2003 ; Fabian et al., 2003 ; Scholz et Neumann, 2007*). Ce constat pourra donc avoir des conséquences sur les flux d'arsenic en cas de perturbation du sédiment.

IV-4.2b. Chrome

Seul le point 12bis a présenté des teneurs en chrome (Cr) quantifiables. Le profil mesuré et modélisé, les zones de réaction et l'évolution de sa spéciation et de ses IS, sont présentés figure IV-15. Un pic de concentration (10.7 nM) est observé juste sous l'IES (difficilement modélisable par PROFILE car basé sur une seule valeur), qui coïncide exactement avec le pic observé de Mn²⁺ (Figure IV-2B), consécutivement à la réduction des oxydes de Mn. L'évolution des concentrations en Cr avec la profondeur présente ensuite des variations, puis une augmentation constante à partir de -30 cm. Ces variations semblent être gouvernées par l'évolution du COD, dont le profil apparaît bien corrélé au profil du Cr ($R^2=0.8$). Ainsi, conformément à ce qui est reporté dans la littérature, Cr dans le sédiment (sous la forme Cr³⁺) est principalement associé à la MOP et aux oxydes de manganèse (MnO₂), il est donc produit en solution lors de leurs réductions. Une fois dans la phase dissoute, il forme des complexes stables avec les ligands organiques dissous,

ce qui le maintient en solution (Algeo et Maynard, 2004 ; Scholz et Neumann, 2007 ; Beck et al., 2008). De plus Cr ne présentant pas d'affinité pour les sulfures (Huerta-Diaz et Morse, 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; O'Day et al., 2000), il est donc insensible à l'adsorption ou à la co-précipitation avec les sulfures de fer, ce qui favorise également à son maintien en solution.

Le pic de Cr observé sous l'IES pourra donc occasionner un flux diffusif dans les deux sens. Vers le bas, la concentration de Cr dissous sera gouvernée par la quantité de MOP solubilisée ; vers le haut, il pourra migrer vers la colonne d'eau et au contact de l'oxygène dissous être oxydé en Cr(VI) (sous la forme CrO_4^{2-} ou NaCrO_4^-). Cette oxydation de Cr au contact de l'eau de mer oxygène pourra occasionner un risque accru pour le biota, car sous ce degré d'oxydation, Cr est reconnu pour être beaucoup plus toxique, mobile et bioaccumulable (Martello et al., 2007 ; Magar et al., 2008).

Notons pour conclure que la modélisation PHREEQC (Figure IV-15) ne considérant pas les réactions de complexation avec la MOD, cette spéciation ne peut pas apparaître dans les eaux interstitielles. Néanmoins, nous suggérons qu'elle serait prépondérante.

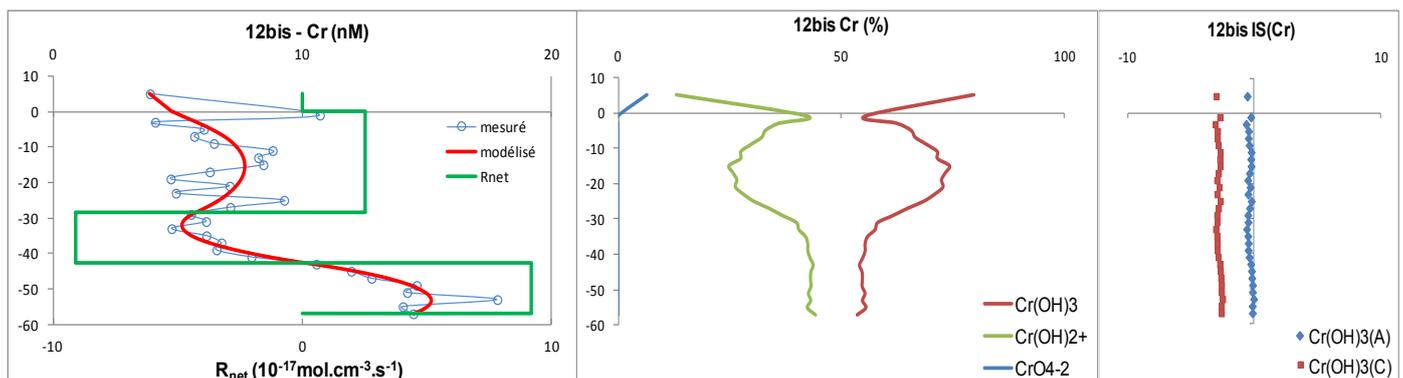


Figure IV-15 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS de Cr au point 12bis.

IV-4.2c. Cobalt

Les teneurs en Co ont pu être mesurées aux points 9, 12bis, 23 et 52 (Figure IV-2A, B, D et E). Les profils (modélisés et mesurés), les zones de réactions (R_{net}), l'évolution de la spéciation et les IS observés aux points 23 et 52, sont présentés sur la figure IV-16. Les profils de Co mesurés aux points 9 et 12bis ont révélé trop de variations pour permettre leurs simulations par PROFILE.

Comme pour Cr, un pic de concentration en Co dissous coïncidant avec le pic de Mn^{2+} a été observé sur l'ensemble des profils obtenus. Cette observation laisse donc présager une affinité de Co pour les oxydes de Mn présents dans le sédiment, leurs réductions (réactions R3, Tableau IV-2) provoquant donc sa mise en solution dans les eaux interstitielles. Cette affinité de Co pour MnO_2 a qui plus est, déjà été reporté dans la littérature (Kay et al., 2001 ; Audry et al., 2006 ; Scholz et Neumann, 2007 ; Canavan et al., 2007 ; Tankere-Muller et al., 2007). Co produit diffusera vers le haut, où il sera éliminé par adsorption ou co-précipitation avec MnO_2 . Vers le bas, il diffusera également et sera à nouveau consommé. Cependant plusieurs cas de figures apparaissent : soit Co est éliminé progressivement sur tout le profil, comme observé au point 9 (Figure IV-2A), soit cette consommation sera suivie par une nouvelle production. La profondeur où débute cette nouvelle production varie également selon les points. Ainsi, elle commence à partir de 30 cm au point 12bis et 52 (Figure IV-2B et E), alors qu'elle existe dès 10 cm au point 23 (Figure IV-2D). Ces différences de comportements pourraient être expliquées par l'affinité de Co pour les sulfures (Huerta-Diaz and Morse, 1992 ; Huerta-Diaz et al., 1997 ; Morse et Luther III, 1999). En effet, l'analyse de la spéciation de Co (Figure IV-16) révèle que la forme majoritaire dans les eaux interstitielles est tout d'abord la forme libre Co^{2+} , qui est progressivement remplacée avec la profondeur par la forme CoS (la même observation est faite pour les points 9 et 12bis). Les IS obtenus pour les sulfures de cobalt (Figure IV-16A et B) indiquent qu'ils sont soit insaturés sur tout le profil ($IS < 0$), soit à l'équilibre entre la précipitation et la dissolution ($IS (CoS_{(B)})$ proches de 0). Par conséquent, il est probable que l'évolution des teneurs en sulfures dissous contrôle le comportement du Co dissous. La forme libre Co^{2+} diffuse vers le bas, où elle est réadsorbée sur la phase particulaire (e.g. sulfures de fer), provoquant la diminution des teneurs en Co dissous dans les eaux interstitielles. L'apparition des sulfures

dissous va complexer Co sous la forme CoS et provoquer l'augmentation des teneurs en Co dans la phase dissoute. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le CoS est reconnu pour être relativement soluble (*Tankere-Muller et al., 2007*), et car la constante de complexation du Co avec les sulfures dissous est très forte ($K_{\text{CoS}} = 10^{21.88}$ d'après *Balistreri (1992)*). Par conséquent, l'augmentation des teneurs en sulfures dissous avec la profondeur va provoquer la complexation d'une quantité de plus en plus importante de Co, à partir du réservoir de Co adsorbé dans le sédiment, et conduire à l'augmentation des teneurs en Co dissous dans les eaux interstitielles. Ce Co nouvellement produit restera en solution jusqu'à ce que la limite de solubilité de $\text{CoS}_{(\beta)}$ soit dépassée (ce qui n'est pas le cas sur nos profils). L'hypothèse formulée pour expliquer l'augmentation des teneurs en Co dissous semble par ailleurs confirmée par la profondeur où débute cette augmentation (*i.e.* -30 cm au point 12bis), qui coïncide avec la zone de production conséquente des sulfures.

Pour conclure, nous pouvons remarquer que les teneurs en Co mesurées dans les eaux interstitielles des sédiments de la rade de Toulon sont faibles, avec une valeur maximale mesurée proche de 15 nM, quand certaines études atteignent jusqu'à 80 nM pour des teneurs en Co total équivalentes (*Canavan et al, 2007*).

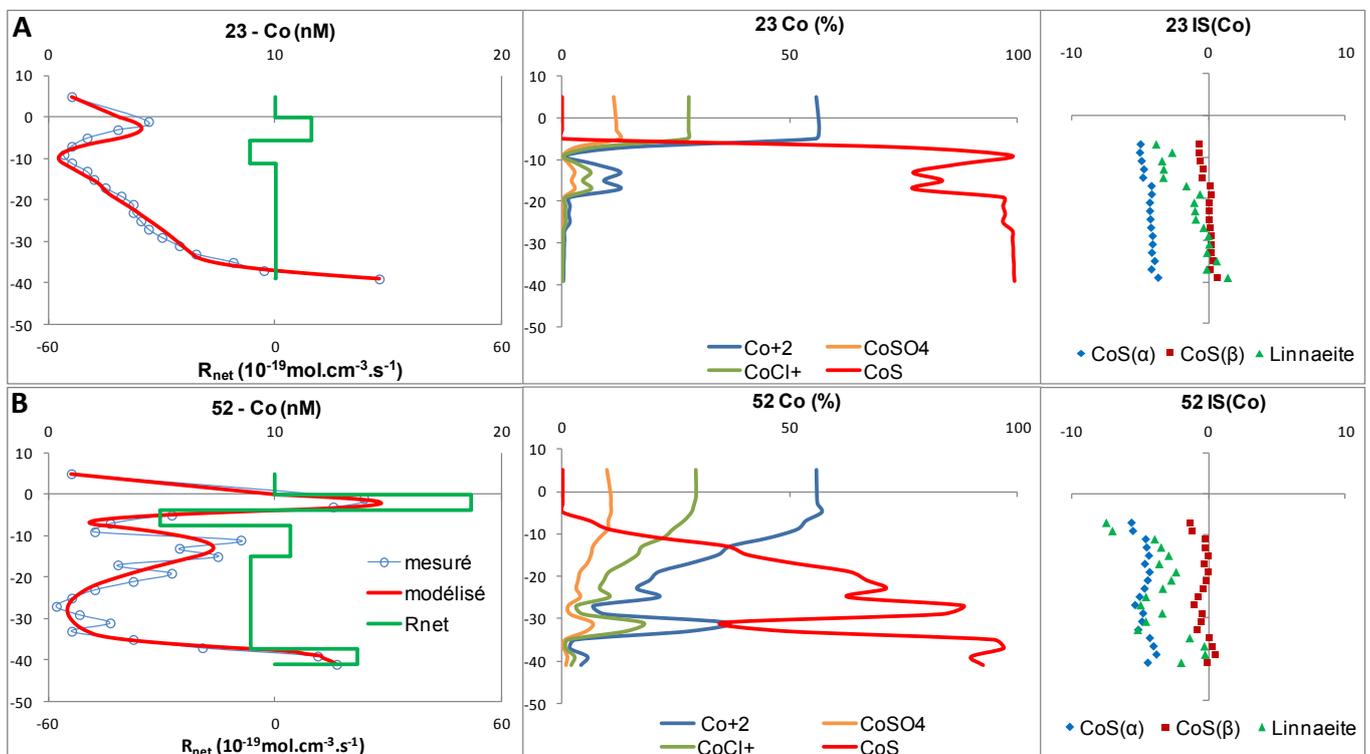


Figure IV-16 (A et B) : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Co aux points 23 et 52.

IV-4.2d. Cuivre

Le cuivre a pu être dosé dans les eaux interstitielles des carottes 9, 12bis et 52 (Figure IV-2A, B et E). Les profils (modélisés et mesurés), les zones de réactions, et l'évolution de sa spéciation et de ses IS, sont représentés figure IV-17, avec les exemples des points 9 et 52. Le profil mesuré au point 12bis a révélé trop de variations pour permettre sa modélisation par PROFILE. La modélisation PHREEQC a néanmoins indiqué une spéciation et des IS similaires à ceux observés au point 9.

L'évolution des teneurs en Cu avec la profondeur fait apparaître un (ou 2) pic principal de concentration sous l'IES, puis une diminution avec la profondeur. La position de ces pics semble coïncider avec les pics observés de Mn^{2+} et/ou de Fe^{2+} ; cependant l'observation attentive des profondeurs révèle un léger décalage vertical. Il a été démontré que Cu arrive à la surface des sédiments principalement associé à la MOP biodégradable (*Morel et Price, 2003*) et qu'il est donc relargué dans les eaux interstitielles consécutivement à sa dégradation. Cette dégradation étant maximale dans la zone oxiqne des sédiments (*i.e.* au niveau de l'IES), par voie de conséquence c'est également dans cette zone que la production maximale de Cu dissous est observée (*Blasco et al., 2000 ; Teasdale et al., 2003 ; Audry et al., 2006 ; Tankere-Muller et al., 2007 ; Scholz et Neumann, 2007*). Cette association de Cu avec la MOP explique le décalage observé par rapport aux pics de Mn^{2+} et Fe^{2+} , et justifie les profils obtenus sur nos points. Ainsi, Cu produit sous l'IES (R_{net} compris entre 1 et $5E^{-17}$ mol.cm⁻³.s⁻¹) diffusera vers le haut, occasionnant ainsi l'enrichissement de la colonne d'eau ; et vers le bas où il sera progressivement consommé, provoquant son élimination des eaux interstitielles. Cette consommation est attribuable soit à la précipitation directe des sulfures de Cu, soit à l'adsorption ou à la co-précipitation avec les sulfures de Fe (*Huerta-Diaz et al., 1992 et 1997 ; Whiteley et Pearce, 2003 ; Alvarez-Iglesias et Rubio, 2008*). La spéciation modélisée par PHREEQC (Figure IV-17) prévoit qu'en l'absence de sulfures dissous, Cu est complexé par les chlorures (très abondants en milieu marin), puis qu'ils dominent sa spéciation dès leurs apparitions (sous forme de CuS^-). L'apparition des sulfures favorise également la précipitation des espèces minérales de Cu (*i.e.* Anilite, Blaubleil, Chalcocite, Chalcopyrite et Covellite), dont les IS deviennent tous sursaturés avec la profondeur (fig.15). Ces résultats confirmeraient que Cu est

éliminé des eaux interstitielles par précipitation directe des sulfures de cuivre (pouvant également contenir du fer comme dans la chalcopyrrite), plutôt que par adsorption sur FeS. Cette observation a par ailleurs été validée par les travaux de *Morse et Luher III (1999)*, qui ont démontré que le cuivre avait une cinétique de précipitation avec les sulfures dissous plus rapide que celle du fer (liée à la cinétique de remplacement de H_2O par les sulfures dissous dans la sphère de coordination du métal considéré).

Comparativement aux teneurs totales contenues dans le sédiment, les teneurs en Cu dissous mesurées dans nos eaux interstitielles sont faibles (maximum 45 nM au point 52). Le coefficient de partage calculé (sur les différents profils) indique clairement que Cu est fortement immobilisé dans le sédiment et qu'il n'est que faiblement remobilisé dans les eaux interstitielles ($\text{Log } K_d > 5$). Ces valeurs apparaissent également faibles par rapport à d'autres environnements contaminés, qui reportent des teneurs en Cu dissous pouvant atteindre jusqu'à 15 μM (*Blasco et al., 2000*).

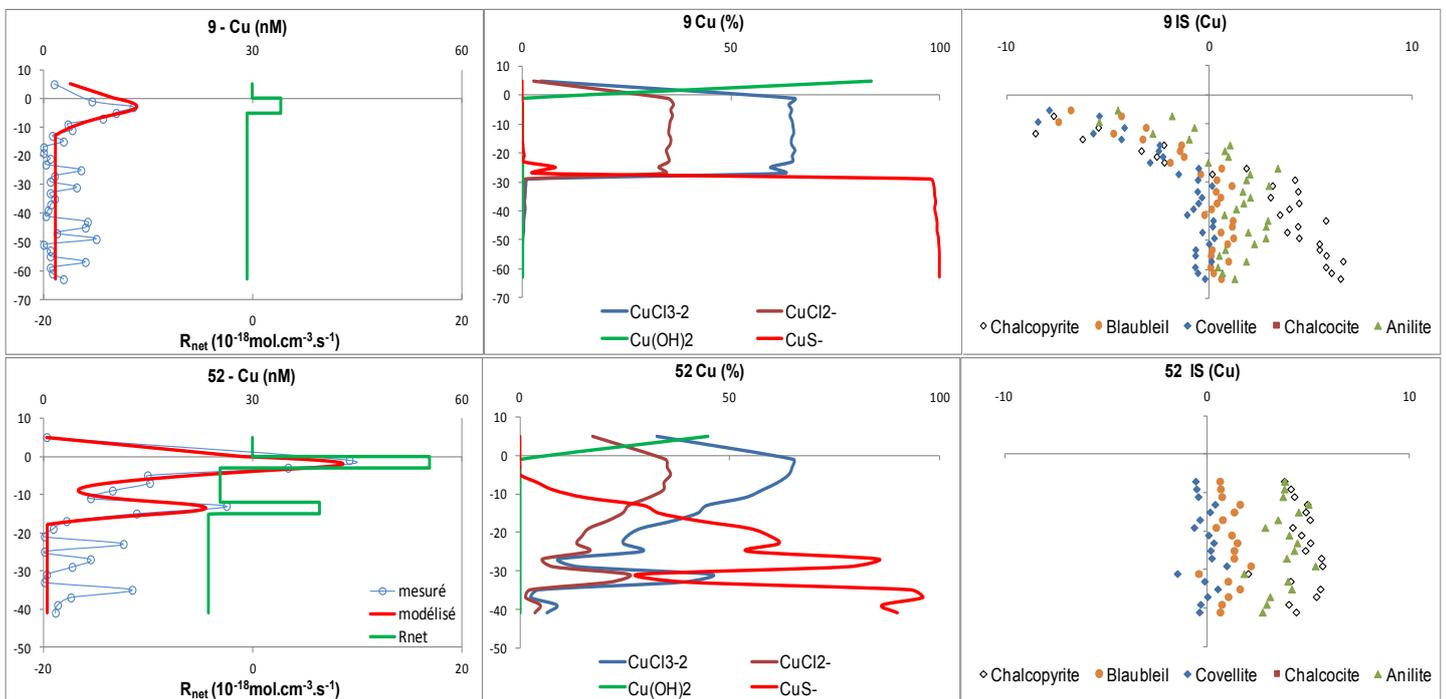


Figure IV-17 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Cu aux points 9 et 52.

IV-4.2e. Nickel

Plusieurs auteurs ont constaté une bonne corrélation entre les profils dissous de Co et de Ni, concluant donc que ces deux éléments étaient associés à la même phase porteuse, *i.e.* les oxydes de manganèse (*Kay et al., 2001; Zhang et al., 2002; Audry et al., 2006; Canavan et al., 2007*). Dans notre cas, même si certaines similitudes apparaissent sur le bas des profils ($R^2 = 0.7$), la position des pics sous l'IES diffèrent. En effet, si les pics de Co coïncident effectivement avec la zone de réduction des oxydes de Mn (cf. paragraphe Co), les pics (lorsqu'ils sont observés) de Ni se situent en dessous. Ces pics ne coïncident pas non plus avec les pics de Fe^{2+} , ce qui exclue également les oxydes de fer comme possible phase porteuse. D'autre part contrairement à Cu, qui a présenté des pics nets dans la zone de dégradation active de la MOP (*i.e.* juste sous l'IES), les pics de Ni ne correspondent pas. Par conséquent, il est difficile de distinguer quelle est la phase porteuse principale du Ni dans nos sédiments. Ni est probablement réparti entre les différents oxy-hydroxydes de fer et de manganèse et sur la MOP. Néanmoins, l'allure de la spéciation modélisée pour les points 12bis, 23 et 52 (Figure IV-18) permet de faire certaines hypothèses expliquant les variations constatées. Ainsi, le Ni libéré dans les eaux interstitielles sous l'IES est complexé par les carbonates sous la forme $NiCO_3$, ce qui le maintient en solution au regard de l'évolution de l'IS de $NiCO_3$ qui est toujours largement sous-saturé ($-12 < IS < -7$). Le Ni complexé diffuse vers le bas, où il pourra, du fait de sa bonne affinité pour les sulfures, soit précipiter directement sous forme de NiS (millérite), soit être adsorbé sur FeS puis incorporé dans FeS_2 (*Huerta-Diaz et Morse, 1992; Huerta-Diaz et al., 1997; Morse et Luther, 1999; Canavan et al., 2007*). L'absence de corrélation entre les profils dissous de Ni et de Fe, laisse présager que la co-précipitation de Ni avec les sulfures de fer, n'est pas effective (*Audry et al., 2006*). D'autre part, la cinétique de précipitation de Ni avec les sulfures étant moins rapide comparativement à la cinétique de précipitation de FeS, la précipitation directe des sulfures de Ni ne s'opèrera que lorsque la totalité du Fe^{2+} aura précipité (*Morse et Luther III, 1999*). Par conséquent en présence de Fe^{2+} , Ni pourra d'abord être adsorbé sur FeS, pour être éventuellement intégré dans la pyrite, puis quand tout le Fe^{2+} aura précipité, il pourra, si les teneurs l'autorisent, précipiter à son tour en NiS. Les hypothèses formulées pour la production de Co dissous en profondeur peuvent probablement être appliquées aux profils de Ni observés.

En effet, la constante de complexation entre Ni et les sulfures dissous est également très forte ($K_{NiS}=10^{20.99}$ d'après *Balistreri (1992)*), ce qui pourrait justifier la remise en solution du Ni adsorbé ou précipité dans le sédiment, consécutivement à l'augmentation conséquente des sulfures dissous (à partir de 10 cm au point 23 et 30 cm au point 52). Le Ni ainsi libéré est maintenu en solution tant que l'équilibre de solubilité n'est pas dépassé. Les IS calculés de la millérite NiS (Figure IV-18) semblent d'ailleurs confirmés cette hypothèse, car proches de la précipitation (IS tend vers 0) dès l'apparition conséquente des sulfures.

Pour conclure, les valeurs de Ni dissous mesurées (<80 nM), apparaissent situées dans la même gamme que celle couramment reportée dans la littérature (*Audry et al., 2006 ; Tankere-Muller et al., 2007 ; Canavan et al., 2007*).

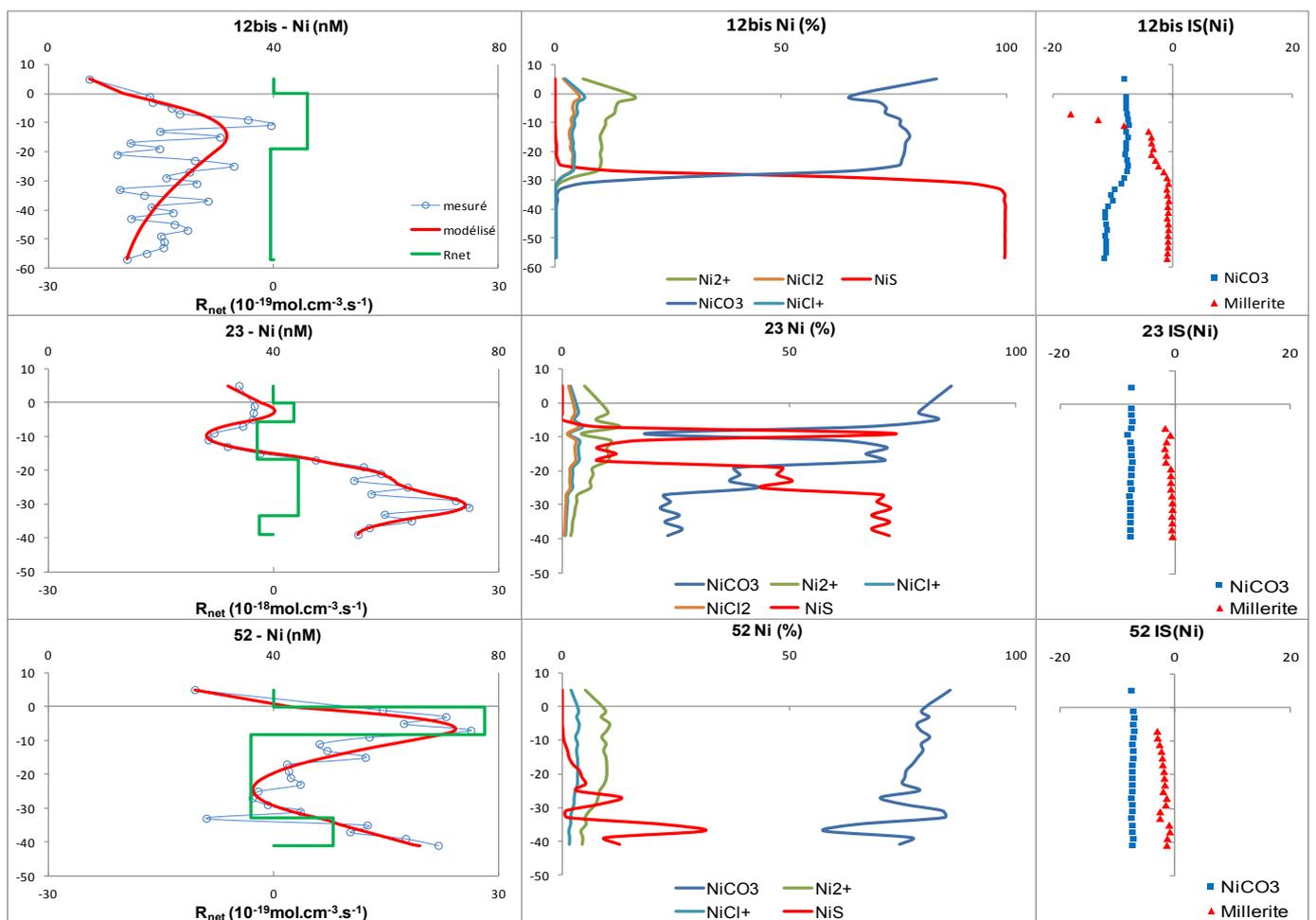


Figure IV-18 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Ni au point 12bis.

IV-4.2f. Plomb

La modélisation des profils et des zones de réaction, ainsi que l'évolution avec la profondeur de la spéciation et des IS des principales phases minérales du plomb aux points 9 et 52 sont présentées dans la figure IV-19 (A et B).

Les profils du plomb obtenus aux points 9 et 52, présentent 1 et 2 pics sous l'IES, puis une diminution constante avec la profondeur. D'après la littérature, la mise en solution de Pb dans les eaux interstitielles des sédiments marins pourrait être provoquée par la dissolution de la MOP biodégradable et/ou par la réduction des oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (*Widerlung et al., 2002 ; Canavan et al., 2007*). Les résultats obtenus aux points 9 et 52 semblent plutôt privilégier la réduction des hydroxydes de fer comme source principale de Pb dissous. En effet, les pics de concentration observés se situent plus en profondeur que les pics de COD et de Mn^{2+} , alors qu'ils coïncident avec les pics de Fe^{2+} . L'affinité de Pb pour cette phase porteuse a qui plus est, déjà été reportée dans les sédiments de plusieurs autres environnements aquatiques (*Gallon et al., 2004 ; Santos-Echeandia et al., 2009*). La réduction de $Fe(OH)_3$ libère donc dans les eaux interstitielles à la fois Fe^{2+} et Pb^{2+} ($R_{net} = 7.9E^{-18}$ et $3.9E^{-17}$ mol.cm⁻³.s⁻¹ pour le point 9 et 52 (1^{er} pic)). Les résultats de la modélisation PHREEQC (Figure IV-19 A et B) indiquent que le Pb^{2+} produit est tout d'abord complexé majoritairement par les carbonates, ce qui le maintient en solution au regard des IS calculés pour la Cérusite ($PbCO_3$) qui sont tous largement sous-saturés. Puis l'apparition des sulfures dissous modifie sa spéciation et provoque sa précipitation directe sous forme de Galène (PbS), dont les IS deviennent positifs avec la profondeur. La cinétique de précipitation de PbS étant plus rapide que celle de FeS , elle justifie cette précipitation préférentielle du plomb avec les sulfures, plutôt que son adsorption ou co-précipitation avec les sulfures de fer (*Huerta-Diaz et Morse, 1992 ; Morse et Luther III, 1999 ; Canavan et al, 2007 ; Alvarez-Iglesias et Rubio, 2008 ; Ye et al., 2011*). Cette précipitation de PbS est confirmée par PROFILE qui prévoit bien une zone de consommation consécutivement au pic de production ($R_{net} = -3.1E^{-18}$ et $-2.8E^{-17}$ mol.cm⁻³.s⁻¹ pour le point 9 et 52 (1^{er} pic)) et qui provoque l'élimination progressive du Pb^{2+} des eaux interstitielles. L'apparition du deuxième pic de Pb plus en profondeur au point 52 ($R_{net} = 2.19E^{-17}$ mol.cm⁻³.s⁻¹), qui correspond également à une zone de production de Fe

dissous, pourrait être provoquée par une nouvelle dissolution d'oxydes de fer présents plus en profondeur dans le sédiment, comme ce qui a été reporté par plusieurs auteurs qui ont constaté leurs présences toujours effectives dans des sédiments anoxiques et riches en sulfures (*Canfield, 1989 ; Wersin et al., 1991 ; Winderlund et Ingri, 1995*).

En conclusion, nous pouvons constater que les teneurs en plomb dissous sont faibles en comparaison des teneurs contenues dans le sédiment. Les coefficients de partage calculés sont plus ou moins constants avec la profondeur ($\log K_d \approx 5$) et révèlent que le plomb est fortement immobilisé dans le sédiment et qu'il est peu remobilisé par les réactions diagénétiques. Les teneurs mesurées au point 9 (jusqu'à 5 nM) apparaissent être du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature, contrairement au point 52 qui présente des teneurs en Pb dissous assez fortes (jusqu'à 30 nM) (*Gallon et al., 2004 ; Canavan et al, 2007 ; Santos-Echeandia et al., 2009*).

Notons également, que cette faible remobilisation du Pb contenu dans le sédiment justifie l'utilisation de ^{210}Pb comme élément de datation.

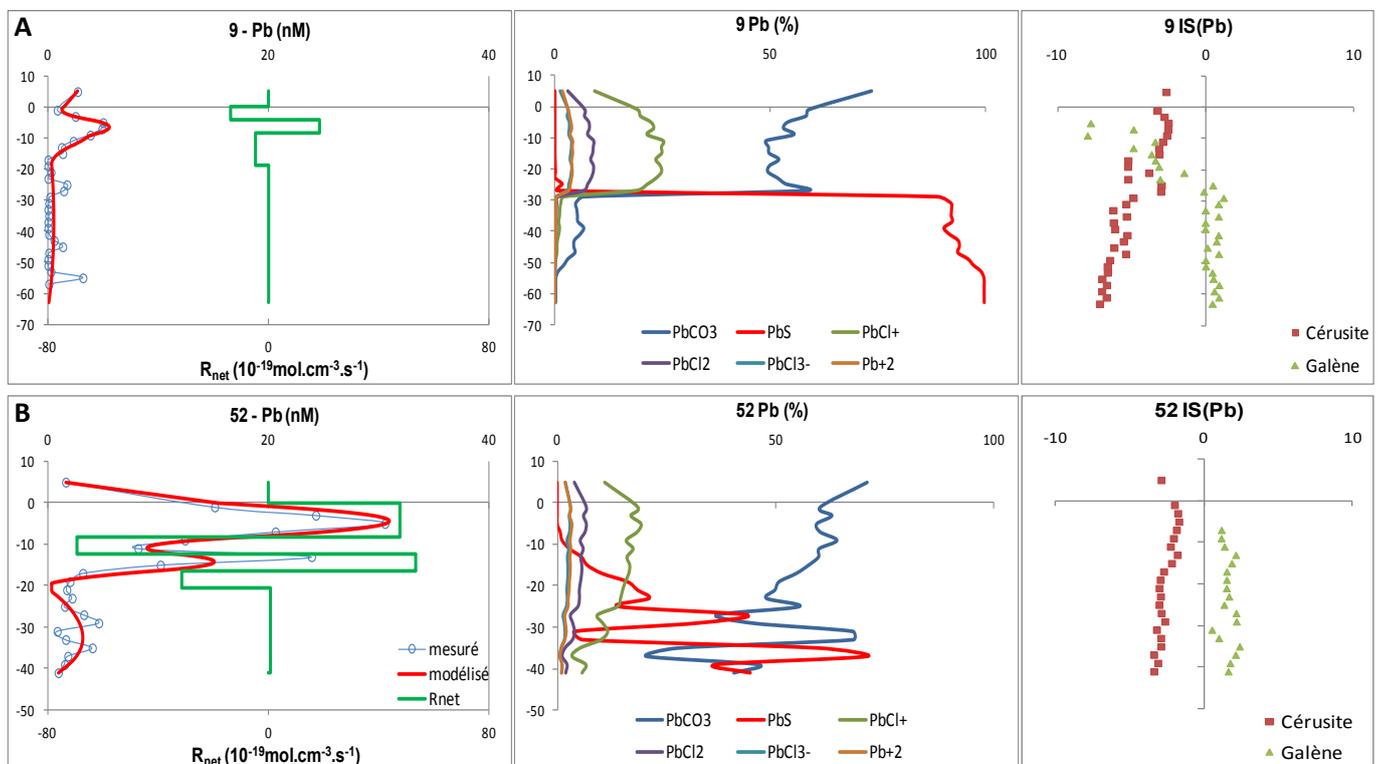


Figure IV-19 : Profils (mesuré et modélisé), Zones de Réaction (R_{net}) et évolution de la spéciation et des IS pour le Pb aux points 9 et 52.

◆ Remarque sur le mercure (et le méthylmercure) dissous

Les analyses des teneurs en mercure et méthylmercure contenues dans nos échantillons n'ont pas pu être effectuées en raison de l'utilisation d'un flaconnage non adapté. Néanmoins les résultats obtenus à partir de Peepers déployés pendant 3 semaines (17 mars au 8 avril 2010) aux points 12 et 15, durant le stage de Léo Demoulin (IFREMER/PROTEE) nous permettent de discuter brièvement de leurs comportements.

Ainsi, le mercure dissous a révélé un pic de concentration (maximum = 25 ng.L⁻¹) dans la zone de minéralisation active de la MO (*i.e.* dans les 10 premiers centimètres sous IES), puis une diminution constante avec la profondeur. Si l'intensité du pic observée en Hg dissous est apparue liée à la teneur en mercure total dans le sédiment (car les pics coïncident), la comparaison des teneurs dissoutes et des teneurs totales a démontré la très faible remobilisation de Hg. Le coefficient de partage calculé a indiqué des teneurs constantes sur tout le profil avec des valeurs proches de 6 (pour le log de Kd), confirmant donc la forte affinité du mercure pour la phase solide. La diminution du mercure dissous observée avec la profondeur étant probablement provoquée soit par la précipitation directe de HgS au contact des sulfures, soit par son adsorption ou sa co-précipitation avec les sulfures de fer (*Morse et Luther, 1999 ; Benoit et al., 1999 ; Merrit et Amirbahman, 2007 ; Fitzgerald et al., 2007 ; Hollweg et al., 2009*).

Les profils de méthylmercure ont également révélé un pic de concentration (maximum = 1.5 ng.L⁻¹) à la même profondeur que le pic observé de Hg dissous, puis une diminution plus ou moins constante avec la profondeur. Le calcul du coefficient de partage a indiqué des variations sur la hauteur du profil, le log Kd passant de 5 à 2.5. Cette observation démontre que le méthylmercure dissous n'est pas corrélé aux teneurs en méthylmercure dans le sédiment, et met en évidence une production bactérienne in-situ de méthylmercure à partir du mercure dissous (*Compeau et Bartha, 1985 ; Rothenberg et al., 2008 ; Merritt et Amirbahman, 2009*). La disparition de Hg dissous avec la profondeur empêchant également la production de méthylmercure dissous.

IV-5) Flux observés à l'IES

Si comme nous venons de le voir, le sédiment peut constituer le réceptacle ultime pour la plupart des ETM étudiés, en les immobilisant en profondeur soit sous forme de sulfures métalliques (e.g. Fe, Cu, Pb), soit par adsorption ou co-précipitation avec les sulfures de fer (e.g. As, Co, Ni), ou encore par co-précipitation avec les carbonates (e.g. Mn). Les réactions diagénétiques qui se déroulent sous et à l'IES, en détruisant ou en créant ces phases supports, peuvent occasionner des gradients de concentrations entre les eaux interstitielles et la colonne d'eau responsables de flux diffusifs d'ETM. L'étude des différents profils a permis de faire plusieurs hypothèses faisant ressortir trois principales phases supports participant à ces réactions sous l'IES : la MOP (pour Cu) ; les oxydes de manganèse (pour Cr et Co) et les oxy-hydroxydes de fer (pour As et Pb). Pour chacun des ETM étudiés, la dissolution (catalysée par les bactéries) de ces phases sous l'IES a occasionné un pic de concentration dans l'eau interstitielle, responsable d'un flux diffusif vers la colonne d'eau (car moins concentrée). Les flux calculés pour chacun des ETM étudiés (par modélisation PROFILE), le sens de ce flux, et la part du flux diffusif par rapport au flux net (lié à la concentration effectivement présente dans le sédiment, *i.e.* résultante des apports par sédimentation et des différents exports), sont indiqués dans le tableau IV-3 suivant. Le flux net a été déterminé d'après les concentrations de l'ETM dans la couche de surface du sédiment (tranche 0-2cm), en considérant un taux de sédimentation moyen égal à 0.21 cm.an^{-1} , et une densité sèche de sédiment égale à 0.64 g.cm^{-3} . Nous présentons également les flux en ETM calculés par d'autres études, ainsi que les valeurs minimales et maximales obtenues pour les sédiments de la rade de Toulon (Tableau IV-4 suivant). Dans chaque tableau, une valeur de flux positive indiquera un flux diffusif du sédiment vers la colonne d'eau (\uparrow) et une valeur négative indiquera un flux diffusif de la colonne d'eau vers le sédiment (\downarrow).

Tableau IV-3 : Flux diffusifs des ETM dissous calculés aux points 9, 12, 12bis, 15, 23, et 52 ; sens du flux ; et pourcentage du flux diffusif par rapport au flux net. (↑ et ↓ correspondent respectivement à un flux vers la colonne d'eau et vers le sédiment)

Point/élément	Flux $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Flux $\mu\text{g.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$	Sens du flux	flux diffusif vs. flux net (%)
9 Mn	3.33E-15	5.8	↑	42.5
12 Mn	2.51E-15	4.3	↑	25.7
12bis Mn	1.57E-15	3.7	↑	22.1
15 Mn	1.80E-15	3.1	↑	n.d.
23 Mn	3.43E-15	6.0	↑	n.d.
52 Mn	10.2E-15	17.6	↑	61.7
9Fe	6.77E-15	11.9	↑	0.3
12 Fe	1.07E-13	187.6	↑	3.8
12bis Fe	7.16E-14	126.1	↑	2.6
15 Fe	1.53E-14	26.9	↑	0.8
23 Fe	1.56E-14	27.5	↑	1.5
52 Fe	9.32E-15	16.4	↑	0.5
9 As	1.21E-16	0.29	↑	5.8
12 As	3.49E-16	0.83	↑	17.4
12bis As	2.93E-16	0.69	↑	14.5
15 As	8.80E-17	0.21	↑	5.2
23 As	4.46E-16	1.06	↑	53.6
52 As	7.05E-17	0.17	↑	5.2
23 Co	2.47E-18	0.005	≈	0.7
52 Co	1.03E-17	0.02	↑	2.4
12bis Cr	5.01E-19	0.0008	≈	0.01
9 Cu	7.95E-18	0.02	↑	0.09
52 Cu	3.26E-17	0.07	↑	1.5
12bis Ni	6.57E-18	0.01	↑	0.3
23 Ni	6.45E-18	0.01	↑	0.5
52 Ni	1.82E-17	0.03	↑	1.3
9 Pb	-1.42E-18	-0.009	↓	0
52 Pb	2.07E-17	0.14	↑	1.1

Tableau IV-4 : Comparaison des flux diffusifs (pour Co, Cr, Cu, Pb, Ni, As, Mn et Fe) calculés sur la rade de Toulon avec ceux obtenus pour d'autres environnements aquatiques (exprimés en $\text{nmol.cm}^{-2}.\text{an}^{-1}$; une valeur de flux positive indique un flux du sédiment vers la colonne d'eau et une valeur négative indique un flux de la colonne d'eau vers le sédiment)

Location	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	As	Mn	Fe	Référence
Ria Formosa (Portugal)			0.59 – 12.4						Caetano et al. (2007)
Odiel River (Spain)		6.5 – 9	19.8 – 3623				-296 – 61.8	-16885 – 2837	Blasco et al. (2000)
Barbate River (Spain)		-8.1	-2.05				-3834	-7690	Blasco et al. (2000)
Cadiz Bay (Spain)		41.3	-0.47				-1932	-261	Blasco et al. (2000)
Lagoon of Venice (Italy)			2.5 – 4.4						Turetta et al. (2005)
Thau Lagoon (France)	-12.8 – 173.7		-416 – 1124	-18.2 – 153.3			-3544 – 8988		Point et al. (2007)
Ansedonia Bay (Italy)	7.9 – 13.4		-0.74	-3.7 – (-4.1)	16.42		12446 – 25530	172 – 220	Ciceri et al. (1992)
Gullmarsfjorden (Sweden)			0.98 – 4.3		0.88 – 7.6				Westerlund et al. (1986)
River Kalix (Sweden)			2.8 – 8.8			29.4			Widerlund and Indri (1995) ; Widerlund (1996)
Morecambe Bay (UK)			0 – 66.1	0 – 12			3643 – 13297		Williams et al. (1998)
River Elbe (Germany)			277.4		361.3				Petersen et al. (1995)
Esthwaite Basin (UK)			1.6 – 7.9		15.8 – 31.5				Zhang et al. (1995)
San Francisco Bay (USA)	0.36 – 7.3		-3.65 – (-1.1)		-2.19 – 14.6				Rivera-Duarte and Flegal (1997)
Cape Fear Estuary (USA)			-0.69 – 0.66						Shank et al. (2004)
Baltimore Harbor (USA)			5.7 – 46	-0.06 – 0.26		10.2 – 58.5	2662 – 33085		Riedel et al., 1999 ; Mason et al. (2006)
Vigo Ria (Spain)	0.03 – 0.24		-0.02 – 1.1	-0.14 – 0.03	0.16 – 1.70				Santos-Echeandia et al. (2009)
Trinity Bay (USA)							732 – 13421	256 – 2344	Angelidis (2005)
Villefranche Bay (France)		0.58	6.8						Gaillard et al. (1986)
Kalloni Bay (Greece)			0.27 – 2.7		0.8 – 191		10 – 2714	1.1 – 77.6	Angelidis (2005)
Bay of Biscay (France)						1.0 – 2.0			Chaillou et al. (2003)
Lake Tantare (Canada)						0.02 – 0.45			Couture et al. (2008)
Lake Baldeggersee (Switzerland)						0.49 – 5.85			Fabian et al. (2003)
Toulon Bay (France)	0.08 – 0.32	0.016	0.25 – 1.0	-0.045 – 0.65	0.20 – 0.58	2.23 – 14.1	49.6 – 322	214 – 3379	cette étude

Plusieurs remarques doivent être effectuées avant de discuter des flux diffusifs calculés par PROFILE. En effet, il a été démontré que la présence d'oxydants au niveau de l'IES (O_2 et NO_3^- en particulier) pouvait faire précipiter à nouveau Fe^{2+} et Mn^{2+} qui diffusent vers la colonne d'eau, favorisant donc la création de nouvelles phases porteuses néoformées capable de capturer les ETM libérés plus en profondeur. La résolution de la découpe appliquée (2cm) ne nous permet pas d'observer ce qui se passe dans les premiers millimètres sous l'IES. La modélisation ne prenant en compte que le gradient de concentration renseigné, la valeur du flux diffusif calculé peut ainsi être éventuellement surestimée. Néanmoins, il a aussi été constaté que pour les sédiments marins côtiers, caractérisés par une forte productivité (liée à des apports conséquents de MOP), la consommation de ces oxydants sous l'IES pouvait être très rapide (quelques millimètres), contribuant ainsi à l'apparition de zones réductrices très proches de l'IES, et autorisant donc l'apparition de flux diffusifs vers la colonne d'eau (*Anschutz et al., 2000 ; Blasco et al., 2000 ; Angelidis, 2005*). L'existence réelle des flux calculés sera en fait liée d'une part à la cinétique de consommation des premiers oxydants sous l'IES (*i.e.* O_2 et NO_3^-), et d'autre part à la cinétique de précipitation de Mn^{2+} et Fe^{2+} par rapport à leurs cinétiques de remobilisation. Si la cinétique de remobilisation est plus rapide que la cinétique de précipitation, elle justifiera l'existence de flux diffusifs du sédiment vers la colonne d'eau.

Les résultats présentés dans le tableau IV-3 indiquent que tous les ETM étudiés (mis à part le Pb au point 9) diffusent du sédiment vers la colonne d'eau. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec ce qui est couramment reporté dans la littérature (Tableau IV-4). Seule la valeur maximale mesurée pour le fer (au point 12) dépasse la gamme de valeur habituellement rencontrée. Les travaux de *Pakhomova et al. (2007)* ont démontré que la cinétique de précipitation du fer au contact de l'oxygène était très rapide. Or dans la rade de Toulon des conditions oxiques sont maintenues jusqu'à l'IES, par conséquent les flux de fer résultant seront probablement moins importants que ceux modélisés. Par rapport au flux net particulière, les flux diffusifs de fer restent sur chacun des points étudiés inférieurs à 4%, ce qui confirme leurs faibles contributions. Le manganèse en revanche présente un comportement différent : en effet, les flux calculés, même s'ils restent dans la gamme de ce qui est observée pour d'autres environnements aquatiques, présentent des valeurs

importantes, pouvant représenter jusqu'à 62% du flux particulaire. Ce ratio révèle qu'une grande part du Mn (sous forme oxydée MnO_2) arrivant sur le sédiment est finalement remis en solution lors de sa réduction dans le sédiment. Ce constat est par ailleurs appuyé par les travaux de *Pakhomova et al.*, (2007) qui indiquent que la cinétique de réduction de MnO_2 est plus rapide que sa cinétique de précipitation.

La comparaison des flux de Mn et Fe calculés au point 12 et 12bis (prélevés à la même position mais à des périodes différentes) fait clairement apparaître des variations saisonnières. Ainsi, les flux observés au point 12 prélevé en été 2009 sont 1.5 et 1.6 fois supérieurs (respectivement pour Fe et Mn) à ceux du point 12bis, prélevé au printemps 2011. Cette observation démontre une nouvelle fois que l'intensité des réactions diagénétiques est influencée par l'apport de MOP biodégradable (plus importante en été qu'au printemps), ce qui par voie de conséquence, influence également l'intensité du flux diffusif des ETM vers la colonne d'eau.

Les flux calculés pour l'arsenic aux points 12 et 12bis confirment la variation saisonnière observée pour les flux de Mn et Fe, avec des flux plus intenses en été qu'au printemps (Tableau IV-3). D'autre part, les flux calculés apparaissent dans la moyenne haute de ce qui est couramment observé (Tableau IV-4). Il est également intéressant de remarquer que le point 23, qui présente la plus faible teneur en arsenic total dans le sédiment (14.8 ppm dans la tranche 0-2cm) présente en même temps la plus forte diffusion d'arsenic dissous vers la colonne d'eau ($1.06 \mu g \cdot cm^{-2} \cdot an^{-1}$). Ainsi, au point 23, le flux diffusif représente jusqu'à 54% du flux net, ce qui indique que plus de la moitié du flux particulaire qui arrive au sédiment part sous forme dissoute. Ce constat perturbe donc l'interprétation du profil d'arsenic total, en effet le point 23 peut apparaître moins contaminé que les autres points, alors qu'en réalité il présente simplement des flux diffusifs plus conséquents qui limite l'accumulation de l'arsenic dans le sédiment. En moyennant la valeur des flux calculés pour l'ensemble des points et en extrapolant la valeur obtenue à la surface totale de la rade ($52 km^2$), les flux d'arsenic à l'IES pourrait ainsi être responsables de la remise en solution de 280 kg d'arsenic par an.

Les flux diffusifs calculés pour Co, Cr et Ni sont faibles (Tableau IV-3), et ne représentent au maximum que 2% du flux net. Ceci indique que la majorité du Co, Cr et Ni apporté reste immobilisé dans le sédiment.

Le cuivre présente des flux diffusifs faibles, en comparaison des valeurs maximales reportées dans la littérature qui peuvent atteindre jusqu'à $3 \mu\text{M}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ (*Blasco et al, 2000*) (Tableau 4). Ces valeurs de flux ne dépassent pas 1.5% du flux net, révélant donc que le Cu est lui aussi fortement immobilisé dans le sédiment. Il faut cependant noter que le cuivre pourrait être principalement associé à la MOP, par conséquent il pourrait être peu sensible à la précipitation des oxydes de fer et de manganèse en milieu oxique, ce qui pourrait occasionner des niveaux de concentrations bien plus importants dans la colonne d'eau en été lorsque la minéralisation de la MOP augmente.

Le plomb présente soit un très léger flux négatif (donc une diffusion de la colonne d'eau vers le sédiment), soit un faible flux positif, mais qui ne représente que 1% du flux net. Ceci révèle donc que le Pb est fortement piégé dans le sédiment et que ses flux vers la colonne d'eau sont négligeables dans la rade de Toulon. Il est à noter que, comme ce qui a été constaté au point 9, des flux négatifs de plomb, d'une amplitude variable, ont souvent été mesurés dans les environnements aquatiques (Tableau 4), révélant que le sédiment agit comme un puits pour ce contaminant.

L'intégralité des résultats obtenus dans cette étude, permet une évaluation globale des différents flux arrivant à l'échelle du système Rade de Toulon. C'est pourquoi pour conclure, le bilan des différents flux de plomb et de cuivre observés sur la rade a été réalisé. Les flux calculés sont les flux moyens sur les 25 dernières années, représentatif des apports dans la tranche 0-5 cm du sédiment. Ces flux moyens ont été calculés à partir des résultats présentés au chapitre III (cf. partie III-3.2) et à partir des flux diffusifs obtenus précédemment. L'estimation du flux atmosphérique moyen en Pb pour la période 1985 à 2010 a été calculé à partir des travaux de *Farmer et al.* (1999), comme indiqué sur la figure IV-20. Le résultat de cette évaluation globale est représenté à la figure IV-21 suivante.

Les données obtenues révèlent que les flux diffusifs de plomb et de cuivre sont minimales en comparaison des différents flux, ce qui confirme que ce qui arrive dans le sédiment est fortement immobilisé et peu remis en solution. Il faut cependant préciser que le flux provoqué par une remise en suspension du sédiment (sous l'action des tempêtes, du trafic nautique...) n'a pas été évaluée. Ce processus pourrait pourtant exercer une influence majeure compte tenu des distributions de surface des contaminants observées, qui sont apparues contrôlées par les courants de fonds (cf. Figure III-7).

Néanmoins, il ressort de ce graphique que les flux anthropiques (*i.e.* liés aux activités qui se sont déroulées sur la rade) sont les premiers responsables de la forte contamination mesurée dans les sédiments de la rade de Toulon. En effet, par rapport au flux d'apport total, ils contribuent pour 56% pour le cuivre et jusqu'à 76% pour le plomb.

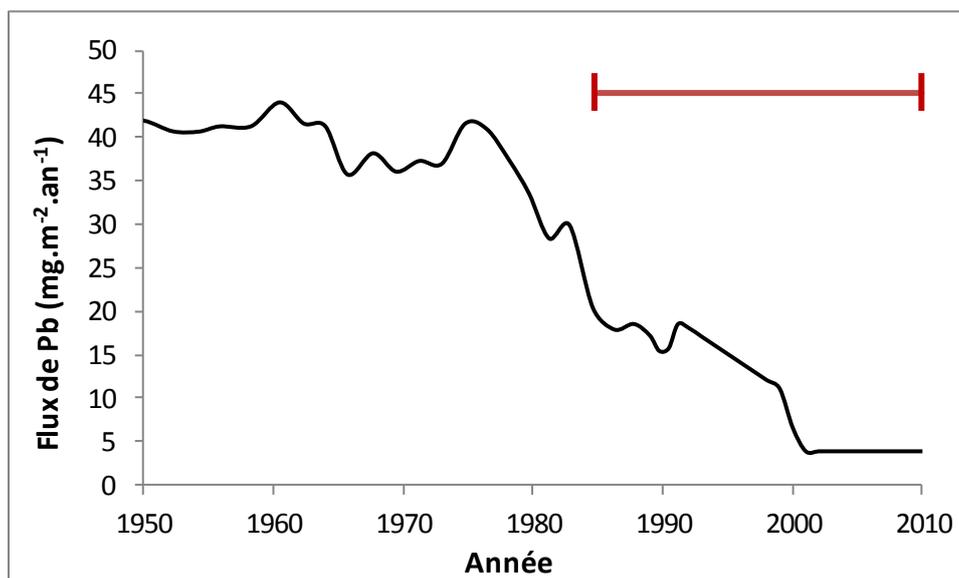


Figure IV-20 : Evolution temporelle du flux de Pb atmosphérique (en mg.m⁻².an⁻¹), d'après les données de *Farmer et al. (1999)*. Le segment indique la période correspondante à 25ans de dépôt représentative des apports dans la tranche 0-5cm du sédiment de la rade de Toulon.

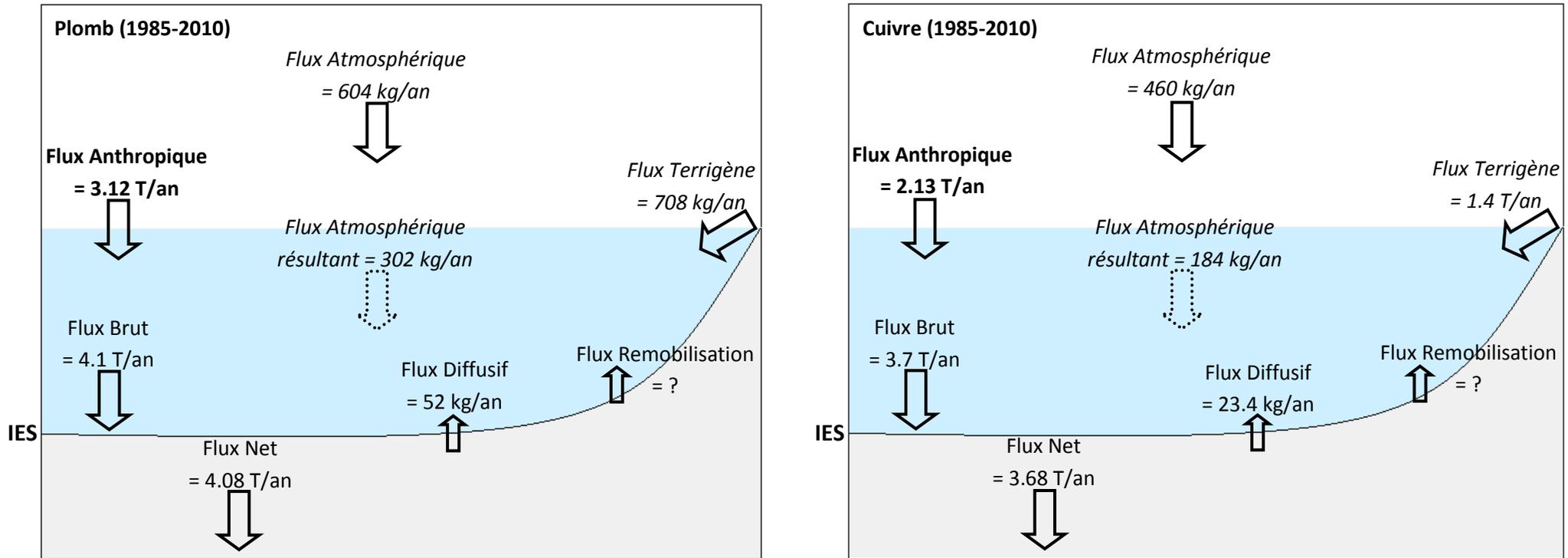


Figure IV-21 : Représentation des différents flux de Plomb et de Cuivre sur la rade de Toulon (moyenne des 25 dernières années).

Le flux atmosphérique a été calculé pour la surface de la rade (52 km², cf. III-3.2a et b) ; le flux atmosphérique résultant tient compte du facteur de solubilisation du Pb et du Cu particulaire au contact de l'eau de mer (respectivement 50 et 40%, d'après *Migon, 1998*) ; le flux terrigène est la somme des flux par ruissellement (pour les 180km² du bassin versant) et des STEP (cf. III-3.2) ; le flux net est calculé à partir du stock total contenu dans la tranche 0-5cm (*Tessier et al., 2011* et Tableau III-5) ; le flux diffusif est le flux moyen calculé à l'IES par modélisation PROFILE (cf. Tableau IV-3) ; le flux brut est la somme du flux net et du flux diffusif ; le flux anthropique est la différence entre le flux brut et la somme des flux atmosphériques et terrigènes.

CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'étudier la mobilité des ETM dans le sédiment et à l'interface avec la colonne d'eau. Dans cette optique le comportement des espèces dissoutes (ETM et composés majeurs) a été recherché grâce à l'analyse des eaux interstitielles et des eaux surnageantes des six carottes haute-résolution (réparties sur la rade entière). Les principales réactions diagénétiques qui se déroulent dans le sédiment et qui ont un rôle capital sur le comportement des ETM ont été identifiées. L'utilisation couplée de modèle géochimique (PHREEQC) et de transport-réaction (PROFILE) a permis d'une part d'explicitier en grande partie les profils obtenus, d'autre part de calculer les différents flux diffusifs pouvant exister à l'IES.

Ainsi, l'ordre d'utilisation des différents oxydants disponibles pour la minéralisation du carbone organique est apparue respecter la séquence théorique prévue par *Froelich et al. (1979)*. En effet, même si l'oxygène et les nitrates dissous n'ont pas été dosés, la réduction des oxy-hydroxydes de manganèse et de fer a été observée, suivie de celle des sulfates. L'intensité des différentes réactions diagénétiques pourrait être contrôlé par la disponibilité de la MO biodégradable (conséquence du bloom phytoplanctonique), et par la teneur dans le sédiment des oxydants facilement réductibles par les bactéries. L'affinité des ETM pour les différentes phases porteuses présentes dans le sédiment est apparue être un facteur clé pouvant expliquer les profils observés. Celles identifiées ont été : la MOP (pour Cu et Cr), les oxydes de manganèse (pour Cr et Co), les oxy-hydroxydes de fer (pour As et Pb) et les sulfures de fer (FeS et FeS₂; pour As, Co, et Ni). La présence dans les eaux interstitielles de ligands forts, comme la MOD ou les sulfures dissous, pourraient également fortement modifier le comportement des ETM par la formation de complexes stables. Ainsi, si l'apparition des sulfures dissous peut provoquer la précipitation directe de certains des ETM étudiés (ex : Fe, Cu et Pb), provoquant leurs éliminations des eaux interstitielles, ils peuvent également en complexer d'autres (ex : Co et Ni) et ainsi réalimenter la phase dissoute à partir de leurs réservoirs particuliers, tant que la limite de solubilité des minéraux correspondants (*i.e.* CoS et NiS) n'est pas dépassée. Les ligands organiques ont eux-aussi, révélés leurs influences vis-à-vis de la désorption et/ou du maintien en solution de certains des ETM étudiés (ex : As et Cr) par la formation de complexes stables. Les profils observés pour l'arsenic ont, en

particulier, indiqué qu'une compétition s'opérait entre son immobilisation dans le sédiment au contact des sulfures dissous et son maintien en solution dans les eaux interstitielles au contact des ligands organiques.

La destruction des phases supports sous l'IES lors des différentes réactions diagénétiques, provoque la mise en solution des ETM qui y étaient adsorbés ou co-précipités. Ce phénomène conduit à l'apparition de gradients de concentration, responsables de flux diffusifs vers la colonne d'eau. Si les flux calculés sont apparus assez faibles pour l'essentiel des ETM étudiés (*i.e.* Co, Cr, Cu, Ni, Pb) révélant que les processus d'immobilisation étaient efficaces dans les sédiments de la rade de Toulon, l'arsenic et le manganèse ont pu indiquer des flux vers la colonne d'eau assez conséquents, pouvant potentiellement enrichir la colonne d'eau, et perturber leurs accumulations dans le sédiment.

Ce travail a permis d'améliorer les connaissances sur le comportement des principaux ETM dans les sédiments de la rade de Toulon. L'étude de leurs mobilités étant un paramètre prépondérant pour envisager les conséquences possibles sur la colonne d'eau d'un sédiment si fortement contaminé. Néanmoins plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour faciliter l'interprétation des profils observés. En particulier, il serait nécessaire de compléter les analyses obtenues par la détermination des teneurs en oxygène, nitrates, phosphates et sulfures dissous. Les extractions sélectives étendues à des profondeurs plus importantes devront également être analysées pour l'ensemble des ETM recherchés. D'autre part, il faudrait également analyser les eaux interstitielles de carottes prélevées dans les endroits les plus contaminés de la Rade (*e.g.* darse Missiessy). L'analyse des données a également révélé des variations saisonnières, liées à l'apport de MOP fraîche et à l'intensité des réactions diagénétiques. Il serait donc intéressant de visualiser ce comportement sur un plus grand nombre de carottes, en particulier sur celles situées en grande rade, afin de déterminer si les mêmes conclusions peuvent s'appliquer, et permettre le calcul d'un flux diffusif moyen à l'échelle de la Rade. Le comportement des ETM en cas de remise en suspension du sédiment n'est pas non plus connu, et pourrait pourtant occasionner de lourdes conséquences sur la colonne d'eau. Ce paramètre sera donc évalué par plusieurs expériences en batch et sur le terrain, et sera détaillé dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V :

ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE REMISE EN SUSPENSION DE SÉDIMENTS DE SURFACE

Les résultats obtenus au chapitre IV ont indiqué des processus de piégeage des ETM efficaces dans les sédiments de la rade de Toulon, et cela malgré des niveaux de contamination préoccupants. Les flux calculés à l'interface eau-sédiment se sont révélés relativement faibles pour la plupart des ETM étudiés, confirmant ainsi la forte affinité des ETM pour la phase solide des sédiments. Ces données ont été obtenues en considérant un état quasi-stationnaire dans le sédiment et les eaux interstitielles, *i.e.* sans modification des caractéristiques physico-chimiques du sédiment. Cependant, si les effets de la bioturbation et de la bioirrigation ont été supposés négligeables dans la rade de Toulon, d'autres perturbations physiques, capables de modifier l'apparente immobilité des ETM au sein du sédiment, peuvent néanmoins exister. Ces perturbations, en influençant l'équilibre existant, pourraient potentiellement enrichir plus fortement la colonne d'eau sus-jacente en ETM, augmentant ainsi le risque toxique pour le biota. En effet, particulièrement dans un milieu marin côtier comme la rade de Toulon soumis à une forte activité maritime et présentant généralement une faible bathymétrie, plusieurs processus physiques (d'origine naturelle et anthropique) peuvent conduire à une remise en suspension du sédiment, entraînant une possible remobilisation de contaminants vers la colonne d'eau (*Almroth et al., 2009 ; Roberts, 2012*). Différents processus physiques peuvent conduire à une remise en suspension du sédiment comme les tempêtes (origine naturelle), le transport maritime civil et militaire (effet des hélices), ou les opérations de dragage (obligatoire dans tous les ports pour maintenir des bonnes conditions de navigation). Afin de simuler ces différents cas de figures sur l'éventuelle remobilisation des ETM, plusieurs expériences ont été réalisées au laboratoire et sur le terrain. Un suivi cinétique de la remobilisation des ETM (As, Cd, Cu, Hg et Pb) pour différents ratios solide-liquide a été réalisé. Pour chaque série d'expériences, l'évolution des paramètres physico-chimiques dans la phase dissoute (O_2 dissous, COD, sulfates, pH et Eh) a également été mesurée. Finalement, les concentrations maximales en ETM atteintes dans la colonne d'eau ont été comparées aux différents seuils de toxicité pour le biota.

V-1) Position des différents points étudiés

Les points étudiés (Figure V-1) ont été choisis en fonction des résultats obtenus sur la fraction solide des sédiments dans le but de mesurer les conséquences probables d'une remise en suspension de sédiments issus de zones de contamination contrastées. L'ensemble des points a été prélevé dans la petite rade, d'une part car la pression anthropique y est beaucoup plus importante que dans la grande rade, et d'autre part, car la bathymétrie étant plus faible, c'est dans cette zone que les sédiments devront être retirés par dragage et que la remise en suspension au cours de tempêtes ou provoquée par le trafic nautique (lié à la présence des principaux ports civils et militaires) sera la plus conséquente. C'est pourquoi les points MIS et 3, qui sont situés dans le port militaire et qui devront être dragués dans les années à venir par la Marine Nationale, ont été choisis. Le point 12 est quant à lui placé à la sortie du port civil de Toulon, lieu de transit des ferries (à destination de la Corse) et des navettes maritimes (qui traversent plusieurs fois par jour entre Toulon et la Seyne-sur-mer). Enfin, le point 15 est situé au milieu de la zone aquacole (pisciculture et mytiliculture) de la baie du Lazaret, et est également positionné sur le chenal de navigation des navettes entre la Seyne-sur-mer et Saint-Mandrier. Il apparaît donc important de mesurer la potentielle remobilisation des ETM vers la colonne d'eau dans cette zone pour déterminer si les teneurs en ETM dissoutes auxquelles seront exposées les espèces élevées pourront présenter un risque de toxicité.

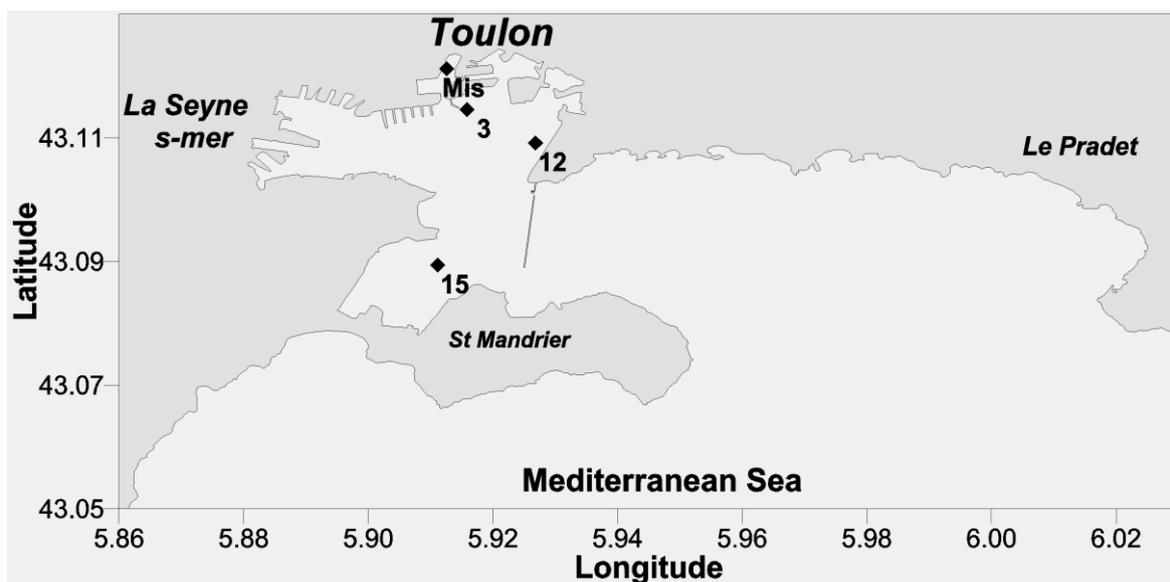


Figure V-1 : Localisation des différents points étudiés (MIS, 3, 12 et 15)

V-2) Expériences de remises en suspension

Dans le cadre de ce travail, deux types d'expériences ont été réalisées : (1) un suivi cinétique du relargage des ETM (As, Cd, Cu, Pb, Hg et MeHg) simulé en conditions de laboratoire à partir de sédiments frais (tranche 0-2 cm) prélevés aux différents points (MIS, 3, 12 et 15) ; et (2) un suivi du relargage (Hg et As) en conditions réelles pendant une opération de prélèvement de sédiment de surface (~ 20 cm) au point 15. Les protocoles utilisés pour ces différentes expériences sont présentés au chapitre II (cf. II-3).

Les expériences de remise en suspension citées dans la littérature n'utilisent pas un protocole standardisé (en terme de temps de contact, de ratio S/L, ou encore de méthode de remise en suspension). Par exemple, si un réacteur équipé d'un système d'agitation est utilisé par *Milward et al.* (2003) et *Caetano et al.* (2003), leurs expériences sont réalisées respectivement avec : (1) des ratios S/L de 1.3 et 60 g.L⁻¹, (2) des temps de contact de 20 mn à 20 h et 15 mn à 4 h, (3) du sédiment de rivière/estuaire (sans précision de la profondeur) mis au contact d'eau de mer (S = 30) et de sédiment estuarien anoxique (0.5-20 cm) mis au contact d'une eau estuarienne fortement contaminée. A l'inverse, *Cantwell et al.* (2002, 2004 et 2008) ont développé un système innovant (PES : « particle entrainment simulator ») visant à générer une remise en suspension plus proche des phénomènes réels (ex. effet de la houle) et utilisant une carotte de sédiment non-remaniée. Pour autant, avec ce dispositif il apparaît moins évident de contrôler l'homogénéité des teneurs en MES (sur la colonne d'eau et pendant la durée d'expérience) ainsi que l'épaisseur (*i.e.* contamination/état redox) de sédiment effectivement remise en suspension. Partant de ce constat, un protocole de remise en suspension plus simple a été utilisé, basé sur une agitation par retournement continu et utilisant du sédiment de surface (0-2 cm). Trois ratios solide/liquide ont été testés dans le but de simuler différents scénarios possible de remise en suspension. Un ratio de 100 mg.L⁻¹ de sédiment (équivalent sec) a été défini pour simuler les effets probables d'une tempête, un ratio de 1 g.L⁻¹ pour simuler la remise en suspension provoquée par l'hélice d'un bateau et un ratio de 10 g.L⁻¹ pour simuler les effets d'un dragage. Il est évident que l'occurrence, la durée et la surface impactée par ces différents processus ne sont pas identiques. En effet, les tempêtes se produisent plusieurs fois par an, impactent l'ensemble de la PR et sont susceptibles de produire une remise en suspension du

sédiment de surface sur une échelle de temps allant du jour à quelques jours. Compte tenu des activités maritimes de la Rade, la fréquence des processus liés au trafic nautique est plus grande (plusieurs fois par jour), mais ne concerne que des zones très localisées et la remise en suspension induite n'a probablement qu'une durée limitée (de quelques minutes à 1 heure). Enfin, si le dragage des sédiments ne s'effectue que périodiquement et est également assez localisée, la durée de la remise en suspension peut probablement être beaucoup plus longue, allant de quelques jours à quelques semaines. Pour tenir compte de ces différents temps de remise en suspension, le suivi cinétique réalisé a été effectué par agitation du sédiment (par retournement continu) sur une période de 1 mois (Figure V-2) avec des prélèvements à : 15 et 30 mn ; 1, 3, 6, 9 et 24 h ; 2, 4 et 5 j ; 1, 2 et 4 semaines. L'eau de mer utilisée pour ces expériences a été prélevée à l'emplacement de chacun des sites à environ 1m du fond puis filtrée avant d'être mise en contact avec le sédiment (homogénéisé après découpe sous atmosphère inerte).

Le prélèvement des carottes sédimentaires destinées à ces expériences a été effectué par des plongeurs de la Marine Nationale à l'aide de tubes en plexiglas (cf. II-3.1). Une première série de prélèvements et d'expériences a été réalisée en mars 2010 [pendant le stage M2 de N. Ferreto (PROTEE)]. Cependant les résultats obtenus dans la fraction dissoute pour les différents temps de remise en suspension ayant révélés une contamination en mercure liée au stockage des flacons utilisés, une deuxième série de prélèvements a été effectuée en octobre 2010, mais uniquement aux points 12 et 15. De plus pour limiter les risques d'adsorption sur les parois des flacons, la deuxième série d'expériences a été réalisée avec des bouteilles de 5L (en augmentant également la quantité de sédiment afin de conserver les mêmes ratios). Ces bouteilles ont par ailleurs été protégées de la lumière pour éviter la photodégradation du MeHg.

Précisons que les analyses de Cd, Cu et Pb ont été réalisées par Nicolas Ferreto (Stage M2 PROTEE), celles de As par Huy Dang (Stage M2 PROTEE), et celles de Hg et MeHg par Daniel Cossa (IFREMER) et Nathalie Patel (PROTEE).

A partir de ces expériences de remise en suspension, un suivi cinétique de l'évolution des différents paramètres physico-chimiques (pH, Eh, O₂ dissous, anions

et métaux totaux dissous) a été effectué. Les méthodes d'analyse utilisées sont détaillées dans le chapitre II (cf. II-2.3).

Les expériences de remobilisation in-situ ont été réalisées au point 15 en février et mars 2011. Pour les besoins de la thèse de Romain Achard (INERIS/PROTEE), ~ 1t de sédiment de surface (0-20 cm) a été prélevée par les plongeurs du port civil de Toulon (par raclage du sédiment), ce qui a occasionné une mise en suspension des particules dans la colonne d'eau pouvant être représentative des effets d'un dragage. C'est pourquoi, simultanément à ces opérations, des bouteilles (500 mL) ont été remplies avant, dans et après le panache de remise en suspension, permettant ainsi de mesurer la quantité de métal libéré dans la colonne d'eau. Les prélèvements ont subi une filtration (0.2 μm) sur le bateau et ont ensuite été analysés pour quantifier les teneurs libérées en mercure (campagne de février) et en arsenic (campagne de mars). Les résultats d'analyses des autres métaux n'étaient pas encore disponibles lors de la rédaction de ce manuscrit.



Figure V-2 : photo des flacons utilisés (1L) en cours d'agitation

V-2.1 Résultats des expériences simulées en laboratoire

V-2.1a. Description des caractéristiques physiques des sédiments étudiés

Le tableau V-1 suivant présente les principales caractéristiques physiques des sédiments (tranche 0-2 cm) étudiés. Les mesures effectuées indiquent que le pH est neutre et constant pour l'ensemble des sédiments de surface. Les valeurs de potentiel redox (proches de 0) montrent que des conditions réductrices sont en train

de s'établir dans le sédiment. Les teneurs en COP sont semblables pour les points 15, 12 et MIS, contrairement au point 3 qui présente des valeurs plus élevées. Enfin, conformément à ce qui a été observé au chapitre III, les résultats granulométriques révèlent que la fraction principale de ces sédiments est la fraction fine (<63 μ m). Notons cependant que le point 3 présente une fraction de particules grossières (>2mm ; débris coquilliers et cailloux) plus conséquente (12%), ce qui provoque une teneur en eau moins importante que les autres points.

Tableau V-1 : Caractéristiques physiques des sédiments étudiés (tranche 0-2cm)

point	pH	Eh (mV/ENH)	COP (%)	CIP (%)	Granulométrie (<0.63mm) / (0.63-2mm) / (>2mm) (%)	teneur en eau (%)
15	7.8	-2	6.4	3.2	60 / 33.9 / 6.1	71
12	7.7	3	4.5	2.4	72 / 26.6 / 1.4	64
3	7.6	-7	11.0	2.6	74 / 14 / 12	53
MIS	7.6	-9	5.5	2.4	90.7 / 8.6 / 0.7	69

V-2.1b. Evolution des paramètres physico-chimiques dans la phase dissoute.

Le suivi cinétique de l'évolution des paramètres dissous (pH, Eh, O₂ dissous et COD) est présenté figure V-3, avec l'exemple de l'expérience à 1g.L⁻¹ pour l'intégralité des points.

Le pH de l'eau présente une légère acidification en tout début d'expérience, lorsque l'agitation débute (de 8 à 7.5), puis les valeurs remontent jusqu'à la valeur initialement mesurée (\approx 8) et restent constantes sur un long intervalle de temps. En fin d'expérience (à partir de 14 jours), une acidification est tout de même constatée (\approx 7). Si les résultats obtenus sont similaires pour l'ensemble des points étudiés, la diminution de pH est plus marquée pour les plus forts ratios S/L.

L'évolution du potentiel redox montre que les valeurs sont plus ou moins constantes au cours du temps, des conditions oxydantes (Eh \approx 400 mV) étant maintenues sur la durée globale de l'expérience. Le même comportement est observé pour les autres ratios étudiés (*i.e.* 0.1 et 10 g.L⁻¹).

Le comportement de l'oxygène dissous est similaire pour l'ensemble des points étudiés (ratio 1 g.L⁻¹), *i.e.* des valeurs stables suivie d'une légère consommation en fin d'expérience. Ces résultats démontrent donc que des conditions oxiques et aérobies sont préservées sur l'intégralité de l'intervalle de temps étudié. Concernant le ratio 0.1 g.L⁻¹, des valeurs stables sont observées pendant toute la durée de l'expérience. En revanche, pour le ratio 10 g.L⁻¹ (dragage), si les teneurs en oxygène dissous restent tout d'abord stables, une consommation croissante est observée à partir de 24H d'agitation. Ceci démontre que dans le cas d'un dragage des conditions anoxiques peuvent progressivement être établies. Ces résultats sont cependant à nuancer par la réalimentation en O₂ lors des prélèvements, qui limitent la consommation. Ces temps étant de plus en plus espacés, la consommation de l'oxygène ne s'observe donc que sur les derniers prélèvements.

La teneur en COD mesurée dans l'eau de mer de chaque site de prélèvement est identique ($\approx 0.85 \text{ mg.L}^{-1}$) et correspond aux teneurs couramment rencontrées dans la rade. L'évolution du COD révèle une désorption rapide (15mn) dans la phase dissoute puis un équilibre s'établit, et est maintenu sur la durée totale de l'expérience. Il est intéressant de constater que le point 3, qui présente les plus fortes valeurs de COP (Tableau V-1) dans le sédiment, présente le plus faible relargage dans la phase dissoute. Ce résultat laisse présager que ce n'est pas la quantité mais la qualité du COP qui contrôle la production de COD. Les résultats obtenus à partir des autres ratios révèlent néanmoins que les teneurs en COD augmentent sensiblement avec l'augmentation du ratio S/L (mais sans montrer de relation claire entre ces deux paramètres).

Les teneurs en sulfates mesurées (Figure V-4) sont difficilement exploitables car aucune tendance nette n'apparaît entre les différents points. Même si une production peut être visible (à différents temps) pour certains points, la technique de dosage employée (chromatographie) n'est probablement pas assez précise pour pouvoir tirer des conclusions réalistes sur la réoxydation des sulfures solides.

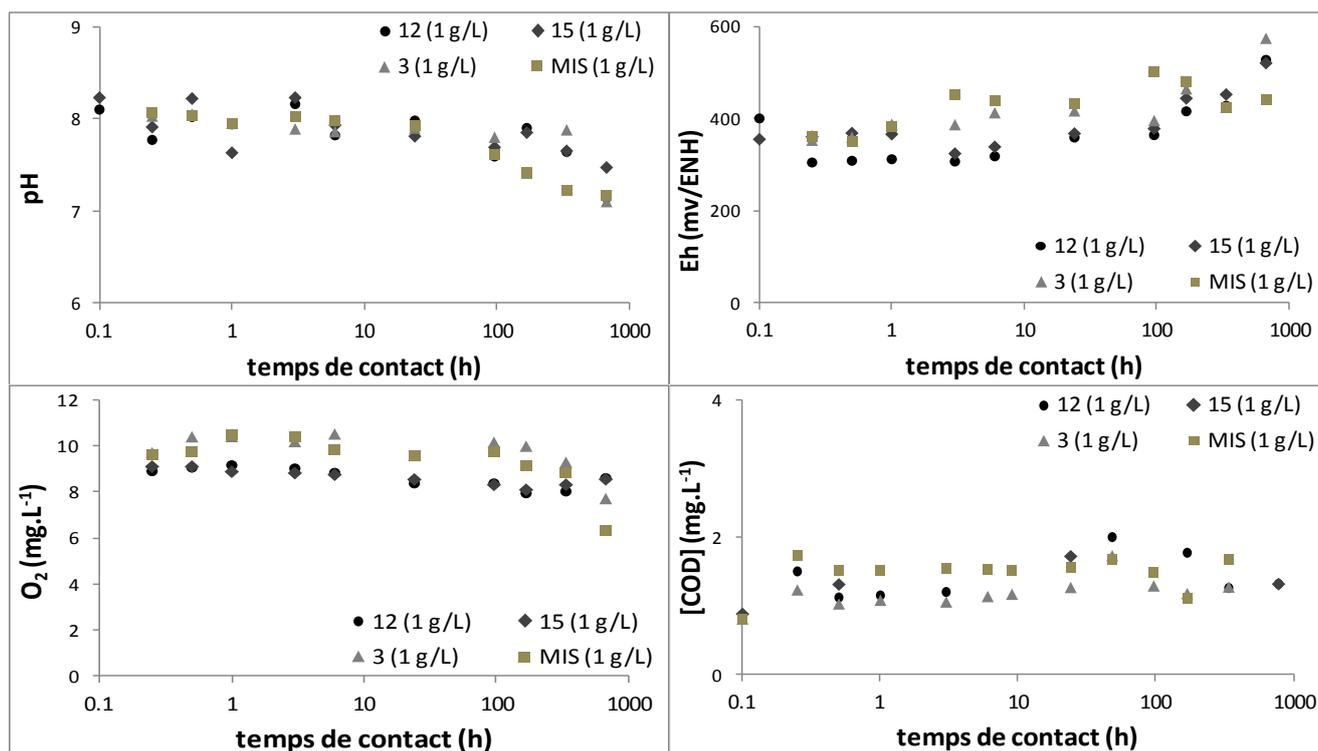


Figure V-3 : Suivi cinétique de l'évolution du pH, du potentiel redox, de l'oxygène dissous et du COD, mesurés aux points 3, 12, 15 et MIS pour un ratio sédiment/eau de mer équivalent à 1 g.L⁻¹.

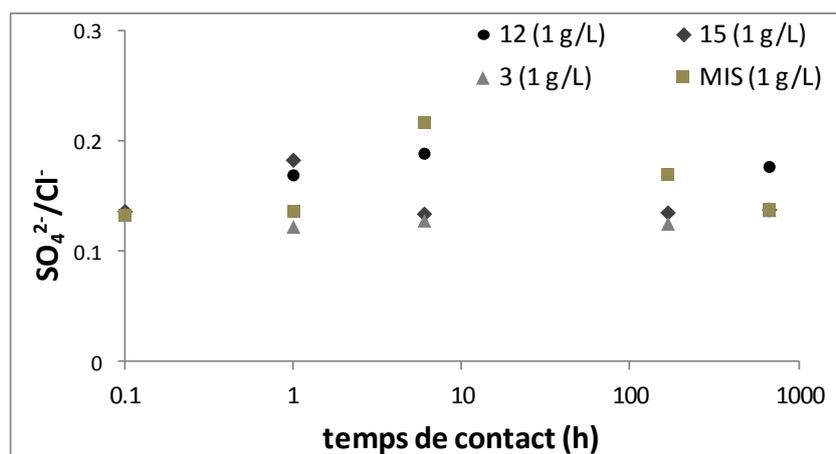


Figure V-4 : évolution des teneurs en SO₄²⁻ (normalisé par la teneur en Cl⁻) en fonction du temps de contact.

V-2.1c. Remobilisation des ETM dissous (As, Cd, Cu, Pb, Hg et MeHg)

La figure V-5 suivante représente l'évolution, en fonction du temps de contact, des teneurs mesurées dans la phase dissoute pour les différents ETM étudiés. Ces résultats correspondent aux expériences réalisées avec un ratio S/L égal à 1 g.L^{-1} . Les autres résultats obtenus sont résumés dans les tableaux V-2 à V-6 suivants. Dans chacun de ces cas, la valeur de la concentration en ETM dans la phase solide (en ppm), et dans l'eau de mer initiale (en nM), la concentration maximale remobilisée dans l'eau de mer (en nM), le ratio de remobilisation correspondant, ainsi que le pourcentage maximal remobilisé à partir de la fraction solide sont indiqués.

Il est important de préciser que les teneurs en ETM apportées par l'eau interstitielle représentent, dans le scénario le plus extrême simulé (10 g.L^{-1}) et pour le point le plus contaminé (MIS), moins de 10% de la teneur déjà présente dans l'eau de mer. Par conséquent, ces apports sont négligeables et ne permettent pas d'expliquer les niveaux de remobilisation observés.

- As

Les résultats obtenus pour l'arsenic (Figure V-5A et Tableau V-2) indiquent que la concentration mesurée dans l'eau de mer est similaire pour chacun des sites de prélèvement ($21.6 \pm 0.3 \text{ nM}$). Cette valeur est conforme à celles mesurées dans les eaux surnageantes des carottes HR (cf. IV-2.5) et à celles indiquées dans la littérature (*Smedley et Kinniburgh, 2002 ; Tueros et al., 2008 ; Vandenhecke et al., 2010*). La mise en suspension de 1g de sédiment (sec) dans 1L d'eau de mer provoque une faible remobilisation de l'arsenic (Figure V-5A). En effet, si la cinétique de relargage est rapide avec une valeur maximale remobilisée atteinte au bout de 15mn d'agitation, les valeurs se stabilisent ensuite (dans la plupart des cas au bout d'1h d'agitation) pour revenir au niveau de base mesuré initialement dans l'eau de mer. Une consommation de l'arsenic dissous est même observée au point 12 à partir de 7 jours d'agitation, avec des concentrations mesurées dans l'eau de mer qui deviennent inférieures aux concentrations initialement présentes. Il est à noter que mis à part cette consommation excessive observée au point 12, les expériences conduites à partir des deux autres ratios conduisent exactement aux mêmes observations pour l'intégralité des points (*i.e.* une cinétique de relargage rapide en 15mn, suivi d'une réadsorption de l'arsenic remobilisé en 1h).

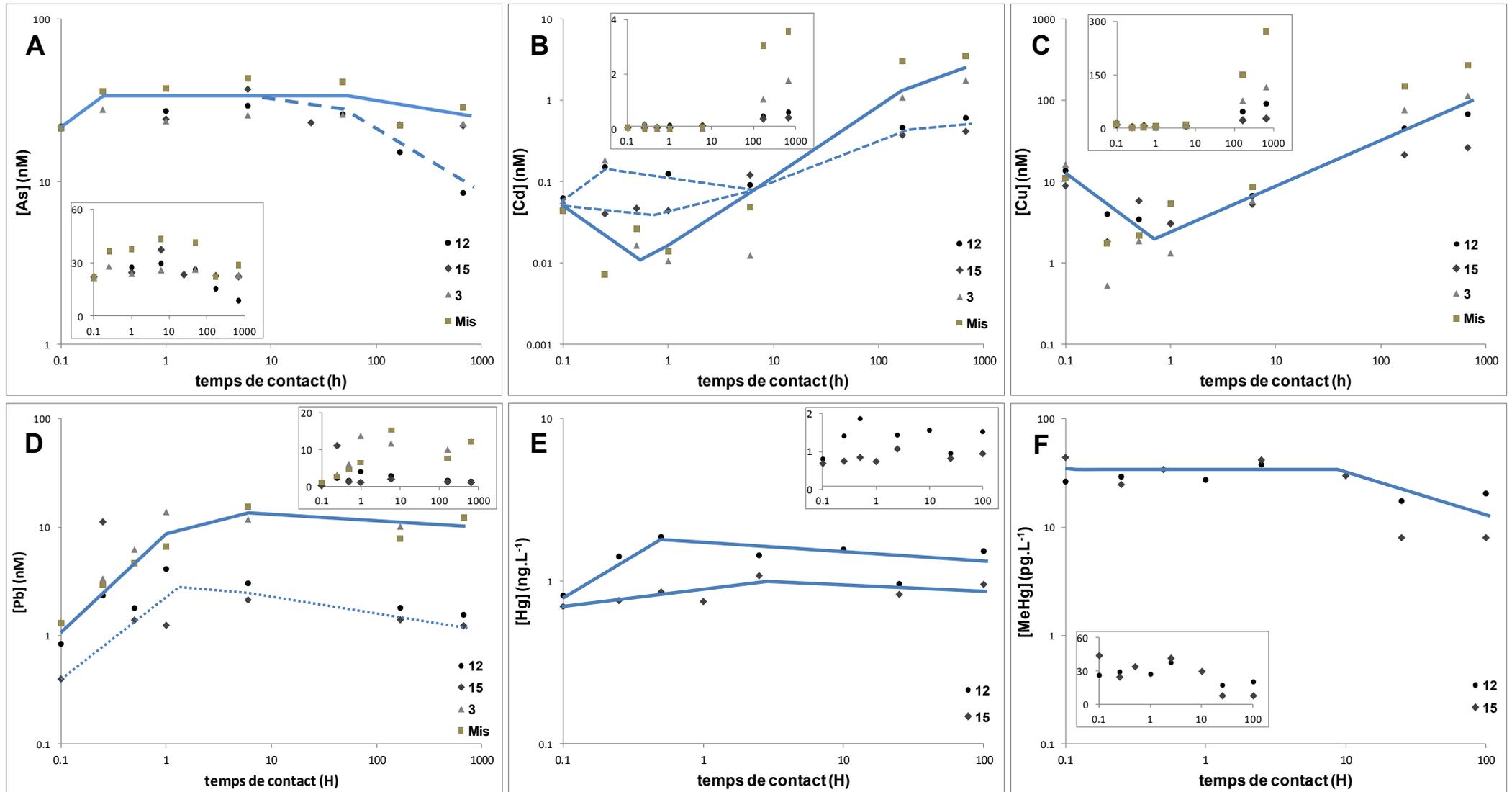


Figure V-5 (A, B, C, D, E, F) : remise en suspension des ETM (As, Cd, Cu, Pb, Hg et MeHg) en fonction du temps pour un ratio S/L équivalent à 1g.L⁻¹. (en Inset sont représentés les mêmes résultats mais avec une échelle de [ETM] linéaire)

Les données présentées dans le tableau V-2 confirment ce faible relargage de l'arsenic lors des différents scénarios de remise en suspension simulés. En effet, même si les valeurs maximales atteintes peuvent, dans le cas le plus extrême (10 g.L⁻¹, point MIS), multiplier jusqu'à 4 fois la valeur normale rencontrée dans l'eau de mer, la cinétique observée a clairement indiqué que l'arsenic mis en solution était réadsorbé de façon durable sur la phase particulaire au bout d'une heure d'agitation. Il est également intéressant de remarquer que la diminution (0.1 g.L⁻¹) ou l'augmentation (10g.L⁻¹) de la quantité de sédiment mis en suspension ne modifie pas significativement la quantité maximale d'arsenic relarguée (sauf dans le cas d'un dragage au point MIS), ce qui semble indiquer que seule une partie de l'arsenic présent dans le sédiment de surface peut être remobilisée. Cela indiquerait que la forme (*i.e.* sa spéciation) sous laquelle est immobilisé l'arsenic dans le sédiment contrôlerait sa mobilité. D'autre part, le pourcentage d'arsenic remobilisé à partir du sédiment apparaît être inversement proportionnel à l'augmentation du ratio S/L. Ce constat peut probablement être expliqué par l'affinité d'As^V pour les particules (*Plant et al., 2003 ; Hudson-Edwards et al., 2004 ; Wilkin et Ford, 2006 ; Borch et al., 2010*). En effet, comme cela a été constaté au chapitre IV, l'arsenic en milieu oxygène est présent sous sa forme oxydée As^V qui, en présentant une forte affinité pour les particules, justifie le fait que plus la quantité de particules augmente et moins l'arsenic est remobilisé.

Tableau V-2 : Résultats de remobilisation obtenus pour l'arsenic

Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[As] _{tot} (ppm) tranche 0-2cm	[As] _{initial} (nM) (eau de mer)	[As] _{max} remobilisé (nM)	$\left(\frac{[As]_{remobilisé}}{[As]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[As]_{rem} - [As]_{initial}}{[As]_{part}} \right) (%)$
15	0.1	29.9	21.8	33.7	1.5	29.9
	1			37.1	1.7	3.8
	10			36.6	1.7	0.4
12	0.1	35.6	21.9	25.6	1.2	7.9
	1			29.4	1.3	1.6
	10			43.1	2.0	0.4
3	0.1	27.0	21.4	34.4	1.6	36.1
	1			27.8	1.3	1.8
	10			38.1	1.8	0.5
MIS	0.1	43.2	21.5	27.8	1.3	10.9
	1			43.3	2.0	3.8
	10			80.6	3.8	1.0

- Cd

Les teneurs en Cd mesurées dans l'eau de mer pour chaque site de prélèvement sont comparables entre-elles, et équivalentes à 0.05 ± 0.01 nM. Cette valeur se situe dans la moyenne basse de ce qui peut être mesuré en milieu marin (*Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1996 ; Caetan et al., 200 ; re et C el - arc a, 2004*). Le graphique de l'évolution des teneurs en Cd dissous en fonction du temps d'agitation, pour un ratio S/L correspondant à 1 g.L^{-1} (Figure V-5B, Inset), indique qu'un relargage significatif est observé pour tous les points à partir de 6h d'expérience. Cependant, en observant plus précisément l'évolution des teneurs (échelle log) entre 0 et 6h, plusieurs cas de figure semblent apparaître. Ainsi, en fonction des points, une remobilisation peut être constatée dès le début de l'expérience (15mn), suivie d'une réadsorption (d'intensité variable) qui se termine par le relargage évoqué (à partir de 6h). Ce comportement est observé pour les points 3 et 12. En revanche, aux points 15 et MIS, la remobilisation rapide (15mn) n'est pas constatée : en effet, soit les teneurs restent équivalentes à la teneur normale de l'eau de mer (point 15), soit une diminution du Cd dissous est observée entre 15mn et 1h, puis les teneurs ré-augmentent jusqu'à revenir au niveau initialement mesuré (au bout de 6h, point MIS). Dans tous les cas, à partir de 6h d'agitation le relargage du Cd dans la phase dissoute est effectif, et se poursuit pendant toute la durée de la remise en suspension. Pour les deux autres ratios S/L étudiés, un relargage du Cd particulaire vers la phase dissoute est également constaté. La cinétique de ce relargage est plus rapide pour le plus faible ratio (entre 30mn et 1h). Les données présentées dans le tableau V-3 indiquent que la concentration maximale de Cd remobilisée est proportionnelle au ratio S/L, mais également à la teneur totale contenue dans le sédiment. L'augmentation du Cd dissous dans l'eau de mer peut être considérable, avec des teneurs qui peuvent être multipliées jusqu'à 120 pour le scénario simulé le plus extrême (point MIS, 10 g.L^{-1}). Les résultats obtenus indiquent clairement que chacune des expériences réalisées occasionne un enrichissement de la colonne d'eau. Plus la concentration dans la phase particulaire augmente et plus le pourcentage remobilisé à partir du sédiment diminue. Ceci semble indiquer qu'une partie seulement du Cd immobilisé dans le sédiment pourra être remobilisée, en lien soit à sa spéciation dans la phase particulaire, soit car au delà d'une certaine teneur,

une saturation de la phase dissoute s'opère qui va limiter la désorption du Cd depuis le sédiment.

Tableau V-3 : Résultats de remobilisation obtenus pour le cadmium

Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[Cd] _{tot} (ppm) tranche 0-2cm	[Cd] _{initial} (nM) (eau de mer)	[Cd] _{max} remobilisé (nM)	$\left(\frac{[Cd]_{remobilisé}}{[Cd]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[Cd]_{rem} - [Cd]_{initial}}{[Cd]_{part}} \right) (%)$
15	0.1	0.05	0.05	0.9	20	100
	1			0.4	9	83
	10			2.5	54	56
12	0.1	0.05	0.06	0.6	10	100
	1			0.6	10	100
	10			2.4	38	52
3	0.1	0.30	0.06	0.2	4	65
	1			1.8	30	64
	10			3.9	66	14
MIS	0.1	2.32	0.04	0.8	18	36
	1			3.6	80	17
	10			5.5	123	3

- Cu

La teneur en cuivre présente dans la colonne d'eau évolue en fonction du site de prélèvement. Elle passe de 8.6 nM au point 15 à 16.4 nM au point 3. Ces différences notables de concentration (teneur doublée) sont probablement provoquées par la présence des bateaux (en circulation et à quai) plus importante aux points 3, 12 et MIS, par rapport au point 15. L'utilisation de peintures antifouling au cuivre entraîne un apport en Cu dissous (cf. chapitre III et IV) et justifie les différences de concentration observées. Dans tous les cas, les valeurs mesurées apparaissent supérieures aux teneurs habituellement rencontrées en milieu marin (~ 2 nM) (ex : *Sañudo-Wilhelmy et Flegal, 1996 ; Morley et al., 1997*). Le suivi cinétique de la remobilisation du cuivre pour le ratio 1g.L⁻¹ (Figure V-4C) indique que pour l'ensemble des points étudiés, un enlèvement rapide (15mn) du cuivre présent dans l'eau de mer est tout d'abord constaté, qui est suivi par une désorption constante jusqu'à la fin de l'expérience. Les résultats obtenus pour les autres ratios étudiés conduisent aux mêmes conclusions. Concernant les différentes valeurs mesurées (Tableau V-4), les valeurs maximales remobilisées apparaissent liées d'une part au ratio S/L et d'autre part à la teneur en Cu total dans le sédiment. En effet, à quelques exceptions près, l'augmentation du ratio S/L et des teneurs totales dans le sédiment (MIS > 3 > 12 > 15) augmente la quantité de Cu relargué. Comme pour As et Cd, le pourcentage remobilisé apparaît être inversement proportionnel à la teneur totale

dans le sédiment. Ce résultat semble indiquer que seule une partie du cuivre immobilisé dans le sédiment est susceptible d'être remobilisé, en lien soit à la saturation de la phase dissoute (*i.e.* des ligands présents), soit à la spéciation du cuivre dans le sédiment. Les valeurs maximales atteintes montrent que pour l'ensemble des scénarios simulés des apports conséquents en cuivre dissous sont observés, qui peuvent multiplier jusqu'à 25 fois la teneur initialement présente dans l'eau de mer, elle-même déjà plus importante que la normale.

Tableau V-4 : Résultats de remobilisation obtenus pour le cuivre

Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[Cu] _{tot} (ppm) tranche 0-2cm	[Cu] _{initial} (nM) (eau de mer)	[Cu] _{max} remobilisé (nM)	$\left(\frac{[Cu]_{remobilisé}}{[Cu]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[Cu]_{rem} - [Cu]_{initial}}{[Cu]_{part}} \right) (\%)$
15	0.1	95.4	8.9	31.7	3.6	15.2
	1			26.3	2.9	1.2
	10			54.3	6.1	0.3
12	0.1	185.0	13.7	30.5	2.2	5.8
	1			68.0	5.0	1.9
	10			94.3	6.9	0.3
3	0.1	192.3	16.4	69.0	4.2	17.4
	1			114.5	7.0	3.2
	10			295.5	18.0	0.9
MIS	0.1	623.0	11.2	68.9	6.2	5.9
	1			271.7	24.3	2.7
	10			181.5	16.3	0.2

- Pb

Les valeurs de plomb mesurées dans l'eau de mer pour les différents points étudiés présentent des différences notables. Un gradient de concentration est observé en passant des zones les plus contaminées (MIS et 3) vers les zones moins contaminées (12, puis 15). A l'exception du point 15, les teneurs mesurées dépassent le niveau de Pb dissous habituellement rencontré en milieu marin (< 0.5 nM ; *Morley et al., 1997*), ce qui révèle un impact anthropique conséquent. Le suivi cinétique du relargage du plomb (Figure V-5D) a montré une remobilisation rapide du plomb particulaire vers la phase dissoute dès le début de l'agitation. Les teneurs en Pb dissous augmentent continuellement pendant les 6 premières heures, puis deux comportements distincts apparaissent en fonction de la concentration dans la phase particulaire. Ainsi, pour les points 12 et 15, la remobilisation est suivie par un enlèvement progressif qui diminue les teneurs dissoutes pour se rapprocher du niveau initialement mesuré dans l'eau de mer. En revanche, pour les points les plus

contaminés (*i.e.* MIS et 3), la réadsorption est beaucoup moins prononcée et des teneurs élevées (>12 nM) sont maintenues dans la phase dissoute jusqu'à la fin de l'expérience. Les résultats obtenus à partir des deux autres ratios indiquent un comportement identique (*i.e.* remobilisation en 6h, suivie d'un enlèvement contrôlé par le niveau de contamination dans la phase particulaire). Les données présentées dans le tableau V-5 indiquent que le changement du ratio S/L ne modifie pas nécessairement la quantité de plomb relarguée. Les valeurs maximales atteintes par l'expérience avec le plus faible ratio (0.1 g.L⁻¹) égalent, voire dépassent, celles obtenues avec les autres ratios. Comme cela a été constaté pour les autres ETM étudiés, le pourcentage remobilisé à partir de la phase particulaire diminue avec l'augmentation du ratio étudié. La remobilisation apparaît ainsi dépendante des caractéristiques du plomb particulaire. Par rapport à la concentration initialement mesurée dans l'eau de mer, la remise en suspension du sédiment occasionne dans chacun des cas un enrichissement important de la phase dissoute, avec des valeurs maximales qui peuvent atteindre près de 30 fois la valeur initiale.

Tableau V-5 : Résultats de remobilisation obtenus pour le plomb

Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[Pb] _{tot} (ppm) tranche 0-2cm	[Pb] _{initial} (nM) (eau de mer)	[Pb] _{max} remobilisé (nM)	$\left(\frac{[Pb]_{remobilisé}}{[Pb]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[Pb]_{rem} - [Pb]_{initial}}{[Pb]_{part}} \right) (%)$
15	0.1	80.0	0.40	7.73	19.5	19.0
	1			11.19	28.2	2.8
	10			10.51	26.5	0.3
12	0.1	160.0	0.84	4.93	5.9	5.3
	1			4.11	4.9	0.4
	10			7.55	9.0	0.1
3	0.1	227.0	1.34	12.89	9.6	10.5
	1			13.85	10.4	1.1
	10			32.96	24.7	0.3
MIS	0.1	377.0	1.30	22.77	17.5	11.8
	1			15.50	11.9	0.8
	10			7.62	5.9	0.03

- Hg et MeHg

Le suivi cinétique du relargage en mercure et en méthylmercure a été réalisé aux points 12 et 15, pour un ratio équivalent à 1g/L de sédiment sec, sur une durée de 100h (Figure V-5E et V-5F). Si les teneurs mesurées dans la colonne d'eau (Tableau V-6) sont comparables pour le mercure (0.75 ± 0.05 ng.L⁻¹), le point 15 présente des teneurs en méthylmercure nettement supérieures. Ce constat pourrait avoir comme origine une différence dans la quantité ou la qualité de la matière organique

disponible pour les bactéries méthylantes. En effet, la présence au point 15 des activités aquacoles contribue peut-être à un apport en MO plus facilement labile, qui augmenterait le rendement de méthylation. La remise en suspension du sédiment provoque une faible remobilisation de mercure vers la phase dissoute. Une augmentation rapide des teneurs est néanmoins observée au point 12 jusqu'à 30mn d'expérience (concentration doublée), puis les valeurs diminuent pour se rapprocher de la concentration initiale. Le mercure au point 15 révèle un comportement identique, avec cependant une remobilisation de plus faible amplitude. Le pourcentage maximal de mercure particulaire remobilisé (<0.02%) confirme cette très faible remobilisation dans la phase dissoute. Le suivi cinétique du relargage en MeHg indique une absence de remobilisation (ou de production) pour les deux points étudiés. Les valeurs en MeHg dissous restent proches du niveau initialement présent dans l'eau de mer. Un enlèvement du MeHg dissous, plus marquée au point 15 qu'au point 12, est même observé à partir de 10h d'agitation. Notons également que cette absence de remobilisation (ou de production) est aussi indiqué par le pourcentage de MeHg particulaire remobilisé qui reste négligeable.

Tableau V-6 : Résultats de remobilisation obtenus pour Hg et MeHg

Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[Hg] _{tot} (ppm) tranche 0-2cm	[Hg] _{initial} (ng/L) (eau de mer)	[Hg] _{max} remobilisé (ng/L)	$\left(\frac{[Hg]_{remobilisé}}{[Hg]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[Hg]_{rem} - [Hg]_{initial}}{[Hg]_{part}} \right) \%$
15	0.1	2.5	0.7	N.D.	N.D.	N.D.
	1			1.1	1.5	0.015
	10			N.D.	N.D.	N.D.
12	0.1	6.0	0.8	N.D.	N.D.	N.D.
	1			1.9	2.3	0.017
	10			N.D.	N.D.	N.D.
Point	ratio S/L (g.L ⁻¹)	[MeHg] _{tot} (ppb) tranche 0-2cm	[MeHg] _{initial} (pg/L) (eau de mer)	[MeHg] _{max} remobilisé (pg/L)	$\left(\frac{[MeHg]_{remobilisé}}{[MeHg]_{initial}} \right)_{max}$	$\left(\frac{[MeHg]_{rem} - [MeHg]_{initial}}{[MeHg]_{part}} \right) \%$
15	0.1	7.0	44.0	N.D.	N.D.	N.D.
	1			41.7	0.9	-3.32E-05
	10			N.D.	N.D.	N.D.
12	0.1	10.0	26.4	N.D.	N.D.	N.D.
	1			37.8	1.4	1.15E-04
	10			N.D.	N.D.	N.D.

V-2.1d. Discussion sur les cinétiques de remobilisation observées.

Un paramètre important vis-à-vis de la remobilisation des ETM est la composition granulométrique des sédiments remis en suspension. En effet, plus le sédiment

étudié sera riche en particules fines et plus il sera facilement mis en suspension dans l'eau. La surface spécifique des particules fines ($<63\mu\text{m}$) étant nettement plus importante que celle des particules grossières ($>63\mu\text{m}$), un sédiment fin mis en agitation limitera d'autant plus la remobilisation des ETM (*Cantwell et al., 2008*). De la même façon, l'augmentation des teneurs en particules fines dans la phase dissoute augmentera également l'adsorption des composés dissous présents dans l'eau de mer.

Les cinétiques de remobilisation observées lors de nos expériences de remise en suspension indiquent différents comportements, fonction de l'ETM étudié et du ratio S/L simulé. Contrairement aux études réalisées à partir de sédiments fortement anoxiques (*Simpson et al., 1998 et 2000 ; Saulnier et Mucci, 2000 ; Zoumis et al., 2001 ; Caetano et al., 2003 ; Cantwell et al., 2002, 2004 et 2008 ; Kim et al., 2004 et 2006 ; Cappuyns et Swennen, 2005*), dans le cas présent (*i.e.* sédiments de surface) l'oxydation des sulfures en milieu oxygéné ne peut a priori pas expliquer les comportements observés. Par conséquent, d'autres processus physico-chimiques doivent se dérouler lors de la remise en suspension des sédiments étudiés dans l'eau de mer. Afin d'expliquer les différentes cinétiques de remobilisation observées, une représentation schématique des principaux mécanismes de sorption est proposée Figure V-6. Concernant les processus de remobilisation, 4 mécanismes principaux conduisant à une désorption des ETM peuvent être définis : (1.a) équilibre de sorption des ETM entre la solution et les sites de surfaces des particules, (1.b) compétition avec des espèces en solution (ex. Ca^{2+} ou Mg^{2+} pour les métaux, PO_4^{3-} pour As, ...), (1.c) complexation avec des ligands inorganiques (ex. Cl^- , OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ...) et/ou organiques (ex. MOD, exsudats, protéines, ...), et (1.d) désorption partielle (ex. MOP) ou dissolution (ex. sulfures) de phases porteuses. Concernant l'enlèvement des ETM de la phase dissoute, 4 processus principaux peuvent être proposés : (2.a) adsorption sur des sites de surface libres ou occupés par des éléments faiblement associés (ex. Na^+), (2.b) sur des sites de surface libérés par des métaux initialement adsorbés, (2.c) internalisation dans la structure poreuse de certaines phases porteuses (ex. argiles), et (2.d) adsorption sur des phases porteuses néoformées (ex. oxy-hydroxydes de Fe).

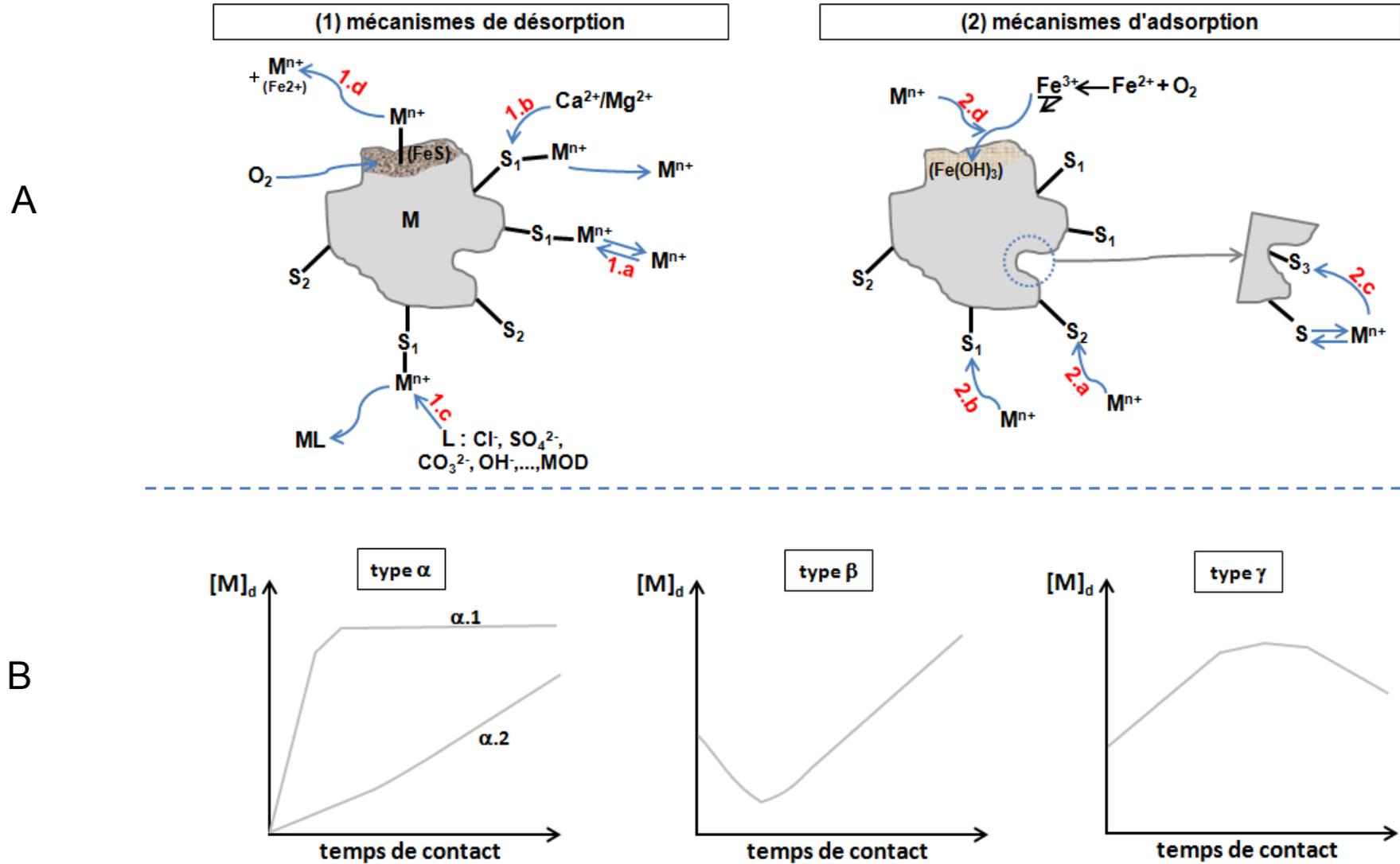


Figure V-6 : (A) Représentation schématique des mécanismes de sorption principaux contrôlant l'échange dissous/particulaire des ETM, (B) Types de remobilisation observés en fonction du temps de contact

Du point de vue de la cinétique, il est évident que des différences existent entre ces différents mécanismes : (1.a) est probablement assez rapide et dépendant du ratio S/L (plus S/L est grand, plus la concentration en ETM désorbé augmente, mais avec un % remobilisé moindre). (1.b) doit être plus lent, car résultant de la somme de 2 cinétiques (*i.e.* désorption de l'ETM + adsorption du compétiteur). Les ETM concernés par ce type de réactions seront ceux présents sur des sites dont la constante de sorption est faible (ex. carbonates). (1.c) est également plus lent que (1.a) car résultant de la somme de 2 cinétiques (désorption et complexation). Par analogie avec les ligands organiques dissous, il a été montré que ces cinétiques pouvaient être de l'ordre de quelques heures (*Louis et al., 2009*). Enfin pour (1.d), deux cas de figure se présentent, (1.d1) et (1.d2). (1.d1) correspond à une désorption partielle de la MOP (ex. macromolécules organiques sorbées sur les particules (argiles, oxy-hydroxydes..) qui se rééquilibre avec la phase dissoute (*i.e.* MOP/MOD)). Ce processus devrait être cinétiquement assez rapide. Les ETM complexés par ces macromolécules seraient donc remobilisés en même temps que la MOD. (1.d2) correspond à une dissolution de phases porteuses (ex. oxydation de FeS ou FeS₂ par O₂), mécanisme plus lent car dépendant de la cinétique d'oxydation des sulfures qui peuvent s'avérer relativement stables, même en conditions oxiques.

La même discussion peut être effectuée pour les mécanismes d'adsorption. Ainsi, (2.a) est probablement assez rapide et influencé par le ratio S/L (plus il augmente, plus la sorption augmente). (2.b) est plus lent car dépendant de la cinétique de désorption préalable de l'ETM (1.b ou 1.c) et de la cinétique de remplacement (ex. Pb²⁺ vs. Ca²⁺). (2.c) dépend de la cinétique de désorption de l'ETM suivie par leur internalisation (donc probablement assez lent). Enfin, si (2.d) peut être assez rapide (car cinétiquement seulement contrôlée par les vitesses d'oxydation de Fe²⁺ et Mn²⁺ et précipitation de leurs formes oxydées) pour l'oxydation des composés réduits venant de l'EI (donc directement disponibles) ; dans le cas de l'oxydation des sulfures (si présents), ce mécanisme sera plus lent (mais néanmoins plus intense) car dépendant en premier lieu de la cinétique de réoxydation des sulfures (1.d).

A partir des résultats obtenus au cours des expériences de remise en suspension, 3 types principaux de remobilisation ont pu être identifiés (cf. Figure V-6) : type α = remobilisation continue plus ou moins rapide ($\alpha.1$ et $\alpha.2$) ; type β = enlèvement rapide suivi d'une remobilisation ; type γ = remobilisation suivi d'un enlèvement.

La discussion effectuée permet de faire une comparaison entre les différents types de remobilisations observés et les principaux mécanismes de sorption proposés. Ainsi, le type $\alpha.1$ (remobilisation rapide), probablement explicable par le mécanisme (1.a), correspond aux remobilisations de As et Hg. Le type $\alpha.2$ (remobilisation progressive) peut être attribué aux mécanismes (1.b), (1.c) ou (1.d). Ce cas a été observé pour Cu et Cd. Le mécanisme (1d.2) est peu probable car les sédiments étudiés sont a priori dépourvu de sulfures. D'autre part les cinétiques observées pour ces ETM étant assez lentes, cela exclue également le mécanisme (1.d1). Dans le sédiment, il a été montré que Cd pouvait être associé faiblement à certaines phases porteuses telles que les carbonates (*Guo et al., 1997*), le rendant donc potentiellement remobilisable. De plus, plusieurs études ont démontré qu'une compétition entre le Cd et les ions majeurs (divalents) présents dans l'eau de mer (*i.e.* Ca et Mg) s'exerçait vis-à-vis des sites d'adsorption disponibles (1.b). Cette compétition provoque ainsi la désorption du Cd particulaire vers la phase dissoute, où il est maintenu en solution par la formation de chloro-complexes (1.c) de Cd stables (*Paalman et al., 1994 ; Caetano et al., 2003 ; Millward et Liu, 2003 ; Roberts, 2012*). En outre, la concentration en particules mise en suspension étant très faible en comparaison des teneurs présentes dans le sédiment, cela augmentera d'autant plus (en fonction du ratio S/L) la compétition exercée par les cations majeurs, et favorisera donc la désorption du Cd. Ces processus justifieraient les cinétiques de remobilisation observées pour Cd. Concernant le comportement de Cu, si le mécanisme (1.b) peut également être proposé, la forte affinité de Cu pour la MOD (*Bruland et Lohan, 2004 ; Cobelo-Garcia et Prego, 2004 ; Louis et al., 2009*) indiquerait que le mécanisme (1.c) est privilégié.

Le type de remobilisation β présente une adsorption rapide attribuable au mécanisme (2.a) puis une phase de désorption progressive attribuable aux mécanismes (1.b) et (1.d). Le mécanisme (2.a) pourrait donc justifier l'adsorption observée pour Cu et Cd (pour ratios S/L : 1 et 10 g.L⁻¹). L'augmentation du nombre de particules mises en

suspension augmente également la teneur de ces différentes phases porteuses et l'intensité de l'adsorption.

Enfin, le type γ commence par une désorption progressive correspondant aux mécanismes (1.b) à (1.d), suivie d'une adsorption liée aux mécanismes (2.b) à (2.d). Ce cas est observé pour le Pb. La forte affinité de Pb pour les particules (*Widerlund et al., 2002 ; Yuan et al., 2004 ; Eggleton et Thomas, 2004 ; Caplat et al., 2005 ; Canavan et al., 2007*), l'absence supposée de sulfures dans les sédiments de surface, et le fait que l'adsorption de Pb ne débute qu'à partir d'un temps assez long (*i.e.* 6h) indiqueraient que les mécanismes responsables de l'adsorption observée seraient (2.b) et (2.c). Ce type de processus a déjà été observé dans des études similaires, par exemple par *Caetano et al. (2003)* qui ont constaté un enlèvement encore plus intense et rapide de Pb, probablement explicable par le ratio S/L utilisé (35 g.L⁻¹ de sédiment humide) associé à une concentration initiale en Pb très élevée (22 nM).

Le comportement de MeHg observé apparaît lié à celui de Hg. En effet, comme évoqué au chapitre III, la méthylation étant gouvernée par la disponibilité du mercure dissous pour les bactéries méthylantes, la faible remobilisation de Hg dissous observée limitera également la production de MeHg. D'autre part, la forte affinité de MeHg contenue dans le sédiment pour les particules, confirmée par le très faible pourcentage de MeHg remobilisé (Tableau V-6), limitera également sa désorption vers la colonne d'eau. La diminution observée à partir de 10h pourrait être attribuée à l'adsorption du MeHg dissous sur une phase porteuse présente dans le sédiment (MOP, oxy-hydroxydes, ...).

Pour conclure ce paragraphe sur les expériences en batch de remise en suspension, la figure V-7 représente l'évolution du pourcentage maximum remobilisé dans la phase dissoute en fonction de la quantité de métal particulaire mis en suspension. Même si les courbes présentées ne font intervenir qu'un nombre limité de résultats (12 par ETM), les données apparaissent significativement corrélées ($0.82 < R^2 < 0.93$). Bien que préliminaires et devant être complétés par des études sur des sédiments profonds (donc très anoxiques et potentiellement plus contaminés), ces résultats pourraient s'avérer utiles pour les gestionnaires. En effet, d'un point de vue opérationnel en connaissant le niveau de contamination d'un sédiment ces relations

empiriques permettraient, en définissant une limite (ex. niveau écotoxique) de concentration dissoute en ETM, d'établir un seuil de MES (facilement mesurable *in-situ* par turbidité) à ne pas dépasser par exemple au cours d'une opération de dragage.

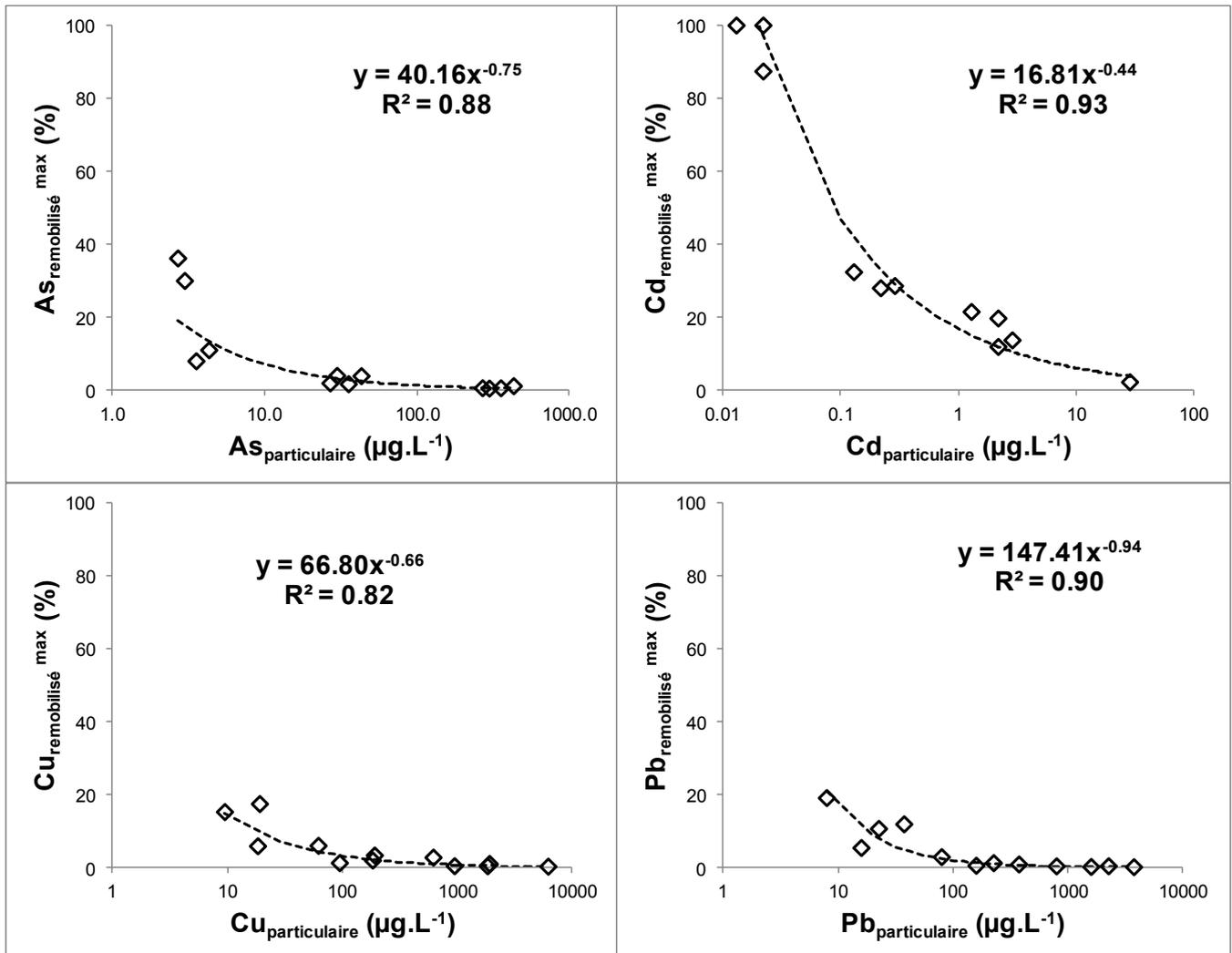


Figure V-7 : proportion d'ETM remobilisé en fonction de la concentration particulaire remise en suspension.

V-2.2. Résultats des expériences *in-situ* au point 15

V-2.2a. Arsenic

L'évolution de l'arsenic remobilisé dans la phase dissoute en fonction du nombre de particules mis en suspension (MES) est représenté sur la figure V-8. La valeur

maximale de particules remobilisées atteint au plus fort des prélèvements environ 5 g.L^{-1} , ce qui indique que l'approximation faite à 10 g.L^{-1} est assez représentative d'un dragage. La concentration en As mesurée dans le bas de la colonne d'eau avant le début des opérations ($1.8 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, soit 24 nM) est conforme à celle qui a été mesurée pour les expériences en batch (22 nM). L'évolution de l'arsenic remobilisé durant ces opérations de dragage apparaît être corrélée à la teneur en particules mise en suspension ($R^2 = 0.97$), ce qui semble indiquer que la remobilisation est principalement provoquée par l'équilibre de sorption de As entre la solution et les sites de surface des particules (mécanisme 1.a). La concentration maximale d'arsenic dissous atteinte ($14.1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) représente tout de même près de 8 fois le niveau normal mesuré dans l'eau de mer. Il apparaît donc que la remobilisation in situ a relargué beaucoup plus d'arsenic dissous que les expériences simulées en laboratoire (ratio 10 g/L , point 15, $[\text{As}]_{\text{max}} = 2.7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Cette différence d'intensité est probablement explicable par l'épaisseur de la couche draguée, concernant les 20 premiers cm de sédiment où les conditions anoxiques sont totalement établies. Par conséquent, la mise en suspension de sédiments anoxiques dans une eau oxygénée a pu provoquer le relargage de l'arsenic immobilisé sous forme de sulfures d'arsenic, ou piégé dans les sulfures de fer (cf. chapitre IV), ce qui justifierait l'intensité supérieure de remobilisation observée ici par rapport aux expériences de batch. Ces résultats sont en accord avec ceux de *Saulnier et Mucci (2000)* qui montrent que la remise en suspension de sédiments anoxiques provoque une rapide et forte désorption de As, associée à une remobilisation du fer et du manganèse (Figure V-6, mécanisme 1.d2). Leurs résultats montrent une remobilisation maximale d'environ $15 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ ce qui est en accord avec nos résultats. Il faut noter que dans leurs expériences cette remobilisation est suivie par un enlèvement ($t > 10 \text{ h}$), liée à l'adsorption d'As sur des oxy-hydroxydes de Fe et Mn néoformés (Figure V-6A, mécanisme 2.d). Un processus similaire pourrait également être envisagé dans notre cas.

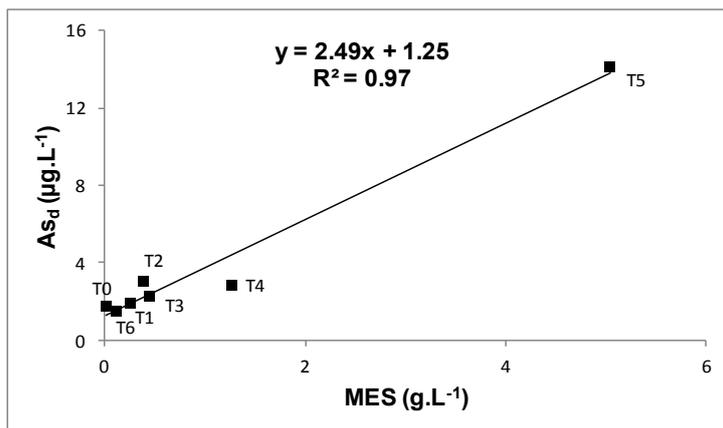


Figure V-8 : Evolution au point 15 des teneurs en As dissous en fonction de la quantité de particules remises en suspension.

Ces valeurs d'As remobilisé ont été tracées sur la Figure V-9 en fonction des concentrations estimées en As particulaire (teneur en As de $25 \mu\text{g.g}^{-1}$ correspondant à la moyenne des valeurs déterminées sur les 20 premiers cm de la carotte 15HR, cf. III-2.2). Par rapport à la relation empirique déterminée à l'aide des expériences en batch (figure V-6), 2 points s'en écartent, probablement à cause de la plus forte remobilisation de As liée à la réoxydation des sulfures (*Saulnier et Mucci, 2000*). Ceci confirme qu'il faudra poursuivre ce travail par des expériences menées sur du sédiment anoxique afin d'établir une relation adaptée à ce type de situation.

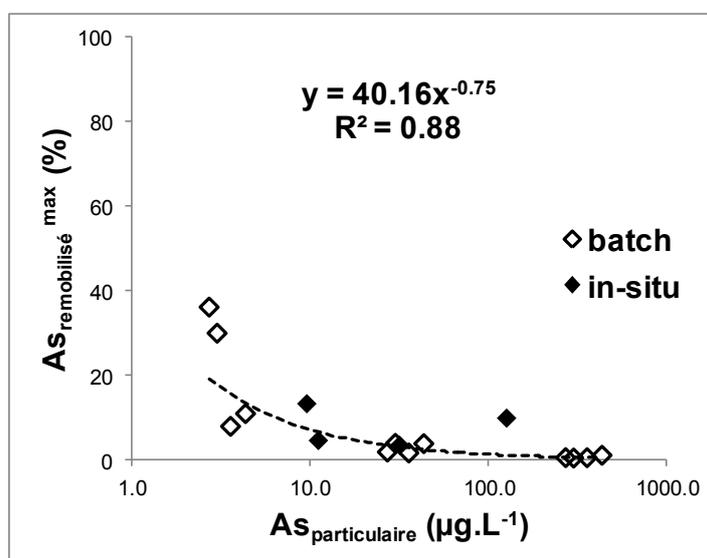


Figure V-9 : arsenic remobilisé en fonction de la quantité de métal particulaire mis en suspension.

V-2.2b. Mercure

Les résultats obtenus dans le cas de ce dragage in-situ ont indiqué une faible remobilisation du mercure, confirmant donc les résultats obtenus par les expériences en batch. Pour l'ensemble des prélèvements, le pourcentage ($Hg_{\text{dissous}}/Hg_{\text{particulaire}}$) est compris entre 0.05 et 0.25%. La valeur maximale atteinte dans la phase dissoute ($MES = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $[Hg]_d = 2.3 \text{ ng.L}^{-1}$) représente 1.6 fois la teneur initialement mesurée dans le bas de la colonne d'eau, ce qui est similaire à la remobilisation observée en batch (1.5 fois la teneur initiale, pour une $[MES] = 1 \text{ g.L}^{-1}$). Malgré cette faible remobilisation, il n'est pas exclu que la forte contamination en mercure des sédiments de la rade de Toulon (cf. Chap 3) puisse tout de même entraîner des risques. En effet, des processus conduisant à une remise en suspension de sédiments anoxiques sur des durées plus importantes (ex. dragage) et/ou à un transport de particules contaminés assimilables par des organismes filtreurs (ex. moules) pourraient se révéler problématiques.

V-2.3. Risques toxiques occasionnés par la remobilisation des ETM

Les concentrations en métaux remobilisés au cours de ces expériences de remise en suspension, significativement plus élevées que les concentrations initiales, laissent présager de possibles effets sur le biota. Ce risque écotoxique reste pour autant difficile à évaluer car dépendant de plusieurs paramètres. Ainsi, il évoluera en fonction de la substance incriminée et de sa potentielle biodisponibilité (liée à la spéciation), du scénario d'exposition (chronique, aiguë), du mode d'exposition (contact, ingestion), de la durée d'exposition, mais également des différentes espèces ciblées (ex : phytoplanctons, zooplanctons, mollusques, poissons...), et de leurs aptitudes à développer des mécanismes de résistance.

Les valeurs en ETM dissous atteintes dans les différents scénarios de remise en suspension simulés ont été comparées aux seuils à partir desquels une inhibition de la croissance du phytoplancton a pu être observée (source : données écotoxicologiques répertoriées par l'INERIS). Le phytoplancton étant un des premiers maillons du réseau trophique (*i.e.* chaîne alimentaire) dans le milieu aquatique, l'effet

d'une exposition aux ETM sur sa croissance apparaît être un indicateur approprié pour en évaluer l'impact écotoxicologique.

L'évolution des teneurs en Cd remobilisées vers la phase dissoute a indiqué que pour l'ensemble des points étudiés avec le ratio représentatif d'une tempête (0.1 g.L^{-1}), les teneurs remobilisées ne devraient pas atteindre le seuil de toxicité (équivalent à 1.5 nM). Ce seuil ne devrait pas non plus être atteint par la remise en suspension provoqué par le passage d'un bateau. En effet, même si pour le point le plus contaminé une concentration de 3.5 nM a été mesurée, cette valeur correspond à 1 semaine de remise en suspension, ce qui dépasse probablement le temps moyen de résidence des particules dans la colonne d'eau consécutivement au passage de bateaux. Par contre, les expériences conduites avec un ratio S/L de 10 g.L^{-1} représentatif d'un dragage indiquent que pour l'ensemble des points, la valeur seuil sera dépassée à partir d'une semaine de remise en suspension. Les valeurs maximales atteintes (jusqu'à 5.5 nM pour le point MIS) indiquent clairement qu'un risque écotoxique pourra être occasionné par ce type d'activité.

Concernant le cuivre, la limite de toxicité ($\approx 7 \text{ nM}$) est atteinte pour la plupart des sites étudiés dans la rade de Toulon, et ceci en conditions normales (*i.e.* sans agitation). Par conséquent, les concentrations mesurées lors des diverses expériences de remise en suspension (avec des valeurs pouvant atteindre près de 300 nM dans le cas d'un dragage) indiquent que le risque écotoxique est évident. La compréhension de la toxicité des métaux pour les organismes marins nécessite de connaître leur biodisponibilité, qui est contrôlée par leur spéciation chimique. Certaines formes chimiques, comme le métal ion libre hydraté, sont plus facilement assimilés par le biota (*Hirose, 2007*). La détermination de la spéciation des métaux nécessitent l'utilisation d'outils analytiques spécifiques et des calculs mathématiques basés sur des codes de spéciation (MINEQL, FITEQL, CHESS) (*Westall et al., 1976 ; Herbelin et Westall, 1999; Van der Lee et De Windt, 2000*). Dans les systèmes aquatiques, la MOD est connue pour contrôler fortement la spéciation des métaux (*Bruland and Lohan, 2004*). Dans une étude réalisée par le laboratoire PROTEE, les interactions entre Cu et la MOD marine de la Rade de Toulon ont été caractérisées (*Louis et al., 2009b*). A partir des paramètres de complexation de la MOD obtenus, la spéciation de Cu et la concentration en Cu^{2+} ion libre peuvent être évaluées. Ces paramètres

ont récemment été utilisés pour évaluer l'effet de l'acidification des océans sur le contrôle des teneurs en MOD, influençant la spéciation des métaux en milieu marin (Millero *et al.*, 2010). En prenant en compte les résultats (S, pH, COD) obtenus au cours des expériences de remobilisation, les concentrations en Cu^{2+} ion libre ont été calculées à l'aide du logiciel MINEQL pour chaque point et chaque ratio S/L, en prenant à chaque fois la valeur maximale de Cu remobilisée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V-10 et comparés à la limite de toxicité (10^{-11} M de Cu^{2+}) définie par Sunda *et al.* (1987) pour du zooplancton marin. Si les points correspondant aux concentrations en Cu mesurées dans les eaux de mer avant remise en suspension dépassent légèrement cette limite, ceux correspondant aux S/L les plus importants, plus de 1000 fois au dessus de la limite, attestent d'un effet écotoxique important pouvant occasionner des perturbations significatives chez ces organismes biologiques qui constituent l'un des premiers maillons de la chaîne trophique. Même si de tels résultats méritent d'être confirmés par des études biologiques plus poussées, ils posent la question de l'impact de processus (ex. dragage) conduisant à une remise en suspension importante et longue de sédiments contaminés.

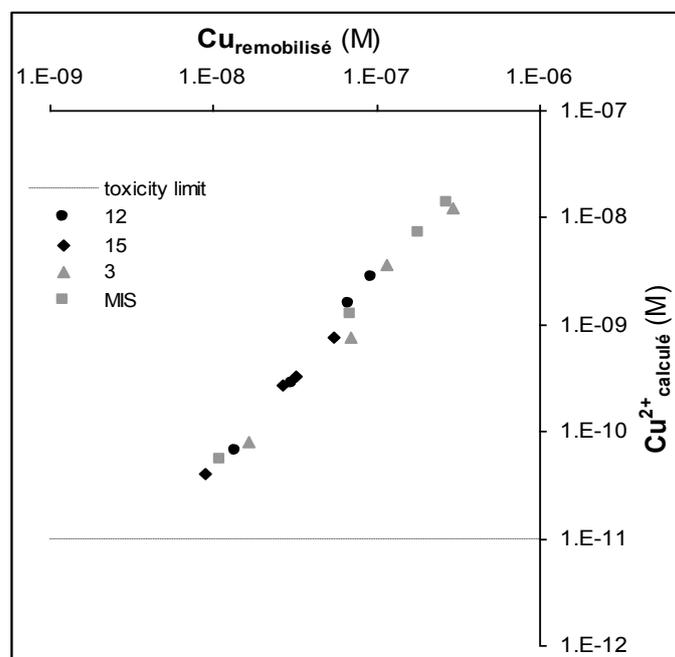


Figure V-10 : Variation des concentrations en Cu^{2+} ion libre calculées (MINEQL) en fonction des concentrations maximales en Cu remobilisé mesurées pour les différentes expériences

Le plomb indique également un comportement problématique. En effet, la valeur seuil de toxicité, fixée à 2.5 nM, est atteinte rapidement (en 15mn) et cela pour tous les cas de remise en suspension simulés. Les concentrations en Pb dissous restent, qui plus est, supérieures au seuil pendant une longue durée (si l'agitation demeure). Ces observations laissent présager un fort risque pour le biota, en particulier au point 15, où des moules et des poissons sont élevés. La remise en suspension occasionnée par le passage des bateaux (tous les jours), par les coups de vent (régulier) et par un éventuel dragage, provoque une augmentation conséquente des teneurs en Pb dissous. Ce Pb remobilisé pourra éventuellement s'accumuler dans la chair des moules (organismes filtreurs) et dans celles des poissons, bien que ces derniers reçoivent une alimentation sous forme de granulés limitant a priori les transferts par voie trophique.

Si l'arsenic remobilisé a pu provoquer une augmentation non négligeable des teneurs dissoutes (atteignant 190 nM dans le cas du dragage in-situ), sa spéciation en milieu oxygène (forme oxydée As+V), moins toxique que sa forme réduite (As+III), devrait limiter les risques probables sur le biota.

La remobilisation observée du mercure a indiqué une rapide augmentation des teneurs (15-30mn), suivie d'une réadsorption pour revenir au niveau initialement présent dans l'eau de mer. Les valeurs maximales atteintes restent cependant inférieures au seuil de toxicité (estimé à 5 nM), ce qui suggère que malgré les fortes teneurs présentes dans le sédiment le risque pour les organismes benthiques est modéré. Le méthylmercure, qui est la forme la plus toxique du mercure, ne semble pas non plus engendrer un risque écotoxique important.

CONCLUSION

Les objectifs de ce chapitre étaient de simuler différents scénarios de remise en suspension de sédiments afin d'évaluer le potentiel de remobilisation des ETM vers la colonne d'eau. En effet, après avoir déterminé les teneurs présentes dans le sédiment (chapitre III), puis étudié les mécanismes contrôlant leur mobilité (chapitre IV), il apparaissait important de mesurer les conséquences probables d'événements naturels (tel que l'effet d'une tempête), ou occasionnés par les activités humaines (tel que le passage des bateaux, ou le dragage du sédiment). Les résultats obtenus ont indiqué des comportements différents en fonction du scénario simulé, des différents ETM et des niveaux de contamination présents dans le sédiment. Dans les conditions étudiées, As et Hg présentent une faible remobilisation, probablement contrôlée par un processus d'équilibre entre les fractions particulaire et dissoute. A l'inverse, Cu et Cd sont fortement remobilisés, suivant des processus progressifs de désorption (compétition avec des cations divalents, complexation avec des ligands inorganiques ou organiques, ...). Lorsque le ratio S/L est important, ces processus sont précédés par une étape d'enlèvement rapide, probablement par adsorption sur des sites de surface non-occupés. Les concentrations maximales en Cu et Cd remobilisés peuvent dépasser les concentrations initiales par des facteurs allant respectivement jusqu'à ~25 et plus de 100. Pb est également fortement remobilisé (jusqu'à un facteur ~30), mais présente une cinétique différente avec un maximum de remobilisation à ~6h, suivi d'une réadsorption, d'autant plus intense que le ratio S/L est élevé. Les prélèvements réalisés *in-situ* pendant des opérations de dragage (plongeurs) ont conduit aux mêmes conclusions que les expériences de batch pour As et Hg, i.e. un équilibre rapide entre fractions dissoute et particulaire. Les concentrations atteintes pour As sont pour autant plus importantes, ce qui est probablement lié à la remise en suspension de sédiments anoxiques entraînant une réoxydation des sulfures associée à une remobilisation d'As, comme cela a été décrit dans la littérature (ex. *Saulnier et Mucci, 2000*). Dans une optique opérationnelle, des relations empiriques ont été établies à partir des résultats obtenus, permettant de relier la proportion d'ETM remobilisée à partir de la concentration en ETM particulaire remise en suspension. En fixant une limite de concentration en ETM dissous à ne pas dépasser, par exemple à partir d'un seuil de toxicité, et en connaissant le niveau de contamination des sédiments remaniés, il serait ainsi possible de définir un seuil

de MES à ne pas dépasser, facilement contrôlable par mesure de turbidité par exemple au cours d'une opération de dragage. Finalement, les valeurs en ETM dissous atteintes dans la colonne d'eau par les différents scénarios simulés ont été comparées aux seuils écotoxiques pour lesquels une inhibition de la croissance du phytoplancton a pu être observée. Les résultats indiquent clairement que Cu et Pb sont les deux ETM les plus problématiques dans la rade de Toulon, car présentant les plus forts risques écotoxiques. Cd a montré quant à lui une remobilisation pouvant devenir problématique dans le cas de processus conduisant à une remise en suspension intense (ex. dragage). Ces conclusions démontrent clairement la nécessité d'employer des techniques de dragage adaptées, limitant au maximum la remise en suspension du sédiment (par la pose d'une membrane géotextile, ou par l'étalement dans le temps des opérations), afin de minimiser autant que possible les risques de remobilisation des ETM vers la colonne d'eau et les risques encourus par le biota.

Plusieurs perspectives peuvent-être avancées pour améliorer le travail réalisé. Ainsi, il apparaît utile de réitérer ces expériences de remise en suspension à partir de sédiments plus profonds, où les conditions anoxiques seraient déjà établies, et qui de fait serait plus représentatives d'un dragage réel. La détermination des différentes fractions sur lesquelles sont distribuées les ETM dans le sédiment devront également être déterminées, par le biais d'extraction séquentielles (ex : *Tessier et al., 1979* ; *Quevauviller et al., 1994*) et d'analyses DRX pour permettre d'améliorer l'interprétation des remobilisations observées. Le dosage des teneurs en AVS contenus dans le sédiment devra également être effectué pour permettre l'interprétation des remobilisations observées lors d'expériences de resuspension à partir de sédiments anoxiques. Enfin, il conviendra de modéliser mathématiquement les données à partir d'équations cinétiques, afin d'améliorer la prédictivité de ces expériences, et de mieux comprendre les processus en jeu.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur le diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes de la Rade de Toulon, un écosystème particulier soumis à de nombreuses activités anthropiques. L'étude présentée ici est originale par plusieurs aspects. En effet d'une part la couverture spatiale réalisée (grâce au soutien logistique de la Marine Nationale et du SHOM) a été importante avec 55 points de prélèvement répartis sur 52 km² permettant d'obtenir une cartographie précise de la contamination de surface, d'autre part c'est probablement l'une des premières études scientifiques bénéficiant de l'accès à des zones militaires en activité. Le travail de recherche effectué, partie intégrante du projet CARTOCHIM initié par le Contrat de Baie Rade de Toulon, a eu pour objectif de caractériser les sédiments de la Rade non seulement vis-à-vis de leurs teneurs en métal total (*i.e.* As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, et Zn), mais également de leurs principales caractéristiques physiques (*i.e.* granulométrie, teneur en COT/CIT, éléments majeurs, taux de sédimentation). Les analyses effectuées ont porté sur le sédiment de surface (0-5 et 5-10 cm ; 55 points) intégrant donc les apports anthropiques récents, mais aussi sur des carottes plus profondes [6 carottes Interface (~ 60 cm, découpées tous les 2 cm) et 1 carotte Kullenberg (~4.3 m, découpée tous les 10 cm)] permettant d'étudier l'historique des apports qui se sont déroulés sur la Rade et de déterminer le bruit de fond géochimique de la zone. Une fois ce diagnostic établi, une étude de la mobilité des ETM dans le sédiment et à l'interface avec la colonne d'eau a été entreprise. Dans cette optique le comportement des espèces dissoutes (ETM et composés majeurs) a été étudié grâce à l'analyse des eaux interstitielles et des eaux surnageantes, en relation avec leurs teneurs dans la fraction solide, des six carottes d'interface couvrant un gradient de contamination et répartie dans l'intégralité de la Rade. Les principales réactions diagénétiques se déroulant dans la colonne sédimentaire ont été prises en compte afin de déterminer leurs impacts sur le comportement des ETM, en particulier sur la détermination des flux diffusifs. Enfin, des essais préliminaires de remise en suspension de sédiments de surface ont été menés en laboratoire (batch) et sur le terrain ("dragage" réalisé par des plongeurs), pour évaluer les conséquences sur la remobilisation des ETM vers la colonne d'eau d'événements naturels (*i.e.* tempêtes) ou provoqués par les activités anthropiques (*i.e.* trafic nautique, opérations de dragage).

Les résultats obtenus pour la distribution spatiale de surface (0-5 et 5-10 cm) des 8 ETM définis comme prioritaires par la Directive Cadre sur l'Eau ont indiqué une contamination faible en Cd, Cr et Ni, et une contamination modérée en As. En revanche, Cu, Pb et Zn ont révélé une très forte contamination de tout le nord de la petite rade, en particulier dans les zones les plus enclavées où sont concentrées les activités anthropiques et où le renouvellement des masses d'eau est le plus faible, tandis que la grande rade (ouverte sur la pleine mer) est apparue moins affectée. Les valeurs de Hg sur la rade entière s'étendent sur 3 ordres de grandeurs (0.03 à 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$), les plus fortes teneurs étant comme pour les autres ETM observées dans le nord de la petite rade. La distribution spatiale de ces contaminants (*i.e.* Hg, Cu, Pb et Zn) atteste d'un export de la contamination de la petite vers la grande rade gouverné par les courants de fond. Le calcul des facteurs d'enrichissement (EF normalisé à Al) et des indices de géoaccumulation (Igeo) a confirmé les observations faites à partir des teneurs mesurées, *i.e.* un fort enrichissement en Cu, Pb et Zn et un enrichissement extrême des sédiments en Hg ($\text{EF}_{\text{max}} > 1500$).

Les 6 carottes sédimentaires étudiées ont toutes présenté un pic de contamination (As, Cu, Hg, Pb et Zn) vers 10 cm de profondeur révélant un épisode de co-contamination probablement attribuable aux conséquences de la seconde guerre mondiale compte tenu du taux de sédimentation moyen déterminé (^{210}Pb) sur les mêmes carottes à $0.21 \pm 0.05 \text{ cm.an}^{-1}$. Les différences d'amplitudes observées pour ce pic commun ont confirmé que la contamination avait pour origine le nord de la petite rade (ex. jusqu'à 126 et 2820 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Hg et Cu dans la darse Missiessy de l'arsenal). Les résultats obtenus ont permis de calculer le stock de contaminants sur la couche 0-10 cm, puis d'extrapoler ces stocks aux 40 premiers cm du sédiment à partir des profils verticaux. Les valeurs obtenues, par exemple ~26 t de Hg pour un bruit de fond géochimique de ~0.3 t, permettent de mieux appréhender l'ampleur de la contamination de la Rade. Le calcul des valeurs m-ERM-q (moyenne des valeurs de "Effect Range-Median" déterminées pour les 8 contaminants (*Long et al., 1998 et 2000*)) a indiqué que les sédiments de la rade pouvaient représenter un risque écotoxique non négligeable pour les organismes benthiques, et ce même dans certaines zones de la grande rade. Considérant les niveaux de contamination préoccupants en Hg, cet élément a fait l'objet d'une étude complémentaire dont les résultats les plus marquants sont : (1) MeHg n'a pas une origine anthropique dans la

rade de Toulon mais est produit in-situ par les bactéries dans la couche de surface ; (2) une relation significative reliant la teneur en MeHg à la teneur en Hg total a été mise en évidence grâce au nombre important de données (158) et au large domaine de variation de ces 2 paramètres sur la rade de Toulon. Cette relation s'est avérée valable pour des résultats de la littérature concernant des sédiments de surface issus de diverses origines (*i.e.* côtiers, estuariens ou de rivières) et ce quelque soit la forme du mercure présente ; (3) l'archive des niveaux de contaminations obtenue à l'aide de l'analyse de la carotte Küllenberg au point 15 (4.3 m, soit ~2150 ans) a confirmé l'hypothèse, formulée par *Elbaz-Poulichet et al. (2011)*, d'épisodes historiques (vers ~1660 et 1150 ans) d'apports atmosphériques en Hg liés à la déforestation.

Compte tenu des niveaux de concentration en ETM mesurés sur la fraction solide des sédiments, il s'est avéré important d'étudier les mécanismes contrôlant leur mobilité dans la colonne sédimentaire ainsi que leur flux diffusif à l'interface avec la colonne d'eau. Les réactions diagénétiques qui se déroulent dans le sédiment et qui ont une influence prépondérante sur le comportement des ETM ont été mises en évidence. L'intensité de ces réactions est probablement contrôlée par la labilité de la MO biodégradable et par la teneur dans le sédiment des oxydants facilement réductibles par les bactéries. L'affinité des ETM pour les différentes phases porteuses présentes dans le sédiment est un facteur clé pouvant expliquer les profils observés, les principales étant : la MOP (pour Cu et Cr) ; les oxydes de manganèse (pour Cr et Co), les oxy-hydroxydes de fer (pour As et Pb), les carbonates (pour Mn) et les sulfures de fer (FeS et FeS₂ ; pour As, Co, et Ni). Les réactions de complexation, de désorption et de (co-) précipitation des ETM avec les ligands forts présents dans les eaux interstitielles influencent également leurs comportements. Ainsi, la MOD semble influencer la dynamique de As et Cr (désorption /complexation) ; et les sulfures dissous ceux de Fe, Cu et Pb (précipitation) et ceux de Co et Ni (complexation/précipitation). D'autre part, les réactions diagénétiques en solubilisant certaines phases porteuses sous l'IES provoquent l'apparition de gradients de concentration, responsables de flux diffusifs d'ETM vers la colonne d'eau. Si les flux calculés après simulation des profils à l'aide de PROFILE sont apparus assez faibles pour l'essentiel des ETM étudiés (*i.e.* Co, Cr, Cu, Ni, Pb) révélant que les processus d'immobilisation semblent efficaces dans les sédiments de la rade de Toulon, As et

Mn indiquent des flux vers la colonne d'eau significatifs, pouvant potentiellement enrichir la colonne d'eau et perturber leurs profils sédimentaires.

D'autres mécanismes sont susceptibles de conduire à un transfert des ETM vers la colonne d'eau, par exemple la remise en suspension du sédiment. La remobilisation des ETM (As, Cd, Cu, Hg, Pb) au cours d'expériences simulées en laboratoire a été étudiée. Les résultats ont montré différents comportements qui sont fonction du scénario simulé (ratio S/L), des ETM et de leurs niveaux de contamination dans le sédiment. Si As et Hg ont présenté une faible mais rapide remobilisation, Cu, Pb et Cd sont fortement remobilisés, augmentant les concentrations initiales de l'eau de mer par des facteurs allant respectivement jusqu'à 25, 30 et plus de 100. Des relations empiriques ont été établies à partir des résultats obtenus permettant de relier la proportion d'ETM remobilisée à partir de la concentration en ETM particulaire remise en suspension. Le suivi de la remobilisation de As et Hg pendant un dragage *in-situ* a confirmé que leur remobilisation est probablement due à un équilibre rapide entre les fractions dissoute et particulaire, avec cependant des concentrations atteintes (en particulier pour As) plus importantes, sans doute liées à l'épaisseur de sédiment remanié (*i.e.* sédiment anoxique). Les concentrations remobilisées dans la colonne d'eau ont finalement été comparées aux seuils écotoxiques pour le phytoplancton. Les résultats obtenus ont clairement indiqué que Cu et Pb dépassaient les limites établies. Quant au Cd sa remobilisation pourrait devenir problématique dans le cas de processus conduisant à une remise en suspension intense (ex. dragage).

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse posent un certain nombre de questions qui nécessiteraient des investigations complémentaires :

- l'étude des isotopes stables de certains éléments tel que Pb et Hg permettrait d'avoir une idée des sources de contaminants et validerait l'hypothèse d'un épisode commun de co-contamination.
- la compréhension du comportement des ETM dans la fraction solide impliquera une caractérisation de leur réactivité vis-à-vis des principales phases porteuses : identification de ces dernières par DRX, quantification des

AVS/CRS, étude de la répartition des ETM par des protocoles d'extraction séquentielle.

- les processus contrôlant le fractionnement dissous/particulaire des ETM devront être investigués par : l'analyse des sulfures dissous, la caractérisation des différentes formes des éléments sensibles aux variations de Eh (ex. As+5/As+3) ou de ceux formant des complexes forts avec la MOD (ex. Cu, Cr, voire As), l'étude de l'influence de la variabilité saisonnière sur les réactions diagénétiques, l'identification des communautés bactériennes impliquées dans la méthylation du mercure.
- l'étude des transferts d'ETM vers la colonne d'eau associés à des processus de remise en suspension devra être poursuivie : avec du sédiment anoxique, par des prélèvements sur le terrain au cours d'épisodes de tempêtes, dans le sillage d'un navire de fort tonnage, ou encore pendant des opérations de dragage menées sur du sédiment contaminé.
- l'évaluation des niveaux de concentration pour d'autres contaminants tels que les TBT, HAP, PCB, ainsi que l'étude de leur devenir dans la colonne sédimentaire et leur transfert vers la colonne d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

- Abi-Ghanem C., Nakhle K., Khalaf G., Cossa D.,** 2011. Mercury Distribution and Methylmercury Mobility in the Sediments of Three Sites on the Lebanese Coast, Eastern Mediterranean. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 60: 394–405.
- Achterberg E., Braungardt C.,** 1999. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta* 400: 381-397.
- Acquavita A., Emili A., Covelli S., Faganeli J., Predonzani S., Koron N., Carrasco L.,** 2012. The effects of resuspension on the fate of Hg in contaminated sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy): Short-term simulation experiments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. Sous presse.
- Alexander C.R., Smith R.G., Calder F.D., Schropp S.J., Windom H.L.,** 1993. The Historical Record of Metal Enrichment in Two Florida Estuaries. *Estuaries* 16: 627-637.
- Al-Farawati R., Van Den Berg C.M.G.,** 1997. The determination of sulfide in seawater by flowanalysis with voltammetric detection. *Marine Chemistry* 57: 277-286.
- Algeo T.J., Maynard J. B.,** 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206: 289– 318.
- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J.,** 1990. MINTEQA2/PRODEFA2--A geochemical assessment model for environmental systems--version 3.0 user's manual: Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 p.
- Almroth E., Tengberg A., Andersson J.H., Pakhomova S., Hall P.O.J.,** 2009. Effects of resuspension on benthic fluxes of oxygen, nutrients, dissolved inorganic carbon, iron and manganese in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Continental Shelf Research* 29: 807-818.
- Álvarez-Iglesias P., Rubio B.,** 2008. The degree of trace metal pyritization in subtidal sediments of a mariculture area: Application to the assessment of toxic risk. *Marine Pollution Bulletin* 56: 973-983.
- Aminot A., Chaussepied M.,** 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin.
- Anderson I., Parkman H., Jernelov A.,** 1990. The role of sediments as sink or source for environmental contaminants: a case study of mercury and chlorinated organic compounds. *Limnologica* 20: 347–359.
- Angelidis M.O.,** 2005. Exchange of Pollutants (Trace Elements) at the Sediment Boundary. *Handbook of Environmental Chemistry* 5: 319–341.
- Anonymous,** 2000. Directive of the European Parliament and of the Council (2000/60/EC) Establishing a Framework of Community Action in the Field of Water Policy, 23 October, 2000.
- Anschutz P., Zhong S., Sundby B., Mucci A., Gobeil C.,** 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnology Oceanography* 43: 53-64.
- Anschutz P., Sundby B., Lefrançois L., Luther III G.W., Mucci A.,** 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64: 2751-2763.
- Appleby P.G., Oldfield F.,** 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *CATENA* 5: 1-8.
- Arbestain M.C., Rodriguez-Lado M., Bao M., Macias M.,** 2009. Assessment of Mercury-Polluted Soils Adjacent to an Old Mercury-Fulminate Production Plant. *Applied and Environmental Soil Science* 2009: 1-9.

- Arnaud F., Lignier V., Revel M., Desmet M., Beck C., Pourchet M., Charlet F., Trentesaux A., Tribovillard N.,** 2002. Flood and earthquake disturbance of ^{210}Pb geochronology (Lake Anterne, NW Alps). *Terra Nova* 14: 225-232.
- Audry S., Blanc G., Schäfer J., Chaillou G., Robert S.,** 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70: 2264-2282.
- Avnimelech, Y., Ritvo, G., Meijer, L. E., Kochba, M.,** 2001. Water content, organic carbon and dry bulk density in flooded sediments. *Aquacultural Engineering* 25: 25–33.
- Bachoc A., Chebbo G., Mouchel J.M.,** 1992. La pollution des rejets urbains de temps de pluie : son importance, ses caractéristiques, quelques éléments sur ses origines et son interception. *Rejets urbains de temps de pluie : pollutions et nuisances*, Presses de l'ENPC, Paris, 1993, pp 9-23.
- Balcom P.H., Fitzgerald W.F., Vandal G.M., Lamborg C.H., Rolffhus K.R., Langer C.S., Hammerschmidt C.R.,** 2004. Mercury sources and cycling in the Connecticut River and Long Island Sound. *Marine Chemistry* 90: 53–74.
- Baldi F., Parati F., Semplici F., Tandoi V.,** 1993. Biological removal of inorganic Hg(II) as gaseous element Hg(0) by continuous culture of a Hg-resistant *Pseudomonas-Putida* strain FB-1. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 9: 275-279.
- Balistreri, L.S., Murray, J.W., Paul, B.,** 1992. The Cycling of Iron and Manganese in the Water Column of Lake Sammamish, Washington. *Limnology and Oceanography* 37: 510-528.
- Beck M., Dellwig O., Schnetger B., Brumsack H.-J.,** 2008. Cycling of trace metals (Mn, Fe, Mo, U, V, Cr) in deep pore waters of intertidal flat sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 72: 2822-2840.
- Benlahcen K.T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J., Garrigues P.,** 1997. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments. *Marine Pollution Bulletin* 34: 298-305.
- Benner R., Strom M.,** 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Marine Chemistry* 41: 153-160.
- Benoit J.M., Gilmour C.C., Mason R.P., Riedel G.S., Riedel G.F.,** 1998. Behavior of mercury in the Patuxent River estuary. *Biogeochemistry* 40: 249-265.
- Benoit J.M., Mason R.P., Gilmour C.C.,** 1999. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol–water partitioning and implications for availability to methylating bacteria. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18: 2138-2141.
- Benoit J.M., Gilmour C.C., Mason R.P.,** 2001. The Influence of Sulfide on Solid-Phase Mercury Bioavailability for Methylation by Pure Cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environmental Science and Technology* 35: 127-132.
- Benoit J.M., Gilmour C.C., Heyes A., Mason R.P., Miller C.L.,** 2002. Chapter 19: Geochemical and biological controls over methylmercury production and degradation in aquatic ecosystems. In: Cai Y., Braids O.C. (Eds.), *Biogeochemistry of environmentally important trace elements*. ACS Symposium series 835, pp. 262-297.
- Berg P., Rysgaard P.N., Rysgaard S.,** 1998. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water. *Limnology and Oceanography* 43: 1500-1510.
- Bernard G., Denis J., Deneux F., Belsher T., Sauzade D., Boudouresque C.F., Charbonnel E., Emery E., Herve G., Bonhomme P.,** 2001. Etude et cartographie des biocénoses de la rade de Toulon – Rapport de synthèse final. Contrat d'étude pour le SIAT, IFREMER et GIS Posidonie. IFREMER, 150p.

- Berner R.A.**, 1980. Early diagenesis: a theoretical approach / Robert A. Berner. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Berner R.A.**, 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica Cosmochimica Acta* 48: 605-615.
- Bertolotto R.M., Tortarolo B., Frignani M., Bellucci L.G., Albanese S., Cuneo C., Alvarado-Aguilar D., Picca M.R., Gollo E.**, 2005. Heavy metals in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 50: 348-356.
- Béthoux J.P., Gentili B.**, 1999. Functioning of the Mediterranean Sea: past and present changes related to freshwater input and climate changes. *Journal of Marine Systems* 20: 33-47.
- Billon G., Ouddane B., Recourt P., Boughriet A.**, 2002. Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55: 167-181.
- Blackburn T.H., Blackburn N.D., Jensen K., Risgaard-Petersen N.**, 1994. Simulation model of the coupling between nitrification and denitrification in a freshwater sediment. *Applied Environmental Microbiology* 60: 3089-3095.
- Blasco J., Sàenz V., Gomez-Parra A.**, 2000. Heavy metal fluxes at the sediment-water interface of three coastal ecosystems from south-west of the Iberian Peninsula. *Science of the Total Environment* 247: 189-199.
- Bloom N.S., Lasorsa B.K.**, 1999. Changes in mercury speciation and the release of methyl mercury as a result of marine sediment dredging activities. *Science of Total Environment* 237-238: 379-385.
- Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Cappellen P.V., Ginder-Vogel M., Voegelin A., Campbell K.**, 2010. Biogeochemical Redox Processes and their Impact on Contaminant Dynamics. *Environmental Science and Technology* 44: 15-23.
- Bostick B.C., Chen C., Fendorf S.**, 2004. Arsenite Retention Mechanisms within Estuarine Sediments of Pescadero, CA. *Environmental Science and Technology* 38: 3299-3304.
- Bothner M.H., Buchholtz ten Brink M., Manheim F.T.**, 1998. Metal concentrations in surface sediments of Boston harbor—Changes with time. *Marine Environmental Research* 45: 127-155.
- Boudreau B.P.**, 1984. On the equivalence of nonlocal and radial diffusion models for porewater irrigation. *Journal of Marine Research* 42: 731-735.
- Boudreau B.P., Canfield D.E.**, 1993. A comparison of closed-and open-system models for porewater pH and calcite saturation state. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57: 317-334.
- Boudreau**, 1997. *Diagenetic Models and their Implementation*, 1st ed.; Springer: Berlin.
- Boudreau B.P.**, 1999. Metals and models: Diagenetic modelling in freshwater lacustrine sediments. *Journal of Paleolimnology* 22: 227-251.
- Bouisset P., Calmet D.**, 1997. Hyper Pure gamma-ray spectrometry applied to low-level environmental sample measurements. International Workshop on the Status of Measurement Techniques for the Identification of Nuclear Signatures, Geel, pp. 73-81.
- Bourellier P. H., Berthelin J.**, 1998. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France: Lavoisier Tec & Doc, 440p.
- Brannon J.M., Patrick W.H.**, 1987. Fixation, transformation, and mobilization of arsenic in sediments. *Environmental Science and Technology* 21: 450-459.

- Bruland K.W., Lohan, M.C.**, 2004. Controls of Trace Metals in Seawater. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Pergamon, vol. 6: pp. 23-47.
- Buccolieri A., Buccolieri G., Cardellicchio N., Dell'Atti A., Di Leo A., Maci A.**, 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry* 99: 227-235.
- Buffle J.**, 1988. *Complexation reactions in aquatic systems*, Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 692p.
- Burdige D.J.**, 2007. Preservation of organic matter in marine sediments: controls, mechanisms, and an imbalance in sediment organic carbon budgets? *Chemical Reviews* 107: 467-485.
- Burgess R.M., Scott K.J.**, 1992. The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and effects. *Sediment Toxicity Assessment*. Burton G.A.J. Eds Lewis, Chelsea, MI, USA 129-165.
- Burton J.G.A.**, 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3: 65-76.
- Burton E. D., Bush R. T., Sullivan L. A.**, 2006. Fractionation and extractability of sulfur, iron and trace elements in sulfidic sediments. *Chemosphere* 64: 1421-1428.
- Burdige D.J.**, 1993. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Review* 35: 249-284.
- Buruaem L.M., Hortellani M.A., Sarkis J.E., Costa-Lotuf L.V., Abessa D.M.S.**, 2012. Contamination of port zone sediments by metals from Large Marine Ecosystems of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* (DOI : 10.1016.marpolbul.2012.01.017).
- Caetano M., Madureira M.J., Vale C.**, 2007. Exchange of Cu and Cd across the sediment-water interface in intertidal mud flats from Ria Formosa (Portugal). *Hydrobiologia* 587: 147-155.
- Calmano W, Hong J, Förstner U.**, 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* 28: 223-235.
- Canário J., Poissant L., O'Driscoll N., Ridal J., Delongchamp T., Pilote M., Constant P., Blais J., Lean D.**, 2008. Mercury Partitioning in Surface Sediments of the Upper St. Lawrence River (Canada): Evidence of the Importance of the Sulphur Chemistry. *Water, Air, and Soil Pollution* 187: 219-231.
- Canavan R.W., Slomp C.P., Jourabchi P., Van Cappellen P., Laverman A.M., Gerard Van den Berg G.A.**, 2006. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 2836-2855.
- Canavan R.W., Van Cappellen P., Zwolsman J.J.G., Van den Berg G.A., Slomp C.P.**, 2007. Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of the Total Environment* 381: 263-279.
- Canfield D. E.**, 1989. Reactive iron in marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 53: 619-632.
- Canfield D.E., Thamdrup B., Hansen J.W.**, 1993. The anaerobic degradation of organic-matter in Danish coastal sediments—iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57: 3867-3883.
- Cantwell M.G., Burgess R.M.**, 2004. Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator. *Chemosphere* 56: 51-58.

- Cantwell M.G., Burgess R.M., Kester D.**, 2002. Release and Phase Partitioning of Metals from Anoxic Estuarine Sediments during Periods of Simulated Resuspension. *Environmental Science and Technology* 36: 5328-5334.
- Cantwell M.G., Burgess R.M., King J.W.**, 2008. Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. *Chemosphere* 73: 1824-1831.
- Caplat C., Texier H., Barillier D., Lelievre C.**, 2005. Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of Port-en-Bessin. *Marine Pollution Bulletin* 50: 504-511.
- Capone D.G., Kiene R.P.**, 1988. Comparison of microbial dynamics in marine and freshwater sediments: Contrasts in anaerobic carbon catabolism. *Limnology Oceanography* 33: 725-749.
- Cappuyns V., Swennen R.**, 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry* 20: 1169-1179.
- Carignan, R.**, 1984. Interstitial water sampling by dialysis: Methodological notes. *Limnology and Oceanography* 29: 667-670.
- Carman R., Rahm L.**, 1997. Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. *Journal of Sea Research* 37: 25-47.
- Casado-Martínez M.C., Buceta J.L., Belzunce M.J., DelValls T.A.**, 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environmental International* 32: 388–396.
- Cassi R., Tolosa I., Mora S.D.**, 2008. A survey of antifoulants in sediments from Ports and Marinas along the French Mediterranean coast. *Marine Pollution Bulletin* 56: 1943-1948.
- CETMEF (Centre d'Études Techniques Maritimes Et Fluviales), In Vivo Environnement**, 2008. Guide de recommandations pour la gestion durable des déblais de dragage portuaires contaminés de type vaseux dans les ports maritimes français. [www.invivo-environnement.com /UserFiles/File/Guide CETMEF lite2008.pdf](http://www.invivo-environnement.com/UserFiles/File/Guide_CETMEF_lite2008.pdf)
- Chaillou G., Schäfer J., Anschutz P., Lavaux G., Blanc G.**, 2003. The behaviour of arsenic in muddy sediments of the Bay of Biscay (France). *Geochimica Cosmochimica Acta* 67: 2993-3003.
- Chen C.W., Kao C.M., Chen C.F., Dong C.D.**, 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 66: 1431–1440.
- Chen C., Amirbahman A., Fisher N., Harding G, Lamborg C, Nacci D., Taylor D.**, 2008. Methylmercury in Marine Ecosystems: Spatial Patterns and Processes of Production, Bioaccumulation, and Biomagnification. *Ecohealth* 5: 399–408.
- Chester R.**, 1990. Nutrients, organic carbon and the carbon cycle in sea water. In: *Marine geochemistry*. Unwin Hyman, London, pp. 272-320.
- Chester R.**, 2000. *Marine Geochemistry*, second ed. Blackwell Science Ltd, Oxford.
- Chocat B.**, 1992. Pollution due to urban stormwater discharges: 37 pages, 6 figures and 17 tables to begin to explain. Provisory report, INSA, Lyon, France, September 1992, 37p.
- Choe K.-Y., Gill G.A., Lehman R.D., Han S., Heim W.A., Coale K.H.**, 2004. Sediment-water exchange of total mercury and monomethyl mercury in the San Francisco Bay-Delta. *Limnology Oceanography* 49: 1512-1527.

- Ciceri G., Maran S., Martinotti W., Queirazza G.,** 1992. Geochemical cycling of heavy metals in a marine coastal area – benthic flux determination from pore water profiles and in situ measurements using benthic chambers. *Hydrobiologia* 235: 501–517.
- CITEPA,** 2011: source CITEPA / Format SECTEN. Avril 2011. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France. Série sectorielles et analyses étendues. <http://www.citepa.org/>
- Clark H.F., Benoit G.,** 2009. Current and historic mercury deposition to New Haven Harbor (CT, USA): Implications for industrial coastal environments. *Science of Total Environment* 407: 4472–4479.
- Claypool G.E., Kaplan I.R.,** 1974. The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Kaplan, I.R. (Ed.), *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum, New York, pp. 99–139.
- Cobelo-Garcia A., Prego R.,** 2004. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments. *Analytica Chimica Acta* 524: 109-114.
- Compeau G.C., Bartha R.,** 1985. Sulfate-reducing bacteria-principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied Environmental Microbiology* 50: 498–502.
- Cosma B., Drago M., Piccazzo M., Scarponi G., Tucci S.,** 1979. Heavy metals in Ligurian Sea Sediments: distribution of Cr, Cu, Ni, and Mn in Superficial Sediments. *Marine Chemistry* 8: 125-142.
- Cossa D., Gobeil C.,** 2000. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence estuary. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57: 138-147.
- Cossa D., Averty B., Bretaudeau J., Sénard A.N.,** 2003. Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure. IFREMER, 28p.
- Couture R.-M., Gobeil C., Tessier A.,** 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 74: 1238-1255.
- Couture R.-M., Shafei B., Van Cappellen P., Tessier A., Gobeil C.,** 2010. Non-Steady State Modeling of Arsenic Diagenesis in Lake Sediments. *Environmental Science and Technology* 44: 197–203.
- Covelli S., Faganeli J., Horvat M., Brambati A.,** 2001. Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, northern Adriatic sea). *Applied Geochemistry* 16: 541-558.
- Covelli S., Fontolan G., Faganeli J., Ogrinc N.,** 2006. Anthropogenic markers in the Holocene stratigraphic sequence of the Gulf of Trieste (northern Adriatic Sea). *Marine Geology* 230: 29–51.
- Craig P.J., Brinkman U.K., Brinkman, F.E.,** 1986. Occurrence and pathways of organometallic compounds in the environment-general considerations. In *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*; Craig, P. J., Ed.; Wiley: New York.
- Creel, L.,** 2003. Ripple effects: population and coastal regions. Population Reference Bureau. Washington.
- Cukrov N., Franciskovic-Bilinski S., Hlaca B., Barisic D.,** 2011. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin* 62: 154-167.

- Cullen W.R., Reimer K.J.**, 1989. Arsenic Speciation in the Environment. *Chemical Review* 89: 713-764.
- Dafforn K.A., Lewis J.A., Johnston E.L.**, 2011. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin* 62: 453–465.
- Davis H.T., Marjorie A.C., McDermott S., Lawson A.B.**, 2009. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environmental Pollution* 157: 2378–2385.
- Devez A., Gomez E., Gilbinb R., Elbaz-Poulichet F., Persin F., Andrieux P., Casellas C.**, 2005. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Science of the Total Environment* 348: 82– 92.
- Dhakar S.P., Burdige D.J.**, 1996. A coupled, non-linear steady-state model for early diagenetic processes in pelagic marine sediments. *American Journal of Science* 296: 296-330.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R., Ankley G.T.**, 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* 26: 96-101.
- Drott A., Lambertsson L., Björn E., Skyllberg U.**, 2008. Do Potential Methylation Rates Reflect Accumulated Methyl Mercury in Contaminated Sediments? *Environmental Science and Technology* 42: 153–158.
- Duckworth S.P., Guo Z.X., Baker T.N.**, 1990. A microanalytical study of the apparent iron content of vanadium carbide precipitates in HSLA steel. *Materials Characterization* 25: 17-36.
- Duffa C., Dufois F., Coudray S.**, 2011. An operational model to simulate post-accidental radionuclide transfers in Toulon marine area: preliminary development. *Ocean Dynamics* 61: 1811–1821.
- Edwards H.G.M., Jorge Villar S.E., Jehlicka J., Munshi T.**, 2005. FT–Raman spectroscopic study of calcium-rich and magnesium-rich carbonate minerals. *Spectrochimica Acta* 61: 2273–2280.
- Eggleton J., Thomas K.V.**, 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30: 973-980.
- Elbaz-Poulichet F., Dezileau L., Freydier R., Cossa D., Sabatier P.**, 2011. A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). *Environmental Science and Technology* 45:8642-8647.
- Ellis J.B.**, 1991. Measures for the control and treatment of urban runoff quality. Report n° DT/PL/FV/JB, commissioned by Agence de l'Eau Seine-Normandie, November 1991, 132 p.
- Emerson S., Jahnke R., Heggie, D.**, 1984. Sediment-water exchange in shallow water estuarine sediments. *Journal of Marine Research* 42: 709-730.
- Emerson S., Hedges J.**, 2003. Sediment Diagenesis and Benthic Flux. *Treatise on Geochemistry*. D. H. Heinrich and K. T. Karl. Oxford, Pergamon: 293-319.
- Ergin M., Saydam C., Bastürk Ö, Erdem E., Yörük R.**, 1991. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology* 91: 269-285.
- Fabian D., Zhou Z., Wehrli B., Friedl G.**, 2003. Diagenetic cycling of arsenic in the sediments of eutrophic Baldeggersee, Switzerland. *Applied Geochemistry* 18: 1497-1506.

- Fairbrother A., Wenstel R., Sappington K., Wood W.**, 2007. Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 68: 145–227.
- Fan W., Wang W.-X., Chen J., Li X., Yen Y.-F.**, 2002. Cu, Ni, and Pb speciation in surface sediments from a contaminated bay of northern China. *Marine Pollution Bulletin* 44: 820–826.
- Farquhar M.L., Charnock J.M., Livens F.R., Vaughan D.J.**, 2002. Mechanisms of Arsenic Uptake from Aqueous Solution by Interaction with Goethite, Lepidocrocite, Mackinawite, and Pyrite: An X-ray Absorption Spectroscopy Study. *Environmental Science and Technology* 36: 1757–1762.
- Farmer G.J., Eades J.L., Graham C.M.**, 1999. The Lead content and isotopic composition of british coals and theirs implications for past and present releases of lead to the UK Environment. *Environmental Geochemistry and Health* 21: 257–272.
- Ferdelman T.G., Lee C., Pantoja S., Harder J., Bebout B.M., Fossing H.**, 1997. Sulfate reduction and methanogenesis in a Thioploca-dominated sediment off the coast of Chile. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61: 3065–3079.
- Fernex F.E., Span D., Flatau G.N., Renard D.**, 1986. Behavior of some metals in surficial sediments of the northwest Mediterranean continental shelf. In: Sly, P.G. (Ed.), *Sediments and Water Interactions*. Springer, pp. 353–370, Chapter 30.
- Ferreira M., Barros A.**, 2002. Determination of As(III) and As(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta* 459: 151–159.
- Feyte S., Tessier A., Gobeil C., Cossa D.**, 2010. In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments. *Applied Geochemistry* 25: 984–995.
- FFPP (Fédération Française des Ports de Plaisances), In Vivo Environnement**, 2005. Guide pour la gestion des opérations de dragages. www.invivo-environnement.com/UserFiles/File/GuideDragageFFPP_lite2005.pdf
- Fitzgerald W.F., Clarkson T.W.**, 1991. Mercury and monomethylmercury: present and future concerns. *Environmental Health Perspectives* 96: 159–166.
- Fitzgerald W.F., Lamborg C.H., Hammerschmidt C.R.**, 2007. Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Review* 107: 641–662.
- Fleming E.J., Mack E.E., Green P.G., Nelson D.C.**, 2006. Mercury Methylation from Unexpected Sources: Molybdate-Inhibited Freshwater Sediments and an Iron-Reducing Bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72: 457–464.
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen, D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., Maynard V.**, 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica Cosmochimica Acta* 43: 1075–1090.
- Fütterer D.K.**, 2006. The Solid Phase of Marine Sediments. *Marine Geochemistry*. In: H. D. Schulz and M. Zabel, Springer Berlin Heidelberg: 1–25.
- Gagnon C., Pelletier E., Mucci A.**, 1996. Behaviour of anthropogenic mercury in coastal marine sediments. *Marine Chemistry* 59: 159–176.
- Gailhard I., Durbec J.P., Beliaeff B., Sabatier R.**, 2003. Écologie du phytoplancton sur les côtes françaises : comparaison inter-sites. *C. R. Biologies* 326: 853–863.
- Gaillard J.F., Jeandel C., Michard G., Nicolas E., Renard D.** 1986. Interstitial water chemistry of villefranche bay sediments: Trace metal diagenesis. *Marine Chemistry* 18: 233–247.

- Gallon C., Tessier A., Gobeil C., Alfaro De La Torre M.C.**, 2004. Modeling diagenesis of lead in sediments of a Canadian Shield lake. *Geochimica Cosmochimica Acta* 68: 3531-3545.
- Gavril A.M., Angelidis M.O.**, 2006. Metal diagenesis in a shallow semi-enclosed marine system in the Aegean Sea, Greece. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70: 487-498.
- GEODE (Groupe d'Etude et d'Observation sur le Dragage et l'Environnement)**, 2008. Recommandations pour la détermination d'objectifs de gestion d'un estuaire au regard des opérations de dragage et d'immersion. http://www.natura2000.fr/IMG/pdf/2B_GEODE_Recommandations_gestion_version_0308.pdf
- Gilmour C.C., Henry E.A.**, 1991. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* 71:131-169.
- Glud R.N, Gundersen J.K., Jorgensen B.B., Revsbech N.P., Shultz H.D.**, 1994. Diffusive and total oxygen uptake of deep-sea sediment in the eastern South Atlantic Ocean : in-situ and laboratory measurements. *Deep-Sea Research* 41: 1767-1788.
- Gobeil C., Silverberg N., Sundby B., Cossa D.**, 1987. Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 51: 589-596.
- Gobeil C., Cossa D.**, 1993. Mercury in sediments pore water in the Laurentian Trough. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50: 1794-1800.
- Goossens H., Zwolsman J.G.**, 1996. An Evaluation of the Behaviour of Pollutants during Dredging Activities. *Terra et Aqua* 62: 20-33.
- Goyette D., Boyd J.**, 1989. Distribution and Environmental Impact of Selected Contaminants in Vancouver Harbour, British Columbia. Environnement Canada, région du Pacifique et du Yukon, rapport du programme régional n° 89-02, Vancouver, C.-B., 99 p.
- Guerra-García J.M., García-Gómez J.C.**, 2005. Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. Environmental implications. *Journal of Environmental Management* 77: 1-11.
- Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G.**, 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment* 321: 241-255.
- Guo T., DeLaune R.D., Patrick Jr W.H.**, 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. *Environment International* 23: 305-316.
- Guzzella L., Roscioli C., Viganò L., Saha M., Sarkar S.K., Bhattacharya A.**, 2005. Evaluation of the concentration of HCH, DDT, HCB, PCB and PAH in the sediments along the lower stretch of Hugli estuary, West Bengal, northeast India. *Environment International* 31: 523-534.
- Haese R.** (2006). The Biogeochemistry of Iron. *Marine Geochemistry*. 241-270. DOI: 10.1007/3-540-32144-6_7.
- Haese R.R., Wallmann K., Dahmke A., Kretzmann U., Müller P.J., Schulz H.D.**, 1996. Iron species determination to investigate early diagenetic reactivity in marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61: 63-72.
- Haese R.R., Petermann H., Dittert L., Schulz H.D.**, 1998. The early diagenesis of iron in pelagic sediments: a multidisciplinary approach. *Earth and Planetary Science Letters* 157: 233-248.
- Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F.**, 2006. Methylmercury cycling in sediments on the continental shelf of southern New England. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70: 918-930.

- Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W. F., Lamborg C.H., Balcom P.H., Visscher P.T.,** 2004. Biogeochemistry of methylmercury in sediments of Long Island Sound. *Marine Chemistry* 90: 31-52.
- Han K., Mottishaw T.D., Smith G.D.W., Edmonds D.V., Stacey A.G.,** 1995. Effects of vanadium additions on microstructure and hardness of hypereutectoid pearlitic steels. *Materials Science and Engineering* 190: 207-214.
- Hatje V., Apte S.C., Hales L.T., Birch G.F.** 2003. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Marine Pollution Bulletin* 46: 719-730.
- He Y., Zheng Y., Locke D.C.,** 2007. Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical Journal* 85: 265-269.
- Hedge L.H., Knott, N.A., Johnston E.L.,** 2009. Dredging related metal bioaccumulation in oysters. *Marine Pollution Bulletin* 58: 832–840.
- Herbelin A.L., Westall J.C.,** 1999. FITEQL 4.0: A computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Report 99 – 01, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis.
- Heyes A., Miller C., Mason R.P.,** 2004. Mercury and methylmercury in Hudson River sediment: impact of tidal resuspension on partitioning and methylation. *Marine Chemistry* 90: 75-89.
- Heyes A., Mason R.P., Kim E.H., Sunderland E.,** 2006. Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes. *Marine Chemistry* 102: 134-147.
- Hilton J., Davison W., Ochsenbein U.,** 1985. A mathematical model for analysis of sediment core data: Implications for enrichment factor calculations and trace-metal transport mechanisms. *Chemical Geology* 48: 281-291.
- Hines M.E., Jones G.E.,** 1985. Microbial biogeochemistry and bioturbation in the sediments of Great Bay, New Hampshire. *Estuarine Coastal Shelf Science* 20: 729-742.
- Hintelmann H., Wilken R-D.,** 1995. Levels of total mercury and methylmercury compounds in sediments of the polluted Elbe River: influence of seasonally and spatially varying environmental factors. *Science of the Total Environment* 166: 1-10.
- Hirose K.,** 2007. Metal – organic matter interaction: ecological roles of ligands in oceanic DOM. *Applied Geochemistry* 22: 1636-1645.
- Hollweg T.A., Gilmour C.C., Mason R.P.,** 2009. Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin. *Marine Chemistry* 114: 86–101.
- Holmer M., Storkholm P.,** 2001. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology* 46: 431–451.
- Hornberger M.I., Luoma S.N., van Geen A., Fuller C., Anima R.,** 1999. Historical trends of metals in the sediments of San Francisco Bay, California. *Marine Chemistry* 64: 39-55.
- Hosokawa Y.,** 1993. Remediation work for mercury contaminated Bay – Experiences of Minamata Bay Project, Japan. *Water Science Technology* 28: 339-348.
- Hudson-Edwards K.A., Houghton S.L., Osborn A.,** 2004. Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 23: 745-752.
- Huerta Diaz M., Morse J.W.,** 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Marine Chemistry* 29: 119-144.
- Huerta Diaz M., Morse J.W.,** 1992. Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 56: 2681-2702.

- Huerta-Diaz M.A., Tessier A., Carignan R.** 1997. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry* 13: 213-233.
- Hulth S., Aller R.C., Gilbert F.**, 1999. Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63: 49-66.
- Hyacinthe C., Van Cappellen P.**, 2004. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity. *Marine Chemistry* 91: 227-251.
- Hyacinthe C., Bonneville S., Van Cappellen P.**, 2006. Reactive iron(III) in sediments: Chemical versus microbial extractions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 70: 4166-4180.
- Idris A.M.**, 2008. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast. *Microchemical Journal* 90: 159–163.
- Jakobsen R., Postma D.**, 1989. Formation and solid solution behavior of Carho-dochrosites in marine muds of the Baltic deeps. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53: 2639-2648.
- Jay J.A., Morel F.M.M., Hemond H.F.**, 2000. Mercury Speciation in the Presence of Polysulfides. *Environmental Science and Technology* 34: 2196-2200.
- Jean Natacha**, 2002. Etude du DMSP et du DMS dans deux écosystèmes littoraux marins de niveaux trophiques différents (Méditerranée Occidentale, France): relations avec les facteurs abiotiques et biotiques. Thèse de doctorat - Université du Sud – Toulon – Var.
- Jean N., Bogé G., Jamet J.-L., Richard S., Jamet D.**, 2003. Seasonal changes in zooplanktonic alkaline phosphatase activity in Toulon Bay (France): the role of Cypris larvae. *Marine Pollution Bulletin* 46: 346-352.
- Jean N., Bogé G., Jamet J.-L., Richard S., Jamet D.**, 2005. Annual contribution of different plankton size classes to particulate dimethylsulfoniopropionate in a marine perturbed ecosystem. *Journal of Marine Systems* 53: 235-247.
- Jezequel D., Brayner R., Metzger E., Viollier E., Prévot F., Fiévet F.**, 2007. Two-dimensional determination of dissolved iron and sulfur species in marine sediment pore-water by thin film based imaging. Thau Lagoon (France), *Estuarine Coastal and Shelf Science* 72: 420-431.
- Ji Y., Feng Y., Wu J., Zhu T., Bai Z., Duan C.**, 2008. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *Journal of Environmental Sciences* 20: 571-578.
- Jones D.E., Turner A.**, 2010. Bioaccessibility and mobilisation of copper and zinc in estuarine sediment contaminated by antifouling paint particles. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 87: 399–404.
- Jørgensen B.B.**, 1977. The sulfur cycle of a coastal marine sediment. *Limnology Oceanography* 22: 814-832.
- Jørgensen B.B.**, 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed; the role of sulfate reduction. *Nature* 296: 643-645.
- Jørgensen B.B., Kaster S.**, 2006. Sulfur cycling and methane oxidation. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 271–308.
- Jouan M., Garreau P., Raillard O.**, 2001. Modélisation de la rade de Toulon : test méthodologique. Rapport IFREMER. 117p.
- Junsomboon J., Sooksamiti P., Grudpan K., Lapanantnoppakhun S., Thavornyuthikarn P., Jakmunee J.**, 2009. Cathodic Stripping Voltammetric Procedure for Determination of Some Inorganic Arsenic Species in Water, Soil and Ores Samples. *Chiang Mai Journal of Science* 36: 369-383.

- Kähkönen M.A., Pansar-Kallio M., Manninen P.K.G.**, 1997. Analysing heavy metal concentrations in the different parts of *Elodea canadensis* and surface sediment with pca in two boreal lakes in Southern Finland. *Chemosphere* 35: 2645-2656.
- Kalnejais L.H., Martin W.R., Bothner M.H.**, 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Marine Chemistry* 121: 224-235.
- Kannan K., Johnson B.-R., Yohn S.S., Giesy J.P., Long D.T.**, 2005. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from inland lakes in Michigan. *Environmental Science and Technology* 39: 4700–4706.
- Kay J.T., Conklin M.H., Fuller C.C., O'Day P.A.**, 2001. Processes of Nickel and Cobalt Uptake by a Manganese Oxide Forming Sediment in Pinal Creek, Globe Mining District, Arizona. *Environmental Science and Technology* 35: 4719-4725.
- Kennish M.G., Lutz R.A.**, 1999. Calcium carbonate dissolution rates in deep-sea bivalve shells on the East Pacific Rise at 21°N: results of an 8-year in-situ experiment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 154: 293-299.
- Kennish M.J.**, 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environmental Conservation* 29: 78-107.
- Kim E.-H., Mason R.P., Porter E.T., Soulen H.L.**, 2004. The effect of resuspension on the fate of total mercury and methyl mercury in a shallow estuarine ecosystem: a mesocosm study. *Marine Chemistry* 86: 121-137.
- Kim E.H., Mason R.P., Porter E.T., Soulen H.L.**, 2006. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: A mesocosm study. *Marine Chemistry* 102: 300-315.
- Kneebone P.E., Hering J.G.**, 2000. Behavior of Arsenic and Other Redox-Sensitive Elements in Crowley Lake, CA: A Reservoir in the Los Angeles Aqueduct System. *Environmental Science and Technology* 34: 4307-4312.
- Kolar A., Hršak D., Fingler S., Četković H., Petrić I., Kolić N.U.**, 2007. PCB-degrading potential of aerobic bacteria enriched from marine sediments. *International Biodeterioration and Biodegradation* 60: 16-24.
- Kostka J.E., Luther G.W.**, 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58: 1701-1710.
- Kwokal Z., Franciskovi-Bilinski S, Bilinski H, Branica M.**, 2002. A comparison of anthropogenic mercury pollution in Kastela Bay (Croatia) with pristine estuaries in Öre (Sweden) and Krka (Croatia). *Marine Pollution Bulletin* 44: 1152–1169.
- Lambertsson L., Nilsson M.**, 2006. Organic Material: The Primary Control on Mercury Methylation and Ambient Methyl Mercury Concentrations in Estuarine Sediments. *Environmental Science and Technology* 40: 1822-1829.
- Langston W.J., Burt G.R., Pope N.D.**, 1999. Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (central North Sea): a mesocosm study. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 48: 519–540.
- Lansard B., Rabouille C., Massias D.**, 2003. Variability in benthic oxygen fluxes during the winter-spring transition in coastal sediments: an estimation by in situ micro-electrodes and laboratory mini-electrodes. *Oceanologica Acta* 26: 269-279.
- Larrose A., Coynel A., Schäfer J., Blanc G., Massé L., Maneux E.**, 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25: 1912-1923.

- Lapp B., Balzer W.**, 1993. Early diagenesis of trace metals used as an indicator of past productivity changes in coastal sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57: 4639-4652.
- Leventhal et Taylor**, 1990. Comparison of methods to determine degree of pyritization. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54: 2621-2625.
- Levy V., Lara M.B.**, 1992. Spéciation de métaux dans les eaux de ruissellement recueillies au cours de six orages en zone urbaine à Gradignan. Rapport LCA-Lyonnaise des Eaux-Dumez, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Octobre 1992.
- Li Y.H., Gregory S.**, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 38: 703-714.
- Li Y.H., Schoonmaker J.E.**, 2003. Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. *Treatise on Geochemistry*. D.H. Heinrich and K.T. Karl. Oxford, Pergamon. pp. 1–35.
- Liddell P.R., Prodie K.G.**, 1980. Application of a modulated magnetic field to a graphite furnace in Zeeman effect atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* 52: 1256-1260.
- Liebert C.A., Hall R.M., Summers A.O.**, 1999. Transposon Tn21, Flagship of the Floating Genome. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 63: 507-522.
- Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D.**, 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management* 19: 81–97.
- Long E.R., Field L.J., MacDonald D.D.**, 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17: 714–727.
- Long E.R., MacDonald D.D., Severn C.G., Hong C.B.**, 2000. Classifying the probabilities of acute toxicity in marine sediments with empirically derived sediment quality guidelines. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19: 2598-2601.
- Long E.R., Ingersoll C.G., MacDonald D.D.**, 2006. Calculation and uses of mean sediment quality guideline quotients: A critical review. *Environmental Science and Technology* 40: 1726-1736.
- Louis Y., Garnier C., Lenoble V., Mounier S., Cukrov N., Omanovic D., Pizeta I.**, 2009a. Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia). *Marine Chemistry* 114: 110-119.
- Louis Y., Garnier C., Lenoble V., Omanović D., Mounier S., Pižeta I.**, 2009b. Characterisation and modelling of marine dissolved organic matter interactions with major and trace cations. *Marine Environmental Research* 67: 100-107.
- Lovley D.R.**, 1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Microbiological Review* 55: 259–287.
- Lu Y., Allen, H.E.**, 2002. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. *Water Research* 36: 5083-5101.
- Luoma S.N., Rainbow P.S.**, 2008. Metal contamination in aquatic environment. Science and lateral management, Cambridge, 573p.
- Luther III G.W., Ferdelman T.G.**, 1993. Voltammetric characterization of Iron(II) sulfide complexes in laboratory solutions and in marine waters and porewaters. *Environmental Science and Technology* 27: 1154–1163.

- Lyons B.W., Fitzgerald W.F.**, 1983. Trace metal speciation in nearshore anoxic and suboxic pore waters. In: Wong, et al. (Eds.), Trace Metals in Sea Water. Plenum Press, pp. 621-641.
- Magar V.S., Martello L., Southworth B., Fuchsman P., Sorensen M., Wenning R.J.**, 2008. Geochemical stability of chromium in sediments from the lower Hackensack River, New Jersey. *Science of The Total Environment* 394: 103-111.
- Malcolm R.**, 1985. Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances, in: Sons, J.W.a. (Ed.), Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, New York, pp. 181-209.
- Marchand C., Lallier-Vergès E., Allenbach M.**, 2011. Redox conditions and heavy metals distribution in mangrove forests receiving shrimp farm effluents (Teremba bay, New Caledonia). *Journal of Soils and Sediments* 11: 529-541.
- Marion C., Dufois F., Arnaud M., Vella C.**, 2010. In situ record of sedimentary processes near the Rhône River mouth during winter events (Gulf of Lions, Mediterranean Sea). *Continental Shelf Research* 30: 1095-1107.
- Martello L., Fuchsman P., Sorensen M., Magar V., Wenning R.**, 2007. Chromium Geochemistry and Bioaccumulation in Sediments from the Lower Hackensack River, New Jersey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 53: 337-350.
- Martens C.S., Berner R.A.**, 1974. Methane production in the interstitial waters of sulfate-depleted marine sediments. *Science* 185: 1167-1169.
- Martín J., Sanchez-Cabeza J.A., Eriksson M., Levy I., Miquel J.C.**, 2009. Recent accumulation of trace metals in sediments at the DYFAMED site (Northwestern Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin* 59: 146-153.
- Marvin-Dipasquale M. C., Oremland R.S.**, 1998. Bacterial methylmercury degradation in Florida Everglades peat Sediment. *Environmental Science and Technology* 32: 2556-2563.
- Marvin-Dipasquale M.C., Agee J., McGowan C., Oremland R.S., Thomas M., Krabbenhoft D., Gilmour C.C.**, 2000. Methyl-mercury degradation pathways: a comparaison among three mercury impacted ecosystems. *Environmental Science and Technology* 34: 4908-4916.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F., Hurley J., Hason A.K., Donaghay P.L., Sieburth J.M.**, 1993. Mercury biogeochemical cycling in a stratified estuary. *Limnology Oceanography* 38: 1227-1241.
- Mason RP, Lawson NM, Lawrence AL, Leaner JJ, Lee JG, Sheu G-R**, 1999. Mercury in the Chesapeake Bay. *Marine Chemistry* 65:77-96.
- Mason R.P., Kim E.-H., Cornwell J., Heyes D.** 2006. An examination of the factors influencing the flux of mercury, methylmercury and other constituents from estuarine sediment. *Marine Chemistry* 102: 96-110.
- McCready S., Birch G.F., Long E.R.**, 2006. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity—A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. *Environmental International* 32: 455-465.
- McManus J., Berelson W.M., Klinkhammer G.P., Johnson K.S., Coale K.H., Anderson R.F., Kumar N., Burdige D.J., Hammond D.E., Brumsack H.J., McCorkle D.C., Rusdhi A.** 1998. Geochemistry of barium in marine sediments: implications for its use as a paleoproxy. *Geochimica Cosmochimica Acta* 62: 3453-3473.
- Mendham J., Denney R.C., Barnes J., Thomas M.**, 2006. Analyse chimique quantitative de Vogel, 6^{ème} édition, De Boeck.

- Merritt K.A., Amirbahman A.,** 2007. Mercury dynamics in sulfide-rich sediments: Geochemical influence on contaminant mobilization within the Penobscot River estuary, Maine, USA. *Geochimica Cosmochimica Acta* 71: 929-941.
- Merritt A.K., Amirbahman A.,** 2009. Mercury methylation dynamics in estuarine and coastal marine environments-A critical review. *Earth-Science Reviews* 96: 54-66.
- Migon C.,** 1998. The trace metal recycling component in the North-western Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin* 36: 273-277.
- Millero F.J., Woosley R., Ditrolio B., Waters J.,** 2010. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater. *Oceanography* 22: 72-85.
- Millward G.E., Liu Y.P.,** 2003. Modelling metal desorption kinetics in estuaries. *Science of The Total Environment* 314-316: 613-623.
- Miquel A,** 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques n° 261 (2000-2001) - 5 avril 2001. SENAT.
- Miralles J., Radakovitch O., Aloisi J.C.,** 2005. ²¹⁰Pb sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. *Marine Geology* 216: 155-167.
- Mitterer R.M.,** 2010. Methanogenesis and sulfate reduction in marine sediments: A new model. *Earth and Planetary Science Letters* 295: 358-366.
- Morel F.M.M., Price N.M.,** 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the ocean. *Science* 300: 944-947.
- Morley N.H., Burton J.D., Tankere S.P.C., Martin J.M.** 1997. Distribution and behaviour of some dissolved trace metals in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44: 675-691.
- Morse J.W., Zullig J.J., Bernstein L.D., Millero F.J., Milne P., Mucci A., Choppin G.R.,** 1985. Chemistry of calcium carbonate-rich shallow water sediments in the Bahamas. *American Journal of Science* 285: 147-185.
- Morse J., Millero F., Cornwell J., Rickard D.,** 1987. The Chemistry of the Hydrogen Sulfides and Iron Sulfides Systems in Natural Waters. *Earth-Science Reviews* 24: 1-42.
- Morse J.W., Cornwell J.C., Arakaki T., Lin S., Huerta-Diaz M.,** 1992. Iron sulphide and carbonate mineral diagenesis in Baffin Bay, Texas. *Journal of Sediments and Petrols* 62: 671-680.
- Morse J. W.,** 1994. In *Environmental geochemistry in sulfide oxidation*; Alpers, C. N., Blowes, D. W., Eds.; ACS Symposium Series 50, pp 289-297.
- Morse J.W., Luther III G.W.,** 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 63: 3373-3378.
- Mucci A.,** 1988. Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of a pseudokutnahorite. *Geochimica Cosmochimica Acta* 52: 1859-1868.
- Mukherjee A., Mohan Rao K.V., Ramesh U.S.,** 2009. Predicted concentrations of biocides from antifouling paints in Visakhapatnam Harbour. *Journal of Environmental Management* 90: 51-59.
- Müller G.,** 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen Seit 1971 *Umschau* 79, 778-783.
- Muniz P., Danulat E., Yannicelli B., Garcia-Alonso J., Medina G., Bicego M.C.,** 2004. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). *Environment International* 29: 1019-1028.

- Muresan B., Cossa D., Jézéquel D., Prévot F., Kerbellec S., 2007.** The biogeochemistry of mercury at the sediment-water interface in the Thau lagoon. 1. Partition and speciation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72: 472-484.
- Nähr T.H., Bohrmann G., 1999.** Barium-rich authigenic clinoptilolite in sediments from the Japan Sea—a sink for dissolved barium? *Chemical Geology* 158: 227-244.
- Nicolau R., Galera-Cunha A., Lucas Y., 2006.** Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. *Chemosphere* 63: 469-476.
- Nicolau R., Louis Y., Omanovic D., Garnier C., Mounier S., Pizeta I., 2008.** Study of interactions of concentrated marine dissolved organic matter with copper and zinc by pseudopolarography. *Analytica Chimica Acta* 618: 35-42.
- Nicolau R., Lucas Y., Merdy P., Raynaud M., 2012.** Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean Sea by an urbanized small river. *Water Research* (DOI : 10.1016/j.watres.2012.01.031).
- O'Day P.A., Carroll S.A., Randall S., Martinelli R.E., Anderson S.L., Jelinski J., Knezovich J.P., 2000.** Metal Speciation and Bioavailability in Contaminated Estuary Sediments, Alameda Naval Air Station, California. *Environmental Science and Technology* 34: 3665-3673.
- Ogrinc N., Monperrus M., Kotnik J., Fajon V., Vidimova K., Amouroux D., Kocman D., Tessier E., Žižek S., Horvat M., 2007.** Distribution of mercury and methylmercury in deep-sea surficial sediments of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107: 31–48.
- Oremland R.S., Culbertson C.W., Winfrey M.R., 1991.** Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures – involvement of methanogens and sulphate reducers in oxidative demethylation. *Applied and Environmental Microbiology* 57: 130-137.
- Oremland R.S., Miller L.G., Dowdle P., Connel T., Barkay T., 1995.** Methylmercury oxidative degradation potentials in contaminated and pristine sediments of the Carson River, Nevada. *Applied and Environmental Microbiology* 61: 2745-2753.
- Paalman A.A.M., Van Der Weijden H., Loch J.P.G., 1994.** Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major seawater ions. *Water Air Soil Pollution* 73: 49 –60.
- Pakhomova S.V., Hall P.O.J., Kononets M.Y., Rozanov A.G., Tengberg A., Vershinin A.V., 2007.** Fluxes of iron and manganese across the sediment–water interface under various redox conditions. *Marine Chemistry* 107: 319-331.
- Pan K., Wang W-X, 2011.** Trace metal contamination in estuarine and coastal environments in China. *Science of Total Environment* 421-422: 3-16.
- Papadimitriou S., Kennedy H., Bentaleb I., Thomas D.N., 2002.** Dissolved organic carbon in sediments from the eastern North Atlantic. *Marine Chemistry* 79: 37-47.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999.** User's guide to PHREEQC version2: a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, Water-resources investigations report 99-4259.
- Passos, E.A., Alves, J.C., Dos Santos, I.S., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B., Spinola Costa, A., 2010.** Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchemical Journal* 96: 50-57.
- Petersen W., Wallmann K., Pinglin L., Schroeder F., Knauth H.D., 1995b.** Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes. *Marine Freshwater Research* 46: 19-26.

- Philippe J.P., Ranchet J.**, 1987. Pollution of runoff water in urban areas. Synthesis of data from ten catchments around Paris. LCPC Research Report nr 142, Paris, France, 76 p.
- Piech, R., Kubiak W.W.**, 2007. Determination of trace arsenic with DDTC-Na by cathodic stripping voltammetry in presence of copper ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599: 59-64.
- Piech R., Bas B., Niewiara E., Kubiak W.W.** 2007. Determination of trace arsenic on hanging copper amalgam drop electrode. *Talanta* 72: 1507-1518.
- Pinta M., De Kersabiec A.M., Richard M.L.**, 1982. Possibilités d'exploitation de l'effet Zeeman pour la correction d'absorptions non spécifiques en absorption atomique. *Analisis* 10: 207-215.
- Plant J.A., Kinniburgh D.G., Smedley P.L., Fordyce F.M., Klinck B.A.**, 2003. Arsenic and Selenium. *Treatise on Geochemistry*. D. H. Heinrich and K. T. Karl. Oxford, Pergamon: 17-66.
- Point D., Monperrus M., Tessier E., Amouroux D., Chauvaud L., Thouzeau G., Jean F., Amice E., Grall J., Leynaert A., Clavier J., Donard O.F.X.**, 2007. Biological control of trace metal and organometal benthic fluxes in a eutrophic lagoon (Thau Lagoon, Mediterranean Sea, France). *Estuarine Coastal and Shelf Science* 72: 457-471.
- Power, E. A., and Chapman, P. M.**, 1992. Assessing sediment quality, In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, MI, USA 1-18.
- Prakash Babu C., Brumsack H.J., Schnetger B., Böttcher M.E.**, 2002. Barium as a productivity proxy in continental margin sediments: a study from the eastern Arabian Sea. *Marine Geology* 184: 189-206.
- Presley B.J., Kolodny Y., Nissenbaum A., Kaplan I.R.**, 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. Trace element distribution in interstitial water and sediment. *Geochimica Cosmochimica Acta* 36: 1073-1090.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D., Griepink B.**, 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 349: 808-814.
- Rabouille C., Denis L., Dedieu K., Stora G., Lansard B., Grenz C.**, 2003. Oxygen demand in coastal marine sediments: comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 285-286: 49-69.
- Radakovitch O., Charmasson S., Arnaud M, Bouisset P.**, 1998. ²¹⁰Pb and caesium accumulation in the Rhône delta sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 48: 77-92.
- Raspor B., Nurnberg H.W., Valenta P., Branica M.**, 1980. Kinetics and mechanism of trace metal chelation in sea water. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 115: 293-308.
- Redman A.D., Macalady D.L., Ahmann D.**, 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science and Technology* 36: 2889-2896.
- Reid, M.K., Spencer, K.L.**, 2009. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment. *Environmental Pollution* 157: 2275-2281.
- Reimann C., de Caritat P.**, 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of Total Environment* 337: 91-107.

- Renzi M., Perra G., Guerranti C., Mariottini M., Baroni D., Volterrani M., Graziosi M., Specchiulli A., Focardi S.**, 2009. Assessment of environmental pollutants in ten southern Italy harbor sediments. *Toxicology and Industrial Health* 25: 351–363.
- Renzi M., Tozzi A., Baroni D., Focardi S.**, 2011. Factors affecting the distribution of trace elements in harbour sediments. *Chemical Ecology* 27: 235–250.
- Rickard D., Morse J.W.**, 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry* 97:141–197.
- Riedel G.F., Sanders J.G., Osman R.W.**, 1999. Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: effects of seasonal and short-term hypoxia. *Marine Environmental Research* 47: 349-372.
- Rigaud Sylvain**, 2011. Dynamique et biodisponibilité des ETM dans les sédiments de l'étang de Berre. Thèse de doctorat - Université Paul Cézanne, Aix-Marseille III.
- Rivera-Duarte I., Flegal A.R.**, 1997. Porewater gradients and diffusive benthic fluxes of Co, Ni, Cu, Zn, and Cd in San Francisco Bay. *Croatica Chemica Acta* 70: 389–417.
- Roberts D.A.**, 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International* 40: 230-243.
- Robinson J.B., Tuovinen O.H.**, 1984. Mechanisms of microbial resistance and detoxification of mercury and organomercurial compounds: physiological, biochemical and genetic analyses. *Microbiological Review* 48:95-124.
- Rolleberg M.C., Gonçalves M.S.L.**, 2000. Kinetics of uptake of cadmium by *Chlorella marina* in different media. *Bioelectrochemistry* 52: 57-62.
- Rothenberg S.E., Ambrose R.F., Jay J.A.**, 2008. Mercury cycling in surface water, pore water and sediments of Mugu Lagoon, CA, USA. *Environmental Pollution* 154: 32-45.
- Rousselet F.**, 1980. –In *Spectrométrie d'absorption atomique*, par M. Pinta et coll., 1980, tome II, Masson, Paris.
- Rullkötter J.**, 2006. Organic Matter: The Driving Force for Early Diagenesis. In: Schulz H. D. and Zabel M. (eds.), *Marine Geochemistry*, 2nd ed., 125-168. Springer, Heidelberg.
- Rysgaard S., Berg P.**, 1996. Mineralization in a northeastern Greenland sediment: Mathematical modeling, measured sediment pore water profiles and actual activities. *Aquatic Microbiological Ecological* 11: 297-305.
- Sánchez-Marín P., Santos-Echeandía J., Nieto-Cid M., Álvarez-Salgado X.A., Beiras R.**, 2010. Effect of dissolved organic matter (DOM) of contrasting origins on Cu and Pb speciation and toxicity to *Paracentrotus lividus* larvae. *Aquatic Toxicology* 96: 90-102.
- Santana-Casiano J.M., González-Dávila M., Millero F.J.**, 2004. The oxidation of Fe(II) in NaCl–HCO₃[–] and seawater solutions in the presence of phthalate and salicylate ions: a kinetic model. *Marine Chemistry* 85: 27-40.
- Sansome F.J., Martens C.S.**, 1981. Methane production from acetate and associated methane fluxes from anoxic coastal sediments. *Science* 211: 707–709.
- Santos-Echeandía J., Prego R., Cobelo-García A., Millward G.E.**, 2009. Porewater geochemistry in a Galician Ria (NW Iberian Peninsula): Implications for benthic fluxes of dissolved trace elements (Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn). *Marine Chemistry* 117: 77-87.
- Santshi P., Höhener P., Benoit G., Buchholtz-ten-Brink M.**, 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Marine Chemistry* 30: 269-315.
- Saulnier I., Mucci A.**, 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* 15: 191-210.

- Savinov V.M., Savinova T.N., Carroll J., Matishov G.G., Dahle S., Næs K., 2000.** Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the White Sea, Russia. *Marine Pollution Bulletin* 40: 807-818.
- Schifano G., 1981.** Temperature-Magnesium relations in the shell carbonate of modern marine gastropods. *Chemical Geology* 35: 321-332.
- Schiff K., Diehl D., Valkirs A., 2004.** Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Marine Pollution Bulletin* 48: 371–377.
- Scholz F., Neumann T., 2007.** Trace element diagenesis in pyrite-rich sediments of the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Marine Chemistry* 107: 516-532.
- Schulz H. D., 2006.** Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid phase. *Marine Geochemistry* 3:73-124.
- Shank G.C., Skrabal S.A., Whitehead R.F., Kieber R.J., 2004.** Fluxes of strong Cu-complexing ligands from sediments of an organic-rich estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 60, 349–358.
- Sharma P., Gardner L.R., Moore W.S., Bollinger M.S., 1987.** Sedimentation and bioturbation in a salt marsh as revealed by ^{210}Pb , ^{137}Cs , and ^7Be studies. *Limnology and Oceanography* 32: 313-326.
- Shaw T.J., Gieskes J.M., Jahnke R.A., 1990.** Early diagenesis in differing depositional environments: the response of transition metals in porewater. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54: 1233-1246.
- Shi J.B., Carman C.M., Tang C.W.Y., Zhang G., Wu R.S.S., Li X.D., 2007.** Spatial and temporal variations of mercury in sediments from Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 54: 480-485.
- SIAT, 2002.** Contrat de baie. Dossier définitif. 124p.
- Sigg L., Stumm W., Behra P., 1992,** *Chimie des milieux aquatiques*, Masson, Paris, 391p.
- Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E., 1998.** Effect of short-term resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. *Environmental Science and Technology* 32: 620-625.
- Simpson S.L., Apte S.C., Batley G.E., 2000.** Effect of Short-Term Resuspension Events on the Oxidation of Cadmium, Lead, and Zinc Sulfide Phases in Anoxic Estuarine Sediments. *Environmental Science and Technology* 34: 4533-4537.
- Singh N., Turner A., 2009.** Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environmental Pollution* 157: 371–376.
- Skrabal S.A., Terry C.M., 2002.** Distributions of dissolved titanium in porewaters of estuarine and coastal marine sediments. *Marine Chemistry* 77: 109-122.
- Smedley P.L., Kinniburgh D.G., 2002.** A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517–568.
- Snape I., Scouller R.C., Stark S.C., Stark J., Riddle M.J., Gore D.B., 2004.** Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere* 57: 491-504.
- Spada L., Annicchiarico C., Cardellicchio N., Giandomenico S., Di Leo A., 2011.** Mercury and methylmercury concentrations in Mediterranean seafood and surface sediments, intake evaluation and risk for consumers. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, doi:10.1016/j.ijheh.2011.09.003.
- Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Manta D.S., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E., 2007.** Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated

- biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* 67: 998-1009.
- Stolz J.F., Oremland R.S.**, 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Reviews* 23: 615-627.
- Stumm W., Morgan J.J.**, 1996. *Aquatic Chemistry*, 3rd edition. New York: Wiley-Interscience Publication.
- Sullivan K.A., Aller R.C.**, 1996. Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60: 1465-1477.
- Sunda W.G., Tester P.A., Huntsman S.A.**, 1987. Effects of cupric and zinc ion activities on the survival and reproduction of marine copepods. *Marine Biology* 94: 203-210.
- Sunderland E. M., Gobas F., Heyes A., Branfireun B.A., Bayer A. K., Cranston R.E., Parsons M.B.**, 2004. Speciation and bioavailability of mercury in well-mixed estuarine sediments. *Marine Chemistry* 90: 91-105.
- Sutherland R.A.**, 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39: 611-627.
- Tankere-Muller S., Zhang H., Davison W., Finke N., Larsen O., Stahl H., Glud R.N.**, 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Marine Chemistry* 106: 192-207.
- Taylor K.G., Boulton S.**, 2007. The role of grain dissolution and diagenetic mineral precipitation in the cycling of metals and phosphorus: A study of a contaminated urban freshwater sediment. *Applied Geochemistry* 22: 1344-1358.
- Taylor S.R., McLennan S.M.**, 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*, Blackwell scientific publications, 312p.
- Teasdale P.R., Apte S.C., Ford P.W., Batley G.E., Koehnken L.**, 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57: 475-487.
- Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M.**, 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51: 844-851.
- Tessier E., Garnier C., Mullot J.-U., Lenoble V., Arnaud M., Raynaud M., Mounier S.**, 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 62: 2075-2086.
- Thamdrup, B., Hossing, H., Jørgensen, B.B.**, 1994. Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochimica Cosmochimica Acta* 23: 5115-5129.
- Torres M.E., Brumsack H.J., Bohrmann G., Emeis K.C.**, 1996. Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chemical Geology* 127: 125-139.
- Tseng C., de Diego A., Pinaly H., Amouroux D., Donard O.F.X.**, 1998. Cryofocusing coupled to atomic adsorption spectrometry for rapid and simple mercury speciation in environmental matrices. *Journal of analytical atomic spectrometry* 13: 755-764.
- Tueros I., Rodríguez J.G., Borja A., Solaun O., Valencia V., Millán E.**, 2008. Dissolved metal background levels in marine waters, for the assessment of the physico-chemical status, within the European Water Framework Directive. *Science of the Total Environment* 407: 40-52.

- Tukker A., Buist H., Van Oers L., Van der Voet E.,** 2001. Risks to health and environment of the use of lead in products in the EU. *Resources, Conservation and Recycling* 49: 89-109.
- Turetta C., Capodaglio G., Cairns W., Rabar S., Cescon P.,** 2005. Benthic fluxes of trace metals in the Lagoon of Venice. *Microchemical Journal* 79 : 149–158.
- Turner A.,** 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Marine Pollution Bulletin* 60: 159–171.
- Ujevic I., Odzak N., Baric A.,** 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Water Research* 34: 3055-3061.
- Ullrich S.M., Tanton T. W., Abdrashitova S.A.,** 2001. Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31: 241-293.
- USEPA,** 2005. Predicting toxicity to Amphipods from Sediment Chemistry. EPA/600/R-04/030, Washington, DC.
- Van Cappellen P., Wang Y.,** 1996. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *American Journal of Science* 296: 197–243.
- Van den Berg G., Meijers G.A., Van der Heijdt L.M., Zwolsman J.G,** 2001. Dredging-Related Mobilisation of Trace Metals: a case study in the Netherlands. *Water Research* 35: 1979–1986.
- Van den Hurk P., Eertman R.H.M., Stronkhorst J.,** 1997. Toxicity of Harbour canal sediments before dredging and after off-shore disposal. *Marine Pollution Bulletin* 34: 244-249.
- Van der Lee J., De Windt L.,** 2000. CHESS Tutorial and Cookbook. User's guide Nr. LHM/RD/99/05, CIG – Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Vandenhecke J., Waeles M., Cabon J.Y., Garnier C., Riso R.D.,** 2010. Inorganic arsenic speciation in the waters of the Penze estuary (NW France): seasonal variations and fluxes to the coastal area. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences* 90: 221-230.
- Vasconcelos M.T.S.D., Leal M.F.C.,** 2001. Seasonal variability in the kinetics of Cu, Pb, Cd and Hg accumulation by macroalgae. *Marine Chemistry* 74: 65-85.
- Vignoles M., Herremans L.,** 1992. Pollution soluble contenue dans les eaux de ruissellement de la ville de Toulouse. *TSM*, 1992, no 7/8, pp 387-391.
- Wallschläger D., Hintelmann H., Evans R.D., Wilken R-D.,** 1995. Volatilization of dimethylmercury and elemental mercury from River Elbe floodplain soils. *Water Air Soil Pollution* 80: 1325–1329.
- Walter L.M., Burton E.A.,** 1990. Dissolution of recent platform carbonate sediments in marine pore fluids. *American Journal of Science* 290: 601–643.
- Wang S., Jia Y., Wang S., Wang X., Wang H., Zhao Z., Liu B.,** 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences* 22: 23-31.
- Wang Y., Van Cappellen P.,** 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis : Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta* 60: 2993-3014.
- Warren L.A., Haack E.A.,** 2000. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth Science Reviews* 54: 261–320.

- Wedepohl H.**, 1995. The composition of the Continental Crust. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59: 1217–1232.
- Wersin P., Hohener P., Giovanoli R., Stumm W.**, 1991. Early diagenetic influences on iron transformations in a fresh-water lake sediment. *Chemical Geology* 90: 233–252.
- Westall J.C., Zachary J.L., Morel F.**, 1976. MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Parsons, R.M., laboratory technical note 18. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Westerlund S.F.G., Anderson L.G., Hall P.O.J., Iverfeldt A., van der Loeff M.M.R., Sundby B.**, 1986. Benthic fluxes of cadmium, copper, nickel, zinc and lead in the coastal environment. *Geochimica Cosmochimica Acta* 50: 1289–1296.
- Whiteley J.D., Pearce N.J.G.**, 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Applied Geochemistry* 18: 901-913.
- Widerlund A.**, 1996. Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model. *Marine Chemistry* 54: 41–53.
- Widerlund A., Ingri J.** 1995. Early diagenesis of arsenic in sediments of the Kalix River estuary, northern Sweden. *Chemical Geology* 125: 185-196.
- Widerlund A., Roos P., Gunneriusson L., Ingri J., Holmström H.**, 2002. Early diagenesis and isotopic composition of lead in Lake Laisan, northern Sweden. *Chemical Geology* 189: 183-197.
- Wildgust M.A., Jones M.B.**, 1998. Salinity change and the toxicity of the free cadmium ion [Cd²⁺+aq] to *Neomysis integer* (Crustacea: Mysidacea). *Aquatic Toxicology* 41: 187-192.
- Wilkin R.T., Ford R.G.**, 2006. Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland. *Chemical Geology* 228: 156-174.
- Williams M.R., Millward G.E., Nimmo M., Fones G.**, 1998. Fluxes of Cu, Pb and Mn to the Northeastern Irish Sea: the importance of sedimental and atmospheric inputs. *Marine Pollution Bulletin* 36: 366–375.
- Windom H.L., Schropp S.J., Calder F.D., Ryan J.D., Smith R.G., Burney L.C., Lewis F.G., Rawlin-Son C.H.**, 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environmental Science and Technology* 23: 314-320.
- Wong Y.S., Tam N.F.Y., Lau P.S., Xue X.Z.**, 1995. The toxicity of marine sediments in Victoria Harbour, Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 31: 464-470.
- Ye S., Laws E.A., Zhong S., Ding X., Pang S.**, 2011. Sequestration of metals through association with pyrite in subtidal sediments of the Nanpaishui Estuary on the Western Bank of the Bohai Sea, China. *Marine Pollution Bulletin* 62: 934-941.
- Yuan C., Shi J., He B., Liu J., Liang L., Jiang G.**, 2004. Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environment International* 30: 769-783.
- Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W.**, 1995. In-situ high-resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59: 4181–4192.
- Zhang H., Davison W., Mortimer R.J.G., Krom M.D., Hayes P.J., Davies I.M.** 2002. Localised remobilization of metals in a marine sediment. *Science of The Total Environment* 296: 175-187.

- Zonta R., Botter M., Cassin D., Pini R., Scattolin M., Zaggia L., 2007.** Sediment chemical contamination of a shallow water area close to the industrial zone of Porto Marghera (Venice Lagoon, Italy). *Marine Pollution Bulletin* 55: 529-542.
- Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W., 2001.** Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment* 266: 195-202.

ANNEXES

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- **Publication parue**

Tessier E., Garnier C., Mullot J.-U., Lenoble V., Arnaud M., Raynaud M., Mounier S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 62: 2075-2086.

- **Publications en préparation**

Patel-Sorrentino N., Tessier E., Garnier C., Cossa D. Methylmercury production and mercury mobilization at the water-sediment interface in a polluted coastal area: the Toulon Bay (France)

Dang H.D., Tessier E., Lenoble V., Mullot J.-U., Omanović D., Mounier S., Garnier C. Arsenic dynamics in a marine polluted sediment and at the water/sediment interface

- **Congrès nationaux et internationaux avec actes de colloque**

Oraux :

Dang H.D., Tessier E., Lenoble V., Durrieu G., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S., Garnier C. Analysis and modelling of arsenic dynamics in coastal sediments. The 22nd Goldschmidt conference, Montréal (Canada), 24-29 Juin 2012.

Tessier E., Garnier C., Patel N., Mullot J.-U., Lenoble V., Mounier S., Demoulin L., Cossa D. Mercury distribution and fate in Mediterranean coastal area sediments: the Toulon Bay (France), a case study, the 10th International Conference on Mercury as a Global Pollutant (ICMGP), Halifax (Canada), 24-29 Juillet 2011.

Tessier E., Garnier C., Durrieu G., François D., Lenoble V., Legoff P.-A., Mullot J.-U., Cossa D., Thebault H., Mounier S. Distribution of sediment inorganic and organic contamination in the Toulon bay (France): surface cartography and high resolution depth profiles, 23ème Réunion des Sciences de la Terre (RST 2010), Bordeaux, 25-29 Octobre 2010.

Ferretto N., Tessier E., Durrieu G., Mahut M., Patel- Sorrentino N., Mullot J.-U., Garnier C. Batch experiments of inorganic contaminants kinetic remobilisation from surface sediments of the Toulon bay (France): simulation of storm, ferry boat traffic and dredging events, 23ème Réunion des Sciences de la Terre (RST 2010), Bordeaux, 25-29 Octobre 2010.

Tessier E., Garnier C., Durrieu G., François D., Lenoble V., Tua G., Mullot J.-U., Cossa D., Arnaud M., Mounier S. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic and organic contamination in the Toulon bay (France), 39th CIESM Congress, Venice, Italie, 10-14 mai 2010.

Poster :

Cossa D., Garnier C., Gobeil C., Elbaz-Poulichet F., Mikac N., Patel-Sorrentino N., Tessier E., Total Mercury and Methylmercury Accumulation in Aquatic Sediments, *the 22nd Goldschmidt conference*, Montréal (Canada), 24-29 Juin 2012.

Dang D.H., Tessier E., Lenoble V., Le Poupon C., Mullot J.-U., Mounier S., Garnier C., Analysis and modeling of Arsenic dynamics in coastal sediments and fluxes to the water column (Toulon Bay, France). *12th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 12)*, Clermont-Ferrand, 7-10 décembre 2011.

Tessier E., Garnier C., Durrieu G., Omanović D., Mullot J.-U., Mounier S., Etat de la contamination sédimentaire de la rade de Toulon : cartographie, historique et dynamique sédimentaire. Congrès de l'Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement, Aix-en-Provence, 12-13 avril 2011.

Tessier E., Garnier C., Omanović D., Durrieu G., François D., Mullot J.-U., Arnaud M., Mounier S. Dynamique sédimentaire des éléments traces métalliques en rade de Toulon, 22ème Journée de la Chimie SCF-PACA, Toulon, 11 mars 2011.

Tessier E., Garnier C., Omanović D., Durrieu G., François D., Spitz C., Lenoble V., Mullot J.-U., Cossa D., Mikac N., Mounier S. High resolution depth profiles of inorganic contaminants levels in porewater and solid phase of sediments from the Toulon bay (France): an insight of historic contamination and trace element behavior, 23ème Réunion des Sciences de la Terre (RST2010), Bordeaux, 25-29 Octobre 2010.

Personnic S., Jamet J.-L., Durrieu G., Jamet D., Jean N., Zhao H., Tessier E., Patel N., Poste B., Le Poupon C., Garnier C. Spatial variability of plankton communities in a semi-closed disturbed Mediterranean ecosystem (Toulon bay, France). 39th CIESM Congress, Venice, Italy, 10-14 mai 2010.

Tessier E., Garnier C., Durrieu G., François D., Lenoble V., Mullot J.-U., Cossa D., Mounier S. Spatial distribution of sediment contamination in the Toulon Bay (France): Preliminary results, 10th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC10), Limoges, 2-5 décembre 2009.



Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France)

Erwan Tessier^{a,b}, Cédric Garnier^{a,*}, Jean-Ulrich Mullot^b, Véronique Lenoble^a, Mireille Arnaud^c, Michel Raynaud^a, Stéphane Mounier^a

^a Laboratoire PROTEE, Université du Sud Toulon-Var, BP 20132, 83957 La Garde, France

^b LASEM-Toulon, Base Navale De Toulon, BP 61, 83800 Toulon, France

^c IRSN, Laboratoire d'Etudes Radioécologiques du Milieu Continental et Marin, BP 330, 83507 La Seyne/Mer, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Sediment contamination
Metals
Toulon bay
Surface cartography
Depth profile

ABSTRACT

This study presents trace elements levels in surface and deep sediments of the Toulon bay (SE France) subjected to anthropogenic inputs (navy base, harbors, etc.). The studied elements (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) are defined as priority contaminants in aquatic systems. Fifty-five points scattered on the entire bay were sampled, allowing the determination of contaminants distribution with a high resolution. Several approaches were used to assess the degree of contamination and the potential toxicity of the Toulon bay sediments: comparison to the French legislation, surface-weighted average metal concentrations, enrichment factors (EF), geoaccumulation indices (Igeo), trace element stock calculation and comparison to sediment quality guidelines. A principal component analysis was performed to reveal common behavior of the studied contaminants. Results demonstrated the very high contamination of the small bay, especially in Hg (EF up to 1500), Cu, Pb and Zn, with export to the large bay further governed by hydrodynamics.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The exponential development of human activities during the last century has caused a negative impact on all environmental compartments, including aquatic environments. Among the many pollutants used by humans, heavy metals constitute a major source of contamination. Metals are introduced into the water column under different forms: particulate, colloidal and dissolved (Kennish, 2002). Once in the water column, metals are quickly adsorbed onto particles, deposited and accumulated in sediments, which therefore act as a sink for these contaminants. However numerous studies have demonstrated that sediments are not only a sink but also a possible source of contamination to the water column due to desorption and remobilization processes (Saulnier and Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001; Kim et al., 2006; Tankere-Muller et al., 2007; Kalnejais et al., 2010). Therefore the evaluation of metal distribution in surface sediments is the first step to assess the degree of pollution of a marine environment (Cosma et al., 1979; Bertolotto et al., 2005; Sprovieri et al., 2007; Martín et al., 2009).

The present study concerns Toulon bay (SE France), a semi-closed Mediterranean area, separated in two parts by a sea wall, submitted to various anthropogenic inputs, particularly nautical

activities (marina, industry, Navy). Because of this separation and the absence of regular freshwater inputs, associated to low tide, circulation of water in the small part of the bay is limited, leading to low water regeneration and so possibly high contaminant accumulation in sediments. To maintain navigational depth, harbors' dredging is currently regularly required but must respect the current legislation. Assessment of sediment contamination and toxicity is critical to preserve the environment during dredging operations. For this reason, Toulon bay is the subject of an intensive investigation of its sediment contamination, in the framework of a multi-partner collaborative project ("Contrat de baie Rade de Toulon"), to respond to criteria defined by the Water Framework Directive of the European Community.

In this work, surface spatial distributions and depth profiles of the eight trace elements identified as priority contaminants in aquatic systems (i.e. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn; European Community Water Framework Directive 2000/60/EC; Anonymous, 2000) were characterized in core sediments collected from the whole bay to evaluate the contamination level resulting from anthropogenic inputs. Surface spatial distribution reflects recent inputs while depth profiles are the signature of historical contamination.

The environmental sediment quality was discussed in comparison to the N1 and N2 levels defined by the French legislation on marine and estuarine sediment dredging (JORF No. 184, 10-08-2000). To assess the degree of sediment contamination and to distinguish natural and anthropogenic inputs, metal-enrichment

* Corresponding author. Tel.: +33 494142099; fax: +33 494142168.

E-mail address: cgarnier@univ-tln.fr (C. Garnier).

factors (EF) (Hilton et al., 1985; Ergin et al., 1991; Guerra-García and García-Gómez, 2005; Cukrov et al., 2011) and geoaccumulation indices (Igeo) were calculated (Müller, 1979; Buccolieri et al., 2006; Ji et al., 2008). Based on the metal concentrations measured in surface and deep sediments, trace element stocks calculations were performed. Statistical analyses (PCA) have been carried out to establish a common origin and/or behavior of the contaminants (Kähkönen et al., 1997; Reid and Spencer, 2009; Passos et al., 2010). From this analysis the potential risk on benthic organisms was estimated using ecotoxicological indices (Long et al., 1995, 1998; USEPA, 2005).

2. Study area

Located on the French NW Mediterranean coast, Toulon is a large urban area of approximately 600,000 inhabitants. Toulon bay is divided in two non-equal parts, a small part (9.8 km², semi-enclosed) submitted to various anthropogenic inputs (French Navy, commercial traffic, raw sewage of urban area, industry) and a large part (42.2 km²), less impacted and open to the sea (Fig. 1). The small bay is the final gathering place of the town catchment area streaming. Low tides in the Mediterranean Sea associated with weak currents in the Toulon bay have significant implications on the contaminants accumulation in sediments.

3. Materials and methods

3.1. Sampling

Surface sediment sampling campaigns were conducted in November 2008, February and June 2009, with the help of French Navy boat and material, allowing the sampling of surface sediment cores (Interface Corer, Plexiglas[®] tube, 10 cm diameter and 1 m long) preserving the water/sediment interface integrity. Fifty-five points were sampled (Fig. 1), in duplicate, covering the entire bay. For some shallow points, sampling was performed by navy scuba-divers. A differential global positioning system (DGPS) was used to precisely identify each location.

For each surface site, both sampled cores were sliced (0–5 and 5–10 cm), pooled and homogenized (with a Teflon spoon), then placed into pre-cleaned 1 L high-density polyethylene (HDPE) bottles and deep frozen (−18 °C). Additionally, a small amount was placed in scintillation vials and kept refrigerated at 4 °C until the granulometry measurement. All frozen samples were subsequently freeze-dried (at a maximum of one month after) and sieved (2 mm).

To trace the metal contamination history, additional interface cores were sampled (in duplicate) and sliced every 2 cm under

nitrogen conditions. The same treatment protocol as described above was used on each obtained slice.

3.2. Sediment analysis

Sediment particle size distribution was determined from 1 g of fresh sediments (in triplicate) using a laser diffraction particle-size analyzer (LS 13 320 BECKMAN COULTER[®]) with multi-wavelength technology called polarization intensity differential scattering (PIDS) enabling a better accuracy of clay fractions. Fresh sediments were placed in 50 mL plastic tubes and diluted with water to obtain a concentration close to 10 g L^{−1}. Ten millilitre of these solutions were analyzed in triplicate with the laser grain sizer (Marion et al., 2010). The range of analysis was 0.4–2000 μm (in 117 fractions) with an accuracy of 3% for median size and 5% for each size of the distribution profile. The <63 μm fraction was calculated by summing the clays (<4 μm), fine silts (4–20 μm) and coarse silts (20–63 μm). The median grain size (MGS) was recovered for each grain size distribution points.

Particulate organic and inorganic carbon (POC, PIC) contents were determined using a TOC-V_{CSH} analyzer (Shimadzu[®]), coupled with a SSM-5000A module. The total carbon content was determined using the high-temperature (900 °C) catalytic oxidation method with NDIR detection of CO₂ (Benner and Strom, 1993), calibrated using glucose (Fisher Scientific[®], Analytical Reagent grade) with an accuracy of 0.1 mg_C. The inorganic carbon content was determined after addition of H₃PO₄ (Fisher Scientific[®], Analytical Reagent grade, 85%) at 200 °C followed by CO₂ detection, calibrated using NaHCO₃/Na₂CO₃ (Shimadzu[®]) with an accuracy of 0.1 mg_C. Then, the organic carbon content was calculated by difference between total and inorganic carbon contents. Each sample was analyzed in triplicate, with the average standard deviation being 2.3% for total and 2.4% for inorganic contents.

Total trace metals concentrations were measured by Flame Atomic Absorption Spectrometry (Varian[®] model 220FS) or by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (THERMO ELECTRON CORPORATION[®] FS 95 Furnace autosampler, M series AA spectrometer) depending on concentration. Trace metals concentrations were measured after optimized semi-total digestion (Aqua Regia extraction) of sediment samples: 100–500 mg (according to sample and/or element) were accurately weighed and placed with 10 mL aqua regia (HNO₃:HCl 1 V:3 V, Fisher Scientific[®] Trace Analysis grade, HNO₃ 70%–16 M, HCl 37%–12 M) in 50 mL Teflon (PTFE) bombs using a microwave oven (ANTON PAAR[®] Multiwave 3000) at controlled pressure and temperature (step 1: 1200 W power for 10 min – hold 40 min; step 2: 0 W power for 20 min). The obtained suspension was then filtered through a pre-cleaned on-line filter (0.45 μm, Whatman), and diluted to 100 mL for analysis. Replicated measurements of certified international reference materials (PACS-2; Table 1), reagent blanks, and duplicated sediment samples were used to verify accuracy and precision.

Table 1

Results (mean ± standard deviation) obtained from certified reference materials analysis.

	Certified value (mg/kg)	Measured value (mg/kg)
<i>PACS 2 (n = 20)</i>		
Cu	310 ± 12	307 ± 12
Pb	183 ± 8	173 ± 7
Zn	364 ± 23	337 ± 10
Ni	39.5 ± 2.3	37.9 ± 3.3
Cd	2.11 ± 0.15	2.27 ± 0.21
Cr	90.7 ± 4.6	71.6 ± 2.0
As	26.2 ± 1.5	25.9 ± 1.4
<i>MESS 3 (n = 20)</i>		
Hg	0.091 ± 0.009	0.087 ± 0.005

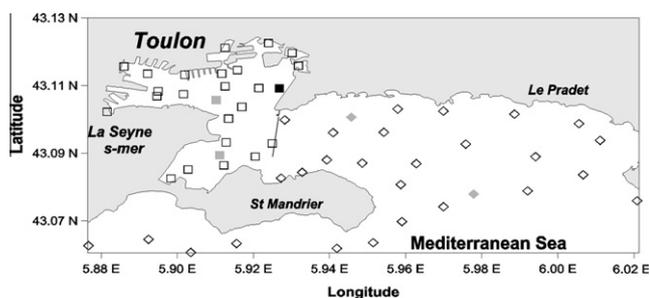


Fig. 1. Map of the sampling sites in the Toulon bay (SE France). Square/diamond symbols are used to differentiate samples from small/large part of the Bay; open/closed symbols distinguished surface sediments (0–5 and 5–10 cm slices) from deep cores (sliced every 2 cm); black square symbol corresponds to the site selected for deep contaminant profiles depicted in this paper.

Hg concentrations were determined by an Advanced Mercury Analyzer AMA 254 (LECO Corporation) on ~30 to 100 mg of sediment sample without pre-treatment. The AMA 254 technique of direct combustion features a combustion/catalyst tube that decomposes the sample in an oxygen-rich environment and removes interfering elements. A gold amalgamator trap collects all mercury from the evolved gases, mercury is then determined by a standard atomic absorption spectrophotometer at a specific wavelength (253.7 nm). Replicated measurements of international reference materials (MESS-3; Table 1), blanks and duplicated sediment samples were used to assess accuracy and precision.

Major elements (Al, Na, Mg, Si, Cl, K, Ca, Ti, Fe, S) were measured by XRF (Philips PW 2400[®]) equipped with a Rh-tube. Freeze-dried samples were previously crushed at 50 μm with a carbide tungsten rings mill (NAEF model M02).

3.3. Sedimentation rates determination

Apparent sedimentation rates were determined applying the ^{210}Pb dating method on high resolution core, sliced in 1 cm sections. Direct gamma spectrometry analyses were performed on closed volumes of 60 mL of dried sediment using spectrometers with low background level HPGe-detectors with a 0.5 mm thickness beryllium window (Bouisset and Calmet, 1997). Samples were measured for 24–48 h. ^{210}Pb (half-life 22.3 yr) was determined based on its photopeak at 661.7 keV. Self-adsorption corrections were done using in-house standards. Measurements were done after at least 4 weeks of equilibrium and therefore it was possible to estimate supported ^{210}Pb using ^{214}Pb activities.

Vertical distributions of the naturally occurring radionuclide ^{210}Pb have been determined to estimate the sedimentation regime in this area. ^{210}Pb is a member of the ^{238}U decay series and is produced in the atmosphere from the decay of ^{222}Rn emanated from continental rocks and soils. ^{210}Pb deposited onto the sea surface is rapidly associated to settling particles and accumulates in sediments, where its vertical profile is a function of sediment accumulation rate and of its physical decay (Miralles et al., 2005; Marion et al., 2010). Because of its 22.3 year half-life, ^{210}Pb provides indication on sedimentation occurring over the past 100 years. Apparent sediment accumulation rates were estimated from the slope of the linear regression of the logarithm ^{210}Pb excess activity vs. depth assuming a steady state accumulation of sediments and that the excess ^{210}Pb activity of depositing sediment particles was constant (Appleby and Oldfield, 1992).

4. Results and discussion

Several approaches were used to assess the degree of contamination and the potential toxicity of the Toulon bay sediments:

- Comparison to the French limits for sediment dredging and calculation of the surface-weighted average (SWA) metal concentrations,
- Calculation of metal-enrichment factors (EF) and geoaccumulation indices (Igeo),
- Evaluation of trace element stocks,
- Principal component analysis (PCA),
- Ecotoxicological assessment of trace element using sediment quality guidelines (SQG).

Data proceeding was realized with Matlab software (6.5 version), contour map representations, used to illustrate spatial variations in the datasets, were established with Surfer software (6.04 version), and the krigging algorithm was applied as the interpolation method. The quantiles of the concentration range obtained for

each element were used to define ten classes of concentration ranges to establish and compare distribution maps.

4.1. Grain size, total organic carbon (TOC) and heavy metals distribution in surface sediment

Results for grain size showed that fine fraction (coarse silts) was predominant over the entire bay, median grain size values (i.e. the 50th percentile of the grain size distribution) ranged between 10 and 60 μm , with a median value of 27 μm (Table 2). Yet, for some points located near artificial beaches, the 2 mm fraction was significant. Sediment from Toulon bay presented a high homogeneity, and a low variability with depth. This predominance of fine fraction will promote the accumulation of contaminants in the sediment (Ujevic et al., 2000).

Total organic carbon (TOC) contents ranged between 0.3% and 7.7%, with a median value of 4.2% (Table 2). Results obtained for inorganic carbon (TIC) ranged between 1.9% and 9.7% with median value of 3.4%. Higher values of inorganic contents were located in the large bay corresponding to points with a high content of shells.

No statistically significant correlation between TOC and grain size fractions was detected, excepted for the lowest value localized in the ferry boat harbor, corresponding to the minimum of fine fraction, probably due to the effect of ferry boat traffic on sediment resuspension and subsequent fine fraction export.

The trace element contents of the entire bay are presented in the Table 2, including minimum, maximum and median values. The density of sample points (55 points on 52 km² surface) was in the same order of magnitude than the study realized by Larrose et al. (2010) on the Gironde estuary. As in this study, the high spatial resolution maps allowed the establishment of surface-weighted average (SWA) metal concentrations for the Toulon bay, i.e. the most representative concentration values at the entire bay scale (Table 2).

Obtained trace elements concentrations were also compared to the French limits (N1 and N2, Table 2) concerning marine and estuarine sediment dredging (JORF No. 184, 10-08-2000). Below N1 Level, the potential impact is considered neutral or negligible; the observed values are comparable to the background values along the French coasts. Between N1 and N2, further investigation may be necessary; tests are then performed to assess the overall toxicity of the sediments. Above N2 Level, impact on the environment is demonstrated, and the dredged sediment is considered as a hazardous waste which must be stored in appropriate dump.

Spatial distributions obtained for cadmium, nickel and chromium showed no or weak contamination of the bay (below N1 limit; Table 2), neither in 0–5 cm nor in 5–10 cm slices, except in an enclosed part or the north of the small bay. The SWA content obtained for these elements, all below the N1 limit, led to similar conclusions: absence of pollution for Cd, Cr and Ni in the Toulon bay. For these reasons, spatial distribution maps were not represented in the present study.

Spatial distribution obtained for arsenic (Fig. 2) showed a low contamination of the small bay, where the activities are the most important. The large bay presented no contamination (under N1 limit), except at two points corresponding to sewage outfalls. Distributions observed for the 5–10 cm slice were similar (R^2 0.66), with an increase of 20% of the measured values, sign of higher inputs in the past. SWA obtained on the bay scale was under the N1 limit indicating no contamination problem for this contaminant.

Spatial distributions (0–5 cm slice) obtained for copper, lead and zinc (Fig. 2) showed a very high contamination of the north of the small bay (up to $9 \times N2$ for copper, Table 2), in the most enclosed parts, where the activities are the most important, whereas the large bay was less affected. The weak turnover of the water column in these enclosed parts also contributed to accumulated pol-

Table 2
 Characteristics of the Toulon bay 0–5 cm slice sediments (*N*: number of analysed samples; MGS: median grain size (μm); POC: particulate organic carbon (%); SWA: surface-weighted average trace element concentrations; *N1–N2*: French limits for dredging sediments; EF: minimum and maximum enrichment factor; Igeo: minimum and maximum geoaccumulation index; total trace element stock; sediment quality guidelines values: effect range-low (ERL) and effect range-median (ERM); UCC: upper continental crust composition).

0–5 cm slice Toulon bay	<i>N</i>	MGS 55	POC	Al	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	Range (μg/g)	11–57.3	0.3–7.7	4860–59.273	6.7–61	0.05–2.9	8.5–121	5.8–846	0.03–27.3	8.8–37.6	14.9–469	24.3–1340
	Median (μg/g)	27.2	4.25	36.675	20.6	0.17	41.3	60.6	1.6	24.4	87.3	142
	SWA (μg/g)			–	19.6	0.15	33.7	59.9	1.9	20	73.3	113.8
	<i>N1–N2</i> (μg/g)			–	25–50	1.2–2.4	90–180	45–90	0.4–0.8	37–74	100–200	276–552
Normalized enrichment factor (EF)	Range (min–max)			–	–	–	–	0.8–83.6	0.8–1038	–	1.1–31	1.2–40.2
	Median			–	–	–	–	6.5	60.8	–	8	5.2
1.5 < Surface EF < 5	%			–	–	–	–	37.3	2.2	–	40.5	61.7
5 < Surface EF < 20	%			–	–	–	–	54.5	24.7	–	55.9	29.8
Surface EF > 20	%			–	–	–	–	4.7	72.8	–	1.4	0.7
Igeo	Range (min–max)			–	–	–	–	–0.8–+6.4	–0.3–+9.5	–	–1–+4.6	–0.8–+5.5
	Median (ton)			–	–	–	–	2.7	5.4	–	2.6	2.5
Total trace element stock (0–5 cm)	(ton)			–	–	–	–	88	2.5	–	100	156
Total trace element stock (0–40 cm)	(ton)							595	23.1	–	817	1091
Background stock (0–5 cm)	(ton)			–	–	–	–	11.3	0.04	–	22.7	33.4
Stock in the small bay	%			–	–	–	–	50	59	–	44	53
ERL (μg/g)	(μg/g)			–	8.2	1.2	81	34	0.15	20.9	46.7	150
ERM (μg/g)	(μg/g)			–	70	9.6	370	270	0.71	51.6	218	410
ERL < Surface < ERM	%			–	98.1	0.6	0.4	53.9	40.7	42.5	60.6	18.9
Surface > ERM	%			–	0	0	0	1.8	47.7	0	2.4	2.8
UCC (μg/g)	(μg/g)			77.440	2	0.1	35	14.3	0.06	18.6	17	52
Toulon bay background (<i>N</i> = 243)	(μg/g)			33.020	8.1	0.042	13	6.8	0.025	10.7	13.6	20

lution. The SWA concentration values (ranging from 60 μg/g for Cu to 114 μg/g for Zn) were under *N1* thresholds due to the much larger surface of the unpolluted large bay compared to the small bay.

Results for mercury (Fig. 2) indicated an extremely high contamination of all the small bay (until 27 μg/g in 0–5 cm slice, up to 34 × *N2*) (Table 2), with an export to the large bay following the hydrodynamics of the site, similarly to Cu, Pb and Zn. This export led to a significant contamination of the entire bay with a SWA value close to 2 μg/g (2.5 × *N2*). To our knowledge, an as high and extended Hg contamination has never been encountered in the literature for comparable marine environments (Bothner et al., 1998; Casado-Martínez et al., 2006; McCready et al., 2006; Sprovieri et al., 2007; Clark and Benoit., 2009; Renzi et al., 2009, 2011).

The hotspot that appeared for all the contaminants in SE of “St. Mandrier” (Fig. 2) corresponds to a zone of sediment clapping, used in the 1980s for dredged contaminated sediment collected in the north of the small bay.

Distributions observed for the 5–10 cm slice were similar (R^2 0.89, 0.81, 0.90 and 0.85 for Cu, Pb, Zn and Hg respectively), with an increase of measured concentrations close to 30% in the 5–10 cm slice for all these contaminants, revealing historic contaminations. The improvement of environmental remediation practices could also explain the lower contamination levels in the surface sediments.

Mercury's spatial distribution in the entire bay (0–5 and 5–10 cm slices) was correlated to that of copper (R^2 0.88). The same findings were observed for lead and zinc vs. copper (R^2 0.77 and 0.79 respectively). These results, confirm the similarities in the spatial distribution of these 4 elements (Fig. 2), suggested that Toulon bay was submitted to a strong co-contamination event, which

could be dated by analysis of deep cores. Different findings were obtained for arsenic which did not show any correlation with other contaminants (As vs. Cu: R^2 0.4), possibly suggesting a different source and/or sediment behavior.

In comparison to the SWA metal concentrations calculated for the Gironde estuary by Larrose et al. (2010), Toulon bay appeared significantly more contaminated in Hg, Cu, Pb, and As with SWA concentration values of 16.7, 3, 1.8, and 1.2 times higher respectively, but less impacted by Cd, Cr, Ni and Zn.

4.2. Surface sediment enrichment factors (EF) and geoaccumulation index (Igeo)

To distinguish anthropogenic pollution from the natural content in sediment, enrichment factors (EF) were calculated (Hilton et al., 1985; Luoma and Rainbow, 2008), comparing the measured trace element levels to the studied area's geochemical background values. In order not to overestimate or underestimate the enrichment, geochemical normalization based on the concentration of a conservative element is commonly used. The purpose of normalization is to correct changes in the nature of sediment, which may influence contaminant distribution. Several conservative elements may be used: Al, Fe, Th, Ti, Zr (Hilton et al., 1985; Reimann and de Caritat, 2005; Larrose et al., 2010). The normalized enrichment factor (EF) is defined as the observed metal/*X* ratio (*X* = Fe, Al, Th, Ti, Zr) in the sample of interest divided by the background metal/*X* ratio (Eq. (1)), (Hilton et al., 1985; Ergin et al., 1991; Guerra-García and García-Gómez, 2005; Cukrov et al., 2011).

$$EF = \frac{(\text{Me}/X)_{\text{sample}}}{(\text{Me}/X)_{\text{background}}} \quad (1)$$

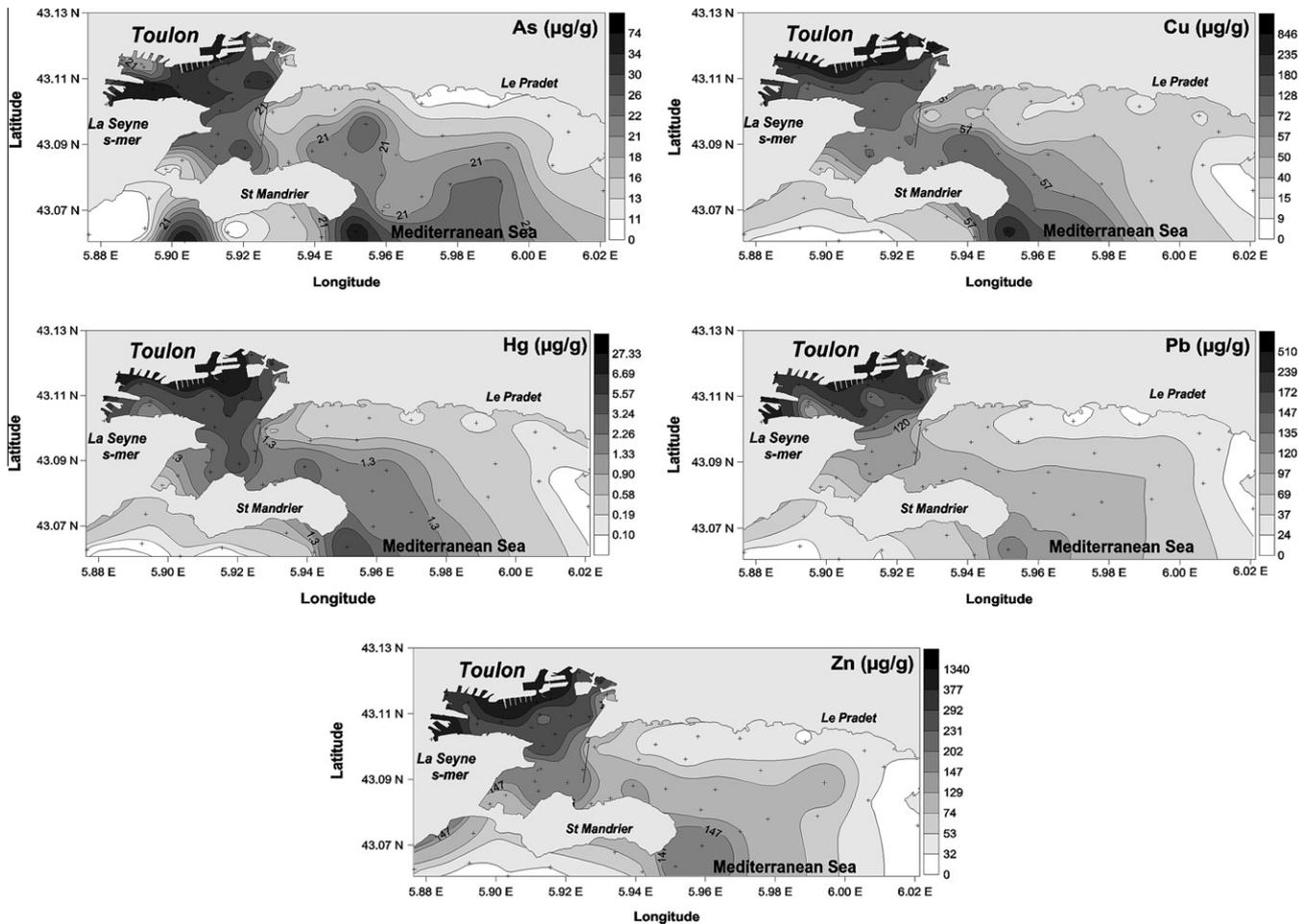


Fig. 2. Surface spatial distributions (0–5 cm) of As, Cu, Hg, Pb, and Zn ($\mu\text{g/g}$) in the entire bay.

Five degrees of contamination are commonly defined (Sutherland, 2000):

EF < 2: deficiency to low enrichment; EF 2–5: moderate enrichment; EF 5–20: significant enrichment; EF 20–40: very high enrichment; EF > 40: extremely high enrichment.

In this work, aluminum was chosen as the conservative element for normalization. The interest of using Al content is its relationship to the abundance of clay and other aluminum silicates in the sediment. Aluminum contents are influenced by natural sedimentation and the effects of enhanced erosion, but not by pollution (Li and Schoonmaker, 2003; Luoma and Rainbow, 2008). The correlation (R^2 0.94) between K and Al concentrations in surface and deep sediment demonstrated the closed relationship between Al and clay minerals, thus justifying its choice for normalization.

The natural background metal/Al ratio used in the normalized EF calculation was estimated as the average of the five lowest calculated metal/Al ratios from the 243 analyzed samples (0–5 and 5–10 cm slices of the 55 surface samples, 5 deep cores sliced every 2 cm (Fig. 1)). Normalized enrichment factor values for Hg, Cu, Pb and Zn were calculated and the EF spatial distributions for these metals in the 0–5 cm slice (sediment layer corresponding to 25 years of deposition, according to the measured sedimentation rate in the studied area (see Section 4.3)) is presented in Fig. 3. The other studied elements showed no contamination and so were not represented. Using these interpolated EF maps, the evaluation of the Toulon bay surface (in %) with EF values ranging between 1.5–5, 5–20 and >20 was carried out.

The obtained results demonstrated that the most important enrichment factor values (up to 1000, Table 2) corresponded to ex-

treme mercury pollution covering almost the entire bay. These values were in the same order of magnitude as the highest recorded values for similar marine environments, demonstrating a highly diffuse contamination where 72.8% of the whole surface had an enrichment factor higher than 20 (Bothner et al., 1998; Sprovieri et al., 2007; Chen et al., 2007). Mercury EF distribution in Toulon bay clearly showed an export from small bay N–W (military enclaves) to other parts of the bay according to hydrodynamic processes of deep waters. The surface-weighted average enrichment factor calculated for the 0–5 cm slice in the small bay was around 180, when it was around 64 for the entire bay. This high value for the entire bay, despite the weaker contribution of the large part opened to the sea and less affected by anthropogenic activities, also demonstrated this export from small to large bay. EF results for the 5–10 cm slice, corresponding to an older contamination (25–50 years ago, see Section 4.3) were correlated to the 0–5 cm slice (R^2 0.85), showing similar origin and distribution, but with an increase of measured concentrations close to 30% (maximum EF values 1500, corresponding to 40 $\mu\text{g/g}$ of mercury) indicating historical inputs.

This unusual contamination level of Toulon bay, the first French military harbor, could come partly from mercury fulminate used in munitions percussion caps (Arbestain et al., 2009).

Copper enrichment factors were also very important (80 at maximum (i.e. extremely high enrichment); Table 2) again corresponding to the military enclaves but also to civil harbors (Toulon and La Seyne-sur-mer; Fig 3). In the small part of the bay, the surface-weighted averaged enrichment factor calculated was around 15 (i.e. significant enrichment) whereas they reached 7 in the en-

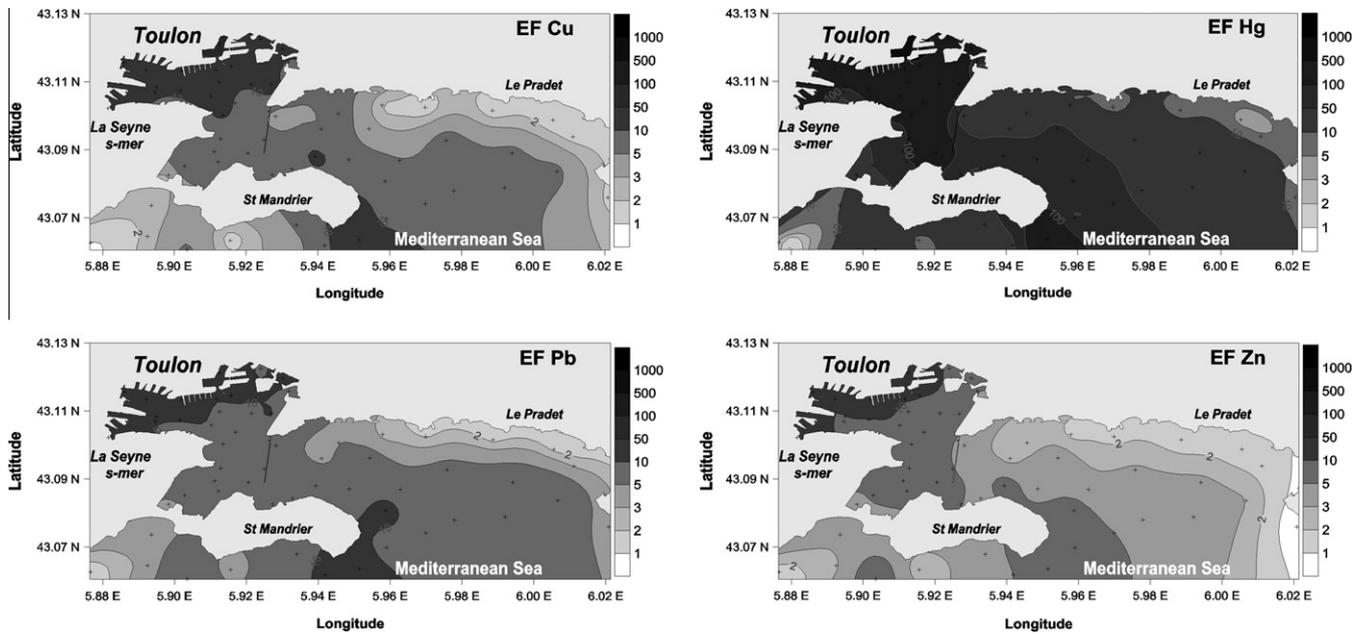


Fig. 3. (Cu, Hg, Pb, Zn) Normalized enrichment factors (EF) spatial distributions in the 0–5 cm slice for the entire bay.

tire bay. Contamination could come from copper used in antifouling paints (Schiff et al., 2004; Singh and Turner, 2009; Mukherjee et al., 2009; Jones and Turner, 2010; Turner, 2010; Dafforn et al., 2011). Results obtained for the 5–10 cm slice showed similar origin and distribution (R^2 0.90) with an increase of 20% of the enrichment. Improved environmental practices, with for example the establishment of sites dedicated to ships maintenance could explain this decrease in enrichment.

Concerning lead and zinc, enrichment factors ranged from important to extreme (maximal values of 40 and 31 for Zn and Pb respectively) in the small bay N-W military enclaves and civil harbors, where most of the activities focused. The large bay was less contaminated. The surface-weighted averaged enrichment factor calculated for the small bay was close to 13 and 9 for Pb and Zn respectively, whereas it was around 7 and 4.5 for the whole bay. The range of EF values covering the largest surface of the entire bay was between 1.5 and 5 (surface = 61.7%) for Zn whereas it was between 5 and 20 for Pb (surface = 55.9%), clearly indicating a wider contamination for Pb. Zn main sources could come from its use as anode in boat hull to prevent corrosion, and antifouling paints (Mukherjee et al., 2009; Singh and Turner, 2009; Turner, 2010; Jones and Turner, 2010). Even if atmospheric particulate deposition has been demonstrated as an important Pb contribution to marine environment (Chester, 2000; Miralles et al., 2006), in the case of Toulon bay notably characterized by a small catchment area, this source could not be the main reason to explain the recorded levels. Instead Pb use in batteries and piping is the most probable source. Studying the Pb isotope ratio would allow confirming/infirming of this hypothesis. In the 5–10 cm slice, enrichment factor increased by 30%, with a similar spatial distribution (R^2 0.85 and 0.90 for Pb and Zn respectively). Compared to deeper sediments, contaminant levels measured in surface ones (signature of recent inputs) decreased, which could imply an improvement of environmental practices, due to more strict legislation. However, metal concentrations remained elevated, which probably attests the continuous export of contaminated particles from the most enclosed part to the whole bay, likely induced by sediment resuspension during extreme events (storm, large boat traffic, dredging, etc.).

In order to confirm the observations achieved by the obtained EF distributions, the geoaccumulation index (Igeo) introduced originally by Müller (1979) was used (Eq. (2)):

$$I_{geo} = \log_2 \left[\frac{C_n}{1.5B_n} \right] \quad (2)$$

where C_n is the measured concentration of the considered metal (n) in the sediment and B_n is the geochemical background concentration of the metal (n). The constant 1.5 is introduced to minimize the effect of possible variations in the background values which may be attributed to lithologic variations in the sediments.

The following classifications are given by Müller (1979) for geoaccumulation:

≤ 0 : unpolluted, 0–1: unpolluted to moderately polluted, 1–2: moderately polluted, 2–3: moderately to strongly polluted, 3–4: strongly polluted, 4–5: strongly to extremely polluted, >5 : extremely polluted. The highest class reflects at least 100-fold enrichment above background values.

In order not to over- or under-estimate the geoaccumulation values, definition of local background values were requested. So, the five lowest values of each element on the 243 analyzed samples were averaged. In comparison to the Upper Continental Crust composition (UCC, Wedepohl 1995) Toulon bay presented lower background values (excepted for arsenic, Table 2).

Geoaccumulation index for Hg, Cu, Pb, and Zn were calculated, with range (min. and max.) and median values are presented in the Table 2.

According to the Igeo values, Hg is the heaviest pollutant among the measured elements in Toulon bay, with values as high as 9.5, corresponding to an extremely polluted area, followed by Cu, Pb and Zn. Hg median Igeo on the entire bay (5.4) again indicated an extremely polluted area. The median Igeo were close to 2.5 for Cu, Pb and Zn, corresponding to a moderately to strongly polluted area. As indicated with the EF distributions, pollution seemed to come from the north of the small bay (military parts and civil harbors), where activities focused, to spread to the large bay following deep waters hydrodynamic processes. The Igeo values gradually decreased with distance from the small bay, indicating a

contamination dilution, to reach negative Igeo values corresponding to an unpolluted area at the end of large bay opened to the sea. Similar distributions for the 5–10 cm slice were observed ($R^2 \approx 0.85$ for Hg, Cu, Pb, and Zn) indicating a common contamination origin.

4.3. Historic depth profile

Results presented in this part of the paper concern a deep sediment core collected in the small bay (■, Fig. 1), at the location of an older navy submarine base. This submarine base was destroyed by bombardment in 1944, and has not been rebuilt since.

Apparent average sedimentation rate was estimated using the vertical distribution of ^{210}Pb activity (Appleby and Oldfield, 1978; Miralles et al., 2005; MacKenzie et al., 2011) in the sediment column. Results indicated an annual average sedimentation rate of 0.21 ± 0.05 cm. The 10 cm slice on top of sediment represents 50 years of history and a 1 m-core is equivalent to 500 years. Comparable sedimentation rates were determined for the 4 other studied high-resolution cores (data not shown), distributed in the whole of Toulon bay (closed symbols, Fig. 1), which involved a similar apparent sedimentation rate in the entire studied zone.

High resolution vertical depth profiles of Al, As, Cu, Hg, Pb, and Zn contents are presented in Fig. 4. Sediment characteristics (including MGS, POC, metals contents, normalized EF and Igeo range and median values) are presented in Table 3. Measured concentrations values for Cd, Cr and Ni were under the N1 limit so they were not presented in the present paper.

Results for grain size showed that fine fraction was predominant on the entire core, with a median value of $21.7 \mu\text{m}$ (coarse silts). Total organic carbon (TOC) contents ranged between 3.8% and 6.5%, with a median value of 5.1%. No statistically significant correlation between TOC and grain size fractions or metal contents was detected.

Results for metals (Fig. 4 and Table 3) showed the high contamination level of this point. Metals depth profiles obtained were significantly correlated to each other (Hg vs. Cu/Pb/Zn/As; R^2 0.85, 0.90, 0.98 and 0.66 respectively) indicating a common contamination history. Unlike aluminum content, each trace element profile

presented a maximum at 10 cm-depth showing a co-contamination episode that could be attributed, with the average calculated sedimentation rate, as a consequence of the 2nd World War. Indeed, the scuttling in November 1942 of the French navy fleet (one hundred ships destroyed and sunk, mainly in the small Toulon bay) and the subsequent wreck raising and treatment could be the main explanation of this contamination. The maximum measured values (12.4 , 228 , 377 and $700 \mu\text{g/g}$ for Hg, Cu, Pb, and Zn respectively) exceeded the N2 limits from several order of magnitude (up to 15 times N2 for Hg), indicating a strong negative impact on the environment. Arsenic profile also presented a 10-cm maximum with lower amplitude of contamination. This could be either due to a weaker arsenic use or to a different reactivity in sediment inducing higher remobilization. It should be noted that similar 10-cm depth contaminants peaks (data not shown) were also observed on the 4 other deep cores studied (closed symbols, Fig. 1), proof of the pollutants dispersion following these historical events, and its extension to the whole bay probably due to association of sediment resuspension (by storm, boat traffic, etc.) and transport by deep waters hydrodynamics. Further laboratory experiments of sediment resuspension should be performed, in association to the use of hydrodynamic modeling, to assess this redistribution hypothesis.

Two other maxima were observed on each vertical profile at -40 and -50 cm depths (Fig 4), but not on the profiles obtained for the 4 other studied sites (data not shown). With the calculated sedimentation rate, these pollutions might be dated between 200 and 250 years ago, i.e. before the industrial age. As anthropogenic inputs seemed to be improbable at these depths, the hypothesis of a deep mixing of the contaminated layer (-10 cm) should be considered. The scheduled study of Pb isotopic ratios and organic contaminants such as PCBs will confirm or refute this theory.

Contrary to the others trace metals which showed a decrease of the measured concentrations in the top layer of the core, Cu revealed continuous inputs due to its permanent use in antifouling paints.

Range and median values of normalized enrichment factor and Igeo for Hg, Cu, Pb, Zn and As obtained for the high resolution core are summarized in Table 3. Based on the normalized EF values ob-

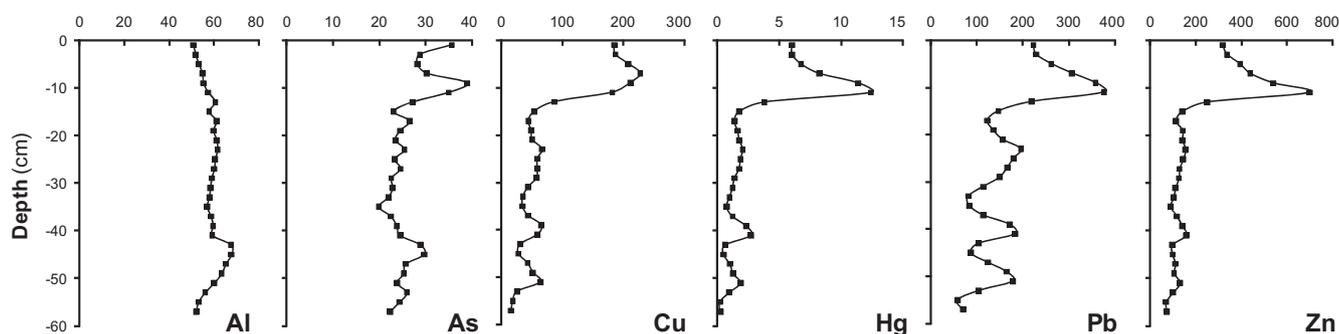


Fig. 4. Depth profiles of Al (mg g^{-1}) and As, Hg, Cu, Pb, Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$) of the high resolution core (2 cm-slices).

Table 3

Characteristics of the deep core (MGS: median grain size expressed in μm ; POC: particulate organic carbon expressed in %; Range and median concentrations expressed in $\mu\text{g/g}$; range and median EF (normalized with Al) and Igeo).

Deep core	MGS	POC	Hg	Cu	Pb	Zn	As
Range ($\mu\text{g/g}$)	12.9–31.2	3.8–6.5	0.2–12.4	15.9–228	58–377	69–700	19.8–38.9
Median ($\mu\text{g/g}$)	21.7	5.1	1.8	54.4	156	31	24.5
Normalized EF (min–max)			5.7–312	1.1–15.6	2.5–15.2	1.5–13.9	1.9–3.9
Median			42.1	3.5	5.9	2.5	2.3
Igeo (min–max)			2.5–8.4	0.6–4.5	1.5–4.2	1.2–4.5	0.7–1.7
Median			5.5	2.4	2.9	2.1	1.0

tained in this deep core, Hg is the heaviest pollutant, followed by lead, copper, zinc and arsenic.

Mercury EF profile showed an extremely high enrichment on almost all the core. The deepest part of the core still presented values corresponding to a significant enrichment at a depth not normally affected by industrial activities. This anomaly could again be explained by the probable deep mixing of the contaminated layer (–10 cm).

EF obtained for copper and zinc indicated a significant enrichment down to the 12–14 cm depth slice, representing 70 years of deposition corresponding to the improvement of industrial and nautical activities. The decrease of enrichment on top of the core (0–4 cm) could show the improvement of environmental practices over the past 20 years. For the remaining part, enrichment gradually decreased with depth (except for the unexplained peaks at –40 and –50 cm) from moderate to low enrichment corresponding to the natural background.

EF values for Pb showed similar behavior to those of Cu and Zn (Table 3). However, even if the highest value was measured for copper enrichment, the average enrichment on the entire core was higher for lead (average EF 6.7). Contributions in Pb seemed to be stronger and older with a moderate enrichment at the bottom of the core meaning that the background level was still not reached.

Results obtained for arsenic showed a constant moderate enrichment all throughout the core. The highest values were found on top of the core down to –10 cm depth corresponding to the last 50 years.

According to the Igeo values Hg is the heaviest pollutant among the measured elements on the high resolution core, followed by Pb, Cu, Zn and As. The obtained results (depth profile, maximal values, etc.) led to the same conclusions as the normalized EF.

4.4. Heavy metal stocks in sediment

Considering the extent of surface sediments contamination and the history of contaminant inputs in the studied zone, it was intended to estimate the contaminants stock. Based on the metals contents in the surface sediment, taking into account the density of wet sediment and the depth of the analyzed slice, the trace element stocks in the 0–5 cm slice were estimated in the surface sediment (S_i , Eq. (3)) of the entire Toulon bay, as follows:

$$S_i = \int_{x,y \min}^{x,y \max} (\Delta x \times \Delta y) \times \Delta Z \times d \times (C_{x,y}^i - C_b^i) \quad (3)$$

where S_i is the trace element stock (in ton) in the 0–5 cm layer, ($\Delta z = 0.05$ m), Δx and Δy are length and width of the mesh grid, d is the density of the wet sediment ($d = 0.64$ t dry sediment for 1 m³ of wet sediment), $C_{x,y}^i$ is the mean trace element concentration in the surface unit obtained from the interpolated dataset, and C_b^i the mean background values.

Same calculation could be performed with results from the 5–10 cm slice, leading to the calculation of contaminant stock, at the scale of the Toulon bay, in the first 10 cm of surface sediments. Considering the shape of contaminant depth profiles recorded on deep core (Fig. 4), it appeared obvious that contamination is not limited to the first 10 cm, so a correct evaluation of contaminant stock must include subjacent layers, at least down to 40 cm. Using the obtained data, an evaluation of the global contaminant stock (i.e. 0–40 cm) can be made by finding a relationship between contaminant level of the top layer, recorded at high spatial resolution for the whole studied zone, and the contaminant depth profile, recorded at high resolution for a restricted number of sampling points. As depicted in the part 4.3. (Fig. 4), the contaminant depth profiles showed strong similarities, implying similar history of contamination. Same findings were obtained when comparing the

data collected from the 4 other studied high resolution cores (data not shown), distributed in the whole of Toulon bay (closed symbols, Fig. 1). Fig. 5 shows the Cu, Hg, Pb and Zn contaminant content in the first 40 cm for the 5 studied high resolution cores vs. the content of the first 10 cm, after normalization to the sediment height. As the correlation obtained was significant ($R^2 = 0.96$), the mathematical equation linking 0–40 cm and 0–10 cm contaminant contents was then used to estimate the global contaminant stock (0–40 cm) at the whole Toulon bay scale from the sum of 0–5 and 5–10 cm ones previously calculated using Eq. (3).

The obtained results for heavy metal stocks in the 0–5 cm sediment layer of Toulon bay (Table 2) ranged from 3 t (Hg) to 162 t (Zn). In comparison to the background stock (0–5 cm), and according to the EF results, Hg presented the heaviest stock enrichment (61 times), then Cu (8.8 times), Zn (5.7 times) and Pb (5.4 times). The distribution of these metal stocks confirmed that the contamination comes from the small bay, with values ranging from 59% of total Hg content to 44% of total Pb content located in the small bay. This data, compared to the surfaces of the small and the large bay, 9.8 against 42.2 km², clearly showed the very high contamination of the small bay. The localization of activities (big urban area; military arsenal; military, commercial and touristic harbors; former shipyard), and the morphology (semi-closed area, low tide and current) explain this important contamination of the small bay. The large part, less affected by anthropogenic activities and opened to the sea was more preserved from pollution.

Results obtained for the 0–40 cm estimated stock ranged from 1209 t (Zn) to 26 t (Hg), the same conclusions than for 0–5 cm stocks could be drawn, which demonstrated again the common origin and history of deposition for these metals.

This data will be useful for the adoption of procedures in a case of a future dredging to maintain harbor functionality. Indeed, removal of contaminated sediments is known to have negative effects on marine ecosystems due to remobilization processes (Bloom and Lasorsa, 1999; Saulnier and Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001; Kim et al., 2006; Tankere-Muller et al., 2007; Hedge et al., 2009; Kalnejais et al., 2010). The knowledge of metal contents and stocks repartition will indicate the necessary precautions

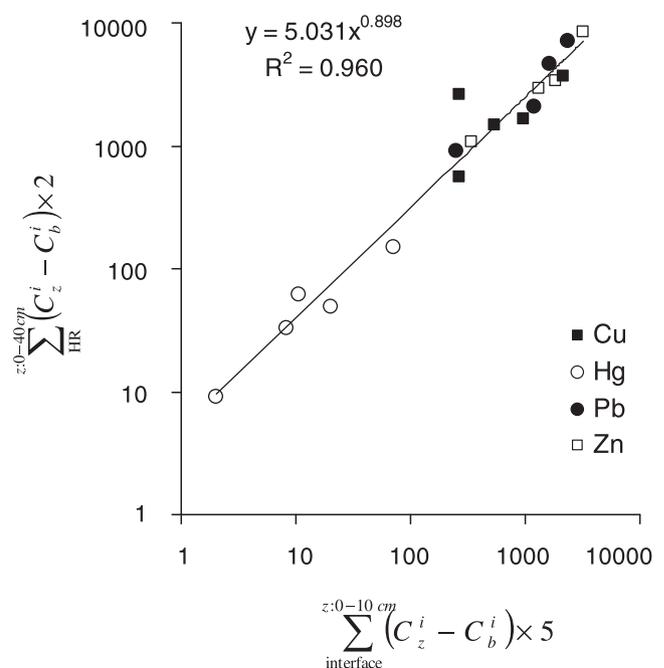


Fig. 5. Relationship between Cu, Hg, Pb and Zn contents in the 0–40 cm vs. contaminant contents in the 0–10 cm for the 5 studied high resolution cores.

for the realization of safe dredging and sediment storage in order to preserve the surrounding environment.

4.5. Statistical analysis: PCA

A principal component analysis was applied to the obtained data-set in order to determine correlations in the behavior of analyzed sampling points (Fig. 6). The PCA procedure allows an easy visualization of the relationships existing amongst the variables in large data sets (Kähkönen et al., 1997; Idris, 2008; Davis et al., 2009; Reid and Spencer, 2009; Passos et al., 2010). PCA treatment was performed using Matlab software. The correlation matrix of the 0–5 cm slice composition is presented in Table 4.

The PCA procedure used the different sample points (55 points) as objects, and the measured metals concentrations (Hg, As, Cu, Zn, Pb, Al, Fe, Na, Si, Ca, V, K) and median grain size values as variables. Two principal components were extracted, together explaining 79.46% of the total variance (PC1: 54.60%; PC2: 24.86%). The variable straight lines, representing the projections of initial axis in the principal plane, provide information on objects compartment.

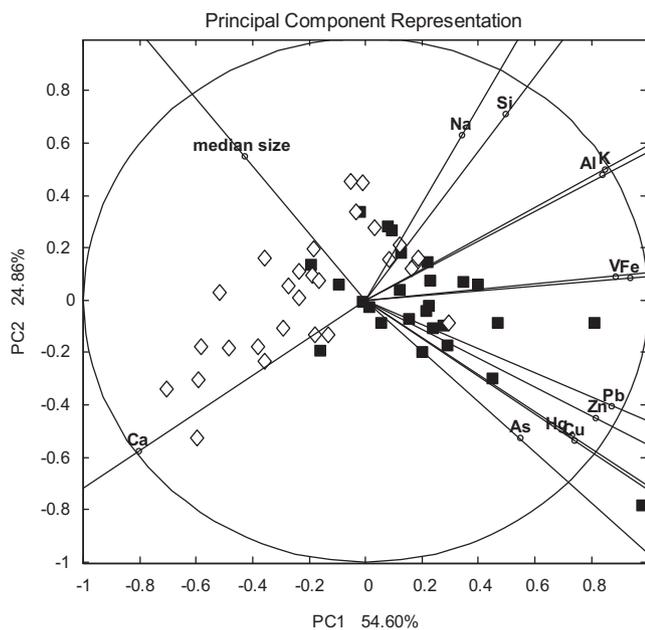


Fig. 6. Principal component analysis representation for Hg, As, Cu, Zn, Pb, Al, Fe, Na, Si, Ca, V, K contents and median grain size of the 0–5 cm sampled sediments of the Toulon bay. The points located in the small bay are represented by a closed square and the points located in the large bay are represented by an open diamond.

From the PCA representation (Fig. 6) an obvious segregation appeared between the points corresponding to the large (open diamonds) and small bay (closed squares). The points located in the large bay (and some unpolluted points of the small) seemed to be linked to the natural composition of sediment. Indeed the negative-correlation between Ca and Al ($R = -0.94$, Table 4) displayed an axis which separated in two parts the PCA representation, explaining the compartment of the Toulon bay sampled points. The large bay points were distributed accordingly to their Ca or Al (and K) natural contents. The negative-correlation between Ca and Al (or K) could be explained by the different natural origins of these elements, Ca mainly of marine origin in contrast to Al (or K) of terrestrial origin (clay components) (Fütterer, 2006). Small bay points are linked to the heavy metals contents, materialized by the evolution of the points cloud to the variable straight lines of these metals. Moreover the good correlations between heavy metals contents (Hg, Cu, Pb, Zn, and As; Table 4), materialized by the close positions of corresponding straight lines, clearly show the multi-contamination of the small bay sediments.

Median grain size representation appeared orthogonal to the Ca–Al straight lines, and in opposition to the heavy metals straight lines, which indicated the absence of relation of this parameter with the others, confirmed by the correlation values (Table 4). Positions of Fe and V in the PCA representation can be explained by the natural origin of these elements (crustal origin), with some points presenting an anthropogenic enrichment (Fe–V use in steel).

4.6. Ecotoxicological assessment of trace metals in the Toulon bay sediment

The determination of total metal concentrations in sediment is the first step to evaluate the contamination of a marine ecosystem. However it does not provide information on the potential toxicity for organisms living in or near this compartment. For this purpose, several sediment quality guidelines (SQGs) have been developed (Burton, 2002) to predict biological effects on benthic organisms. The most commonly used is the one proposed by Long et al. (1995). Using ecotoxicological data from US Coast, these authors have defined two thresholds: the effects-range-low (ERL) and the effects-range-median (ERM), respectively representing the 10th and the 50th percentiles of the effect dataset. ERL corresponds to the concentrations limit for each contaminant from which negative effects on biota could appear, and ERM corresponds to the concentrations limit from which significant adverse effects on biota are expected. ERL and ERM values for each contaminant, and the corresponding surfaces of the Toulon bay between these values and above ERM values were reported in Table 2.

It appeared clearly that mercury was the principal contaminant in terms of toxicity for marine organisms, with 47.7% of the whole

Table 4

Correlation matrix (R) of surface sediment (0–5 cm) element concentrations and median grain size in the Toulon bay.

R	Hg	As	Cu	Zn	Pb	Al	Fe	Na	Si	Ca	V	K	MGS
Hg	1												
As	0.58	1											
Cu	0.94	0.61	1										
Zn	0.85	0.60	0.89	1									
Pb	0.83	0.61	0.88	0.95	1								
Al	0.34	0.17	0.34	0.46	0.54	1							
Fe	0.57	0.49	0.57	0.68	0.77	0.88	1						
Na	0.03	-0.07	0.01	0.03	0.06	0.48	0.23	1					
Si	0.00	-0.11	0.03	0.11	0.14	0.75	0.51	0.46	1				
Ca	-0.29	-0.16	-0.29	-0.39	-0.46	-0.94	-0.79	-0.65	-0.84	1			
V	0.56	0.48	0.52	0.61	0.71	0.78	0.88	0.36	0.39	-0.75	1		
K	0.33	0.18	0.33	0.45	0.54	0.98	0.86	0.56	0.75	-0.96	0.81	1	
MGS	-0.44	-0.48	-0.46	-0.48	-0.57	-0.14	-0.41	0.32	0.13	0.06	-0.35	-0.14	1

surface presenting values higher than ERM (Table 2), followed by Zn (2.85%), Pb (2.45%) and Cu (1.79%). The other studied elements presented no values exceeding ERM. The mercury contamination, according to the EF and Igeo data (see Section 4.2), indicated 88.5% of the surface with values higher than ERL which means that almost all the sediments of the bay could have harmful effects on benthic organisms. In comparison to the ERL concentrations, the Toulon bay sediment presented a potential toxicity risk for As, Ni, Cu, Pb and Zn, with values between 98% and 18.9% of the surface above the ERL limit.

In order to estimate the effects of a multiple pollution, which is often encountered in natural environments affected by human activities, mean-ERM-quotient (m-ERM-Q) were calculated according to Long et al. (1998):

$$m-ERM-Q = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i/ERM_i)}{n} \quad (4)$$

where C_i is the sediment concentration of compound i , ERM_i is the ERM for compound (i) and n is the number of compounds.

From the ecotoxicological dataset obtained for the US Coasts, Long et al. (1998) have defined several classes of toxicity probability for biota: m-ERM-Q < 0.1 has a 9% probability of being toxic (based on amphipod survival test); m-ERM-Q between 0.11% and 0.5 has 21% probability of toxicity; m-ERM-Q between 0.51 and 1.5 has a probability of 49% to be toxic; and m-ERM-Q > 1.50 has 76% probability of toxicity.

Using the concentrations of the eight studied contaminants ($n = 8$; As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) the m-ERM-quotients were calculated and the obtained distribution in Toulon bay is presented in Fig. 7. The m-ERM-Q distribution showed that almost all the north of the small bay presented values higher than 1.5, which meant a 76% probability of toxicity. In the most enclosed parts, the m-ERM-Q reached values as high as 5 (probability of toxicity above 90%, Long et al. (1998)), i.e. indicating an obvious toxic risk. The m-ERM-Q distribution in the entire bay clearly showed the export following the hydrodynamic shifts of the contamination and by consequence the ecotoxicological risk. The sea-wall presence created a channel of deposit confirmed by the m-ERM-Q values. As previously explained, the hotspot in SE of “St. Mandrier” corresponds to a zone of sediment clapping, used in the 1980s for dredged contaminated sediment collected in the north of the small bay. The m-ERM-Q in this zone, between 1 and 2 (49%–76% probability of toxicity), proved the negative impact of dredged contaminated sediments deposit on the ecosystem.

In the south of the small bay, between “La Seyne s-mer” and “St. Mandrier” (Fig. 7), which is a shallow zone with low water regeneration, fish and mussels farms are present. In this area, m-ERM-Q values ranged between 0.2 and 0.5, so indicating sediment with 21% probability of toxicity. The impact of contaminated sediment on the water column due to resuspension and remobilization processes have already been demonstrated (Saulnier and Mucci, 2000; Zoumis et al., 2001; Kim et al., 2006; Tankere-Muller et al., 2007;

Kalnejais et al., 2010). The m-ERM-Q obtained for the sediments of this part of the bay showed the possible adverse effects on benthic organisms, and thus the nearby living animals by remobilization processes.

For the rest of the bay, the m-ERM-quotients decreased with increasing distance from the most contaminated zones, nevertheless almost all the bay indicated values exceeding 0.1, which reveal at least 9% of probability to be toxic for marine organisms.

This first study of sediment toxicity spatial distribution clearly showed the high contamination of the Toulon bay, and the environmental issues arising from the management of this area.

Obviously, study of other pollutants (such as PAH, PCB and TBT.) will be engaged to obtain a complete overview of the contamination state of Toulon bay. Considering the dramatic Hg contamination state of this area, additional studies must be performed to determine its speciation in sediment (methylmercury species particularly). Furthermore, contaminant dynamic in the sediment matrix and at the water/sediment interface must be studied to correctly apprehend the contaminants main pathway to the water column and biota, associated to ecotoxicological studies on various organisms, notably benthic.

5. Conclusion

In this study, for the first time, the metal concentrations in surface sediments (0–5 and 5–10 cm) of Toulon bay were investigated. The data obtained allowed the production of very fine resolution cartography (55 sampling points for 52 km² surface) characterizing recent anthropogenic inputs. Depth contaminant profiles were also examined to apprehend the historical inputs in the bay and to evaluate an average annual sedimentation rate (0.21 ± 0.05 cm per year).

These high resolution maps allowed the calculation of surface-weighted-average (SWA) trace element concentrations and an estimation of the metal stocks (0–5 and 0–40 cm) present in Toulon bay. In order to distinguish anthropogenic pollution from natural content in sediment, enrichment factors (EF) and Igeo index were calculated. A principal component analysis was applied to the obtained data-set to determine correlations in the behavior of analyzed sampling points. The potential risk on benthic organisms has been estimated using sediment quality guidelines values.

The obtained results demonstrated the high sediment contamination of Toulon bay, mainly in the small part where the activities focused. Mercury appeared to be the most problematic contaminant (EF as high as 1500) with levels in order of magnitude of the most polluted zone recorded all over the world in marine environments, and with a large pollution dispersion in the whole bay. The north of the small bay revealed an extreme contamination in Hg, Cu, Pb, and Zn. The distribution of the contamination has shown an export from the small part to the large part governed by hydrodynamics, most probably due to sediment resuspension processes (large boat traffic, storm, dredging, etc.). The historical depth profiles indicated a common contamination history for As, Cu, Hg, Pb and Zn, with the same maximum at a depth probably corresponding to the scuttling of the major part of the French navy fleet during the 2nd World War and subsequent wreck raising and treatment.

In terms of heavy metals stocks, and in comparison to the natural contents, mercury enrichment was the most important, followed by Cu, Zn and Pb respectively. The obtained distribution has revealed that the contamination mainly came from the small bay.

The principal component analysis (PCA) clearly demonstrated the segregation between points located in the small bay (grouped by anthropogenic metal contents) compared to those in the large bay (grouped by natural sediment composition).

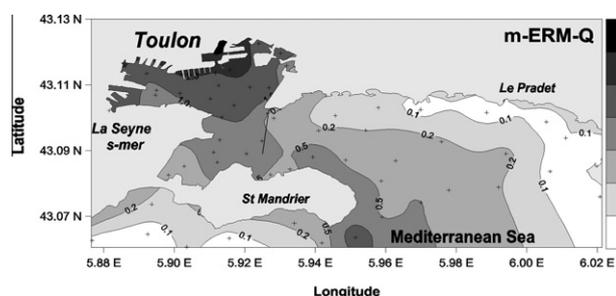


Fig. 7. Spatial distribution of mean-ERM-quotient values for the surface sediment (0–5 cm) of the entire Toulon bay.

For the first time in Toulon bay, the potential toxicity of metal concentrations in sediment was evaluated by comparison with the sediment quality guidelines values (Long et al., 1995). Results revealed that almost all the entire bay is affected with toxicological risks for benthic organisms, with a strong increase of probability in the small part.

This work represents a significant database on the quality of surface sediments of the Toulon bay, as well as information on the metallic levels expected in depth. It will be useful for managers of the marine environment by allowing them to better apprehend the future maintenance required for the correct functioning of the harbor.

Acknowledgments

The authors would like to thank the French Navy for logistical support, D. François, G. Tua, G. Durrieu and B. Oursel for their participation in sampling campaigns, the French Navy scuba-divers, P. Paga and Dr. C. Lepoupon for their help in samples preparation, the LASEM-Cherbourg for participation in total metal measurements. The authors would also like to thank Dr. D. Cossa for assistance in Hg measurements performed at the Ifremer-Méditerranée laboratory, Pr. H.-R. Pfeifer and J.-C. Lavanchy (CAM laboratory, IMG, Lausanne University) for XRF analysis, and K.B. Gibbon-Walsh for english corrections. This collaborative work and E. Tessier Ph.D. were financially supported by the “Région PACA”, “Toulon-Provence-Méditerranée (TPM)”, and “l’Agence de l’Eau Rhône-Méditerranée et Corse” gathered within the CARTOCHIM program.

References

- Anonymous, 2000. Directive of the European Parliament and of the Council (2000/60/EC) Establishing a Framework of Community Action in the Field of Water Policy, 23 October, 2000.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *CATENA* 5, 1–8.
- Appleby P.G., Oldfield F., 1992. Application of ^{210}Pb to sedimentation studies, in: Ivanovich, M., Harmon, R.S. (Eds.), *Uranium-series Disequilibrium: Application to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, second ed., Chap. 21. Clarendon Press, Oxford, pp. 731–778.
- Arbestain, M.C., Rodriguez-Lado M., Bao M., Macias M., 2009. Assessment of Mercury-Polluted Soils Adjacent to an Old Mercury-Fulminate Production Plant. *Applied and Environmental Soil Science*. [10.1155/2009/387419](https://doi.org/10.1155/2009/387419).
- Benner, R., Strom, M., 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar. Chem.* 41, 153–160.
- Bertolotto, R.M., Tortarolo, B., Frignani, M., Bellucci, L.G., Albanese, S., Cuneo, C., Alvarado-Aguilar, D., Picca, M.R., Gollo, E., 2005. Heavy metals in surficial coastal sediments of the Ligurian Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 50, 348–356.
- Bloom, N.S., Lasorsa, B.K., 1999. Changes in mercury speciation and the release of methyl mercury as a result of marine sediment dredging activities. *Sci. Total Environ.* 237–238, 379–385.
- Bothner, M.H., Buchholtz ten Brink, M., Manheim, F.T., 1998. Metal concentrations in surface sediments of Boston harbor—Changes with time. *Mar. Environ. Res.* 45, 127–155.
- Bouisset P. and Calmet D., 1997. Hyper Pure gamma-ray spectrometry applied to low-level environmental sample measurement, in: *International Workshop on the Status of Measurement Techniques for the Identification of Nuclear Signatures*, Geel, pp. 73–81.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell’Atti, A., Di Leo, A., Maci, A., 2006. Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Mar. Chem.* 99, 227–235.
- Burton, J.G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3, 65–76.
- Casado-Martínez, M.C., Buceta, J.L., Belzunce, M.J., DelValls, T.A., 2006. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. *Environ. Int.* 32, 388–396.
- Chen, C.W., Kao, C.M., Chen, C.F., Dong, C.D., 2007. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere* 66, 1431–1440.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*, second ed. Blackwell Science Ltd, Oxford.
- Clark, H.F., Benoit, G., 2009. Current and historic mercury deposition to New Haven Harbor (CT, USA): Implications for industrial coastal environments. *Sci. Total Environ.* 407, 4472–4479.
- Cosma, B., Drago, M., Piccazzo, M., Scarponi, G., Tucci, S., 1979. Heavy metals in Ligurian Sea Sediments: distribution of Cr, Cu, Ni, and Mn in Superficial Sediments. *Mar. Chem.* 8, 125–142.
- Cukrov, N., Franciskovic-Bilinski, S., Hlaca, B., Barisic, D., 2011. A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea. *Croatia. Mar. Pollut. Bull.* 62, 154–167.
- Dafforn, K.A., Lewis, J.A., Johnston, E.L., 2011. Antifouling strategies: history and regulation, ecological impacts and mitigation. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 453–465.
- Davis, H.T., Marjorie, A.C., McDermott, S., Lawson, A.B., 2009. Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environ. Pollut.* 157, 2378–2385.
- Ergin, M., Saydam, C., Bastürk, Ö., Erdem, E., Yörük, R., 1991. Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chem. Geol.* 91, 269–285.
- Fütterer, D.K., 2006. The Solid Phase of Marine Sediments. *Marine Geochemistry*, pp. 1–25.
- Guerra-García, J.M., García-Gómez, J.C., 2005. Assessing pollution levels in sediments of a harbour with two opposing entrances. *Environmental implications. J. Environ. Manage.* 77, 1–11.
- Hedge, L.H., Knott, N.A., Johnston, E.L., 2009. Dredging related metal bioaccumulation in oysters. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 832–840.
- Hilton, J., Davison, W., Ochsenein, U., 1985. A mathematical model for analysis of sediment core data: implications for enrichment factor calculations and trace-metal transport mechanisms. *Chem. Geol.* 48, 281–291.
- Idris, A.M., 2008. Combining multivariate analysis and geochemical approaches for assessing heavy metal level in sediments from Sudanese harbors along the Red Sea coast. *Microchem. J.* 90, 159–163.
- Ji, Y., Feng, Y., Wu, J., Zhu, T., Bai, Z., Duan, C., 2008. Using geoaccumulation index to study source profiles of soil dust in China. *J. Environ. Sci.* 20, 571–578.
- Jones, D.E., Turner, A., 2010. Bioaccessibility and mobilisation of copper and zinc in estuarine sediment contaminated by antifouling paint particles. *Estuar. Coast. Shelf S.* 87, 399–404.
- JORF (Journal Officiel République Française), n°184, 10-08-2000, ministère de l’aménagement du territoire et de l’environnement.
- Kähkönen, M.A., Pansar-Kallio, M., Manninen, P.K.G., 1997. Analysing heavy metal concentrations in the different parts of Elodea canadensis and surface sediment with pca in two boreal lakes in Southern Finland. *Chemosphere* 35, 2645–2656.
- Kalnejais, L.H., Martin, W.R., Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Mar. Chem.* 121, 224–235.
- Kennish, M.J., 2002. Environmental threats and environmental future of estuaries. *Environ. Conserv.* 29, 78–107.
- Kim, E.H., Mason, R.P., Porter, E.T., Soulen, H.L., 2006. The impact of resuspension on sediment mercury dynamics, and methylmercury production and fate: a mesocosm study. *Mar. Chem.* 102, 300–315.
- Larrose, A., Coyne, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Appl. Geochem.* 25, 1912–1923.
- Li, Y.H., Schoonmaker J.E., 2003. *Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments*. Treatise on Geochemistry. D.H. Heinrich and K.T. Karl. Oxford, Pergamon, pp. 1–35.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 81–97.
- Long, E.R., Field, L.J., MacDonald, D.D., 1998. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 714–727.
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2008. *Metals contamination in aquatic environments*. Cambridge, pp. 91–103.
- MacKenzie, A.B., Hardie, S.M.L., Farmer, J.G., Eades, L.J., Pulford, I.D., 2011. Analytical and sampling constraints in ^{210}Pb dating. *Sci. Total Environ.* 409, 1298–1304.
- Marion, C., Dufois, F., Arnaud, M., Vella, C., 2010. In situ record of sedimentary processes near the Rhône River mouth during winter events (Gulf of Lions, Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.* 30, 1095–1107.
- Martin, J., Sanchez-Cabeza, J.A., Eriksson, M., Levy, I., Miquel, J.C., 2009. Recent accumulation of trace metals in sediments at the DYFAMED site (Northwestern Mediterranean Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 59, 146–153.
- McCready, S., Birch, G.F., Long, E.R., 2006. Metallic and organic contaminants in sediments of Sydney Harbour, Australia and vicinity—A chemical dataset for evaluating sediment quality guidelines. *Environ. Int.* 32, 455–465.
- Miralles, J., Radakovitch, O., Aloisi, J.C., 2005. ^{210}Pb sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. *Mar. Geol.* 216, 155–167.
- Miralles, J., Véron, A.J., Radakovitch, O., Deschamps, P., Tremblay, T., Hamelin, B., 2006. Atmospheric lead fallout over the last century recorded in Gulf of Lions sediments (Mediterranean Sea). *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1364–1371.
- Mukherjee, A., Mohan Rao, K.V., Ramesh, U.S., 2009. Predicted concentrations of biocides from antifouling paints in Visakhapatnam Harbour. *J. Environ. Manage.* 90, 51–59.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen Seit 1971 Umschau 79, 778–783.
- Passos, E.A., Alves, J.C., Dos Santos, I.S., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B., Spinola Costa, A., 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem. J.* 96, 50–57.

- Reid, M.K., Spencer, K.L., 2009. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment. *Environ. Pollut.* 157, 2275–2281.
- Reimann, C., de Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107.
- Renzi, M., Perra, G., Guerranti, C., Mariottini, M., Baroni, D., Volterrani, M., Graziosi, M., Specchiulli, A., Focardi, S., 2009. Assessment of environmental pollutants in ten southern Italy harbor sediments. *Toxicol. Ind. Health* 25, 351–363.
- Renzi, M., Tozzi, A., Baroni, D., Focardi, S., 2011. Factors affecting the distribution of trace elements in harbour sediments. *Chem. Ecol.* 27, 235–250.
- Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord. Canada. *Appl. Geochem.* 15, 191–210.
- Schiff, K., Diehl, D., Valkirs, A., 2004. Copper emissions from antifouling paint on recreational vessels. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 371–377.
- Singh, N., Turner, A., 2009. Leaching of copper and zinc from spent antifouling paint particles. *Environ. Pollut.* 157, 371–376.
- Sprovieri, M., Feo, M.L., Prevedello, L., Manta, D.S., Sammartino, S., Tamburrino, S., Marsella, E., 2007. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere* 67, 998–1009.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627.
- Tankere-Muller, S., Zhang, H., Davison, W., Finke, N., Larsen, O., Stahl, H., Glud, R.N., 2007. Fine scale remobilisation of Fe, Mn, Co, Ni, Cu and Cd in contaminated marine sediment. *Mar. Chem.* 106, 192–207.
- Turner, A., 2010. Marine pollution from antifouling paint particles. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 159–171.
- Ujevic, I., Odzak, N., Baric, A., 2000. Trace metal accumulation in different grain size fractions of the sediments from a semi-enclosed bay heavily contaminated by urban and industrial wastewaters. *Water Res.* 34, 3055–3061.
- PA, U.S.E., 2005. Predicting toxicity to Amphipods from Sediment Chemistry. EPA/600/R-04/030. Washington, DC.
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Total Environ.* 266, 195–202.

